



## АННОТАЦИЯ

**Бакалаврскую работу выполнила:** Кубрина С.О.

**Тема работы:** Совершенствование технологии обезвреживания нефтешлама.

**Научный руководитель:** Кравцова М.В.

Бакалаврская работа изложена на 57 листах, включает 11 таблиц, 9 рисунков, список из 49 используемых источников.

**Целью бакалаврской работы** является снижение негативного воздействия на окружающую среду за счет уменьшения уровня опасности нефтешламов при использовании эффективной технологии их обезвреживания.

Объектом темы исследования являются нефтешламы, накопленные в шламовых амбарах предприятия АО «Самаранефтегаз».

Бакалаврская работа состоит из введения, двух разделов, заключения и списка используемых источников. Во введении сформулированы цель и задачи исследования, обоснована актуальность выбранной темы.

В первой части рассмотрен теоретический анализ и литературный обзор в области методов обезвреживания нефтешламов, позволяющие доказать необходимость обезвреживания данного вида отхода. Проводится анализ эффективности существующих методов обезвреживания нефтешлама, выявлены их достоинства и недостатки. Из предложенных методов выбран физико-химический, как наиболее эффективный. Во второй части определен компонентный состав донного нефтешлама, проведен патентный поиск в области технологий по обезвреживанию, подобрана технология обезвреживания и выполнен расчет материального баланса.

Проведен эколого-экономический расчет эффективности предлагаемой технологии по совершенствованию технологии обезвреживания нефтешлама.

В заключении отражены основные выводы о проделанной работе.

## **ABSTRACT**

The title of the graduation work is the «Improving the technology of neutralization of oil sludge».

The aim of the work is to reduce the negative impact on the environment by reducing the level of danger of oil sludge using an effective technology of their disposal.

The object of the graduation work is the oil sludge accumulated in the sludge barns of the enterprise of JSC «Samaraneftegaz».

The graduation work consists of an explanatory note on 57 pages, an introduction, 2 parts, including 9 figures, 11 tables, the list of 49 references including 5 foreign sources and conclusion.

The first part of the project gives details about the need for oil sludge disposal. The analysis of efficiency of existing methods of oil sludge disposal is carried out, their advantages and disadvantages are revealed. We chose physico-chemical method as the most effective.

We also report the results of experiments conducted to explore the component composition of the oil sludge from the enterprise. We then analyze the patent search in the field of neutralization. The appropriate technology for which the material balance is calculated.

The calculation of ecological and economic assessment of the proposed technology for oil sludge disposal is carried out.

The conclusion reflects the main conclusions about the work done.

# СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	5
1 Теоретический анализ в области методов обезвреживания нефтешламов ...	7
1.1 Обоснование необходимости обезвреживания нефтешламов.....	7
1.1.1 Источники образования и классификация нефтешламов .....	7
1.1.2 Физико-химические свойства нефтешламов.....	11
1.1.3 Класс опасности нефтешламов .....	12
1.1.4 Воздействие нефтешламов на окружающую среду.....	13
1.2 Литературный обзор в области методов обезвреживания нефтешламов .	16
1.3 Анализ эффективности использования методов обезвреживания.....	18
2 Совершенствование технологии обезвреживания нефтешлама .....	24
2.1 Экспериментальные исследования качественного состава нефтешлама..	24
2.2 Требования к качеству обезвреженного нефтешлама .....	33
2.3 Анализ технологий по обезвреживанию нефтешламов физико- химическим методом .....	34
2.4 Совершенствование технологии обезвреживания нефтешлама .....	39
2.5 Расчет материального баланса технологического процесса.....	41
2.6 Эколого-экономическая оценка предложенной технологии .....	46
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	51
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	52

## ВВЕДЕНИЕ

Для сохранения и защиты окружающей среды, а также для уменьшения антропогенной нагрузки на нее необходимо внедрять малоотходные, энерго- и ресурсосберегающие технологии, использовать современное оборудование и усовершенствовать уже имеющиеся на сегодняшний день технологии.

На нефтеперерабатывающих предприятиях нефтяные шламы накапливаются в специальных земляных сооружениях – шламовых амбарах, что негативно влияет на объекты природной среды и сказывается на условиях проживания населения.

На предприятии АО «Самаранефтегаз» насчитывается 36 объектов размещения отходов (шламовых амбаров), которые построены до 2004 года.

При длительном хранении в шламовых амбарах устойчивость таких систем сильно возрастает. Происходит это из-за «старения» эмульсий, бронирующие оболочки на каплях воды уплотняются и упрочняются во времени, испарения легких фракций, осмоления нефтепродуктов, увеличения механических примесей за счет атмосферной пыли. Вследствие этого сложнее подобрать технологию для обезвреживания нефтешлама.

**Актуальность выбранной темы исследования** обусловлена следующими причинами:

1. На многих предприятиях нефтяной промышленности проблема ликвидации нефтешламов до сих пор не решена и данный вид отхода постоянно накапливается. В связи с длительным хранением меняется качественный состав, что еще больше усугубляет решение проблемы.

Переполненные шламовые амбары наносят огромный ущерб почвенному покрову, поверхностным и грунтовыми водам.

2. Нормативно-правовая база на сегодняшний день предъявляет особые требования к размещению, переработке и утилизации нефтесодержащих отходов и ликвидации шламонакопителей.

3. В связи с большими объемами накопления нефтешлама третьего класса опасности существует острая необходимость уменьшения массы данного вида отхода с целью снижения негативного воздействия на здоровье человека и природную среду.

**Проблема темы исследования:** положительная динамика накопления нефтешламов в шламовых амбарах и отсутствие эффективного метода обезвреживания непосредственно на месте размещения данного отхода.

**Целью бакалаврской работы** является снижение негативного воздействия на окружающую среду за счет уменьшения уровня опасности нефтешламов при использовании эффективной технологии их обезвреживания.

**Для достижения поставленной цели, следует выполнить следующие задачи:**

1. Провести анализ проблемы накопления нефтешламов и определить компонентный состав и физико-химические свойства нефтяного шлама на примере АО «Самаранефтегаз».

2. Провести оценку эффективности существующих методов обезвреживания нефтешламов.

3. Предложить эффективный метод обезвреживания нефтесодержащих отходов на месте их размещения.

**Объект темы исследования:** нефтесодержащие отходы, размещенные в шламовых амбарах на предприятии АО «Самаранефтегаз».

# **1 Теоретический анализ в области методов обезвреживания нефтешламов**

## **1.1 Обоснование необходимости обезвреживания нефтешламов**

«Вопросы эффективного обезвреживания нефтешламов и ликвидации амбаров-накопителей нефтеперерабатывающих и нефтедобывающих предприятий выступают на первый план в условиях все более жестких правил лицензирования, предъявляемых разрешительными органами. В настоящее время на предприятиях нефтяной промышленности накоплено несколько десятков миллионов тонн нефтешламов, которые образуются при очистке сточных вод, в системе оборотного водоснабжения, бурения, подготовки нефти, во время ремонта оборудования, при чистке резервуаров»[1].

«Нефтешлам – это сложные физико-химические смеси, состоящие из нефтепродуктов, механических примесей (глины, песка, окислов металлов) и воды»[2].

Проблема обезвреживания амбарных нефтешламов до сих пор полностью не решена. Особенности их состава и свойств, которые постоянно изменяются под воздействием атмосферы и различных процессов, высокая устойчивость являются предпосылками этой проблемы.

### **1.1.1 Источники образования и классификация нефтешламов**

«Согласно официальным исследованиям, «запасы» нефтешлама составляют: в России – 100 млн. тонн, в Азербайджане – 25 млн.тонн, в Казахстане – 40 млн.тонн, в Украине – около 5 млн. тонн. По результатам исследований на нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ) России и СНГ ежегодно образуется 400-500 тыс. тонн нефтешлама, и суммарный объем образованных нефтешламов составляет 7,6 млн.тонн. При переработке на НПЗ тысячи тонн нефти образуется от 1-ой до 5-ти тонн нефтешлама»[3].

Источники образования нефтешлама приведены на рисунке 1.



Рисунок 1 – Источники образования нефтешлама

В зависимости от источника образования нефтешлама существует определенная их классификация на грунтовые, придонные и резервуарного типа [4]. В результате пролива на грунт нефтепродуктов при аварийных ситуациях или в процессе производства образуются грунтовые нефтешламы.

При взаимодействии нефтепродуктов с металлом резервуара, водой, воздухом образуются резервуарные нефтешламы. В специальных накопителях (шламовых амбарах) складируются нефтешламы, нефтезагрязненный грунт, песок. В совокупности данные виды отходов являются амбарными нефтешламами. Складирование данных отходов приводит к негативному воздействию на окружающую природную среду и потерям нефти. «В шламонакопителях происходят естественные процессы – накопление атмосферных осадков, развитие микроорганизмов, протекание окислительных и других процессов, то есть идет самовосстановление, однако в связи с наличием большого количества солей и нефтепродуктов при общем



недостатке кислорода процесс самовосстановления протекает десятки лет» [5]. В работе [4] при исследовании в районе амбаров-накопителей было выявлено «наличие фильтрации из амбаров через подстилающее дно из суглинков со скоростью около 0,05 м/сут». В период с 1975 по 1995 годы увеличилась минерализация в подземных водах в 3-50 раз, а также количество нефтепродуктов в 6-12 раз. Выброс углеводородов, находящихся в составе нефтешламов, составляет 120 т/год с концентрацией 0,1-27 мг/м<sup>3</sup>.

С течением времени происходит «старение» эмульсий за счет испарения легких фракций, окисления и осмоления нефти, перехода асфальтенов и смол в другое качество, попадания дополнительных механических примесей неорганического происхождения. Устойчивость к разрушению таких сложных многокомпонентных дисперсных систем многократно возрастает, а обработка и утилизация их представляет одну из труднейших задач. В соответствии с правовыми нормами, классификация нефтешламов представлена в таблице 1.

Таблица 1– Классификация нефтешламов

Состав, %	Нефтешламы						
	замазочный грунт	донный шлам	продукты зачистки резервуаров	водо-нефтяная эмульсия	ловушечная нефть	буровой шлам	амбарный шлам
Механические примеси	50-90	15-50	5-10	1,5-15	0,05-0,5	11-25	0,5-1,5
Нефть, нефтепродукты	До 10	10-30	50-70	30-80	70-90	7-14	90-95
Асфальтены	-	6,5	42	5-10	4-15	-	9,5
Смолы	-	18	20	10-20	10-45	-	-
Парафины	-	2,5	5,6	3-9	2-10	-	3
Воды	До 20	До 60	25-40	До 70	До 15	75-90	1,5-5

Классификация нефтешламов по агрегатному состоянию представлена на рисунке 2.

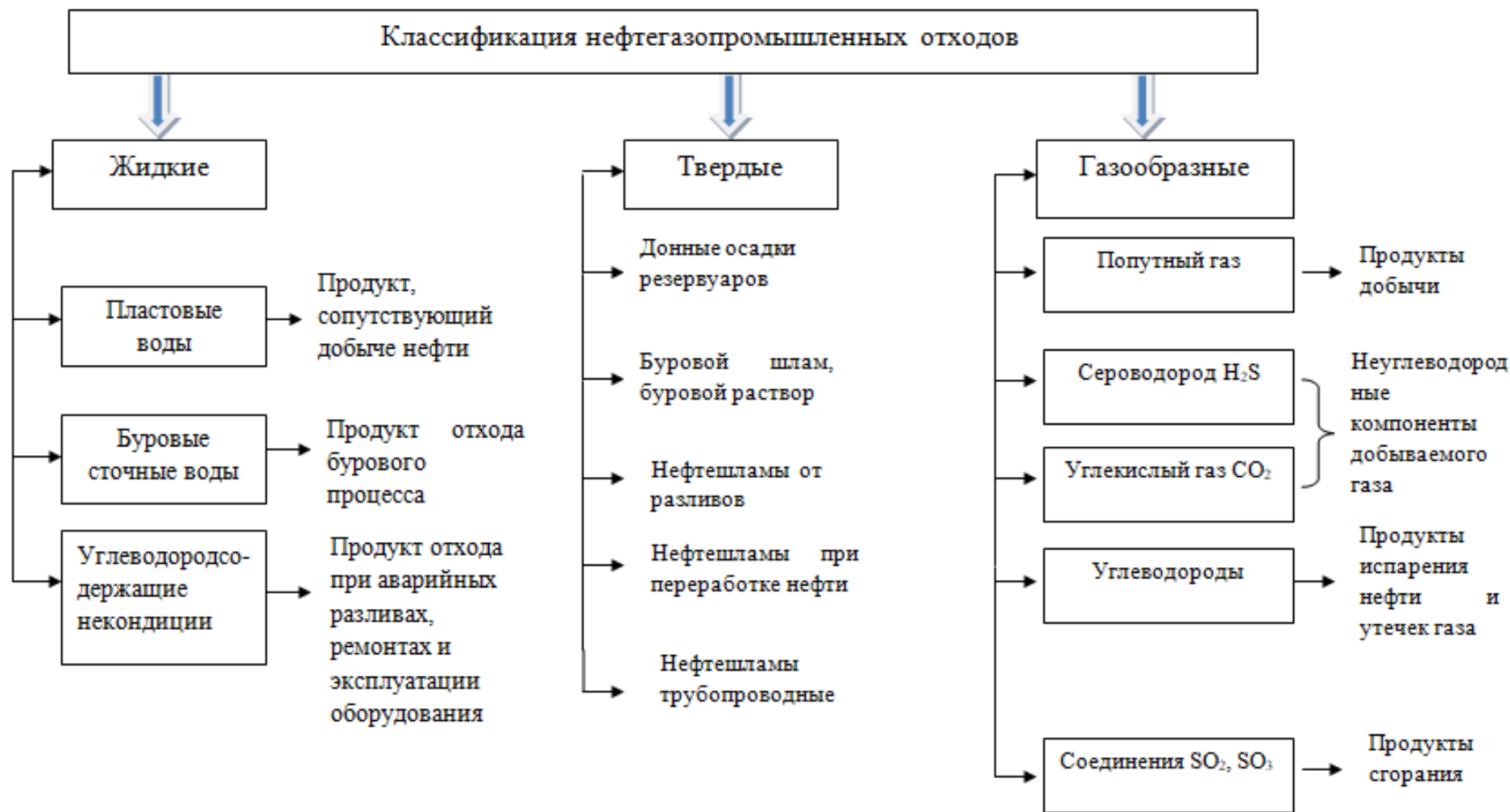


Рисунок 2 – Классификация по агрегатному состоянию

### 1.1.2 Физико-химические свойства нефтешламов

Нефтешламы по своей характерной особенности отличаются друг от друга по физико-химическим показателям. В природе невозможно встретить совершенно одинаковых по компонентному составу нефтешламов и по физическим свойствам. Это прежде всего зависит от процесса, в результате которого данный отход образовался. Содержание воды, механических примесей и нефтепродуктов в нефтешламах имеют крайне широкий диапазон соотношений и физические свойства так же далеки от постоянства.

Плотность может быть как  $830 \text{ кг/м}^3$ , так и  $1700 \text{ кг/м}^3$ , а температура застывания колеблется от  $-3$  до  $+50$  градусов по Цельсию. Столь большой диапазон физико-химических свойств нефтешламов получается из-за абсолютно разных сред их появления. Основные физико-химические свойства по статистическим данным приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Физико-химические свойства нефтешламов [6]

Характеристика	Единица измерения	Показатели исходного продукта	
		жидкий нефтешлам	твердый нефтешлам
Тип нефтешлама	-	жидкий нефтешлам	твердый нефтешлам
Содержание воды	%	50-60	25
Содержание углеводородов	%	5-90	45
Размер твердых частиц	мм	5	150
Температура застывания	°С	+10	+3
Вязкость нефтешлама	сСт	1000	-
Температура вспышки в закрытом виде	°С	не ниже 45	не ниже 45

Компонентный состав нефтешламов может быть представлен различными соединениями, которые могут быть преобразованы в другие соединения за счет реакций полимеризации, конденсации, изомеризации.

Данные реакции протекают в процессе длительного хранения и под действием природных сил.

### 1.1.3 Класс опасности нефтешламов

«Нефтяные шламы исследуют для установления их класса опасности по основным загрязнителям и показателям токсичности. Углубленное исследование химического состава, структуры и свойств компонентов углеводородной части нефтешлама позволяет оценить токсические свойства в целом и его компонентов, предусмотреть все стадии переработки и выделения из него отдельных фракций, их утилизации»[7].

Нефтешламы исторического наследия – это отход, относящийся к третьему классу опасности и имеющий код по федеральному классификационному каталогу отходов (ФККО) 40639001313 «Смеси нефтепродуктов, собранные при зачистке средств хранения и транспортирования нефти и нефтепродуктов». Основные виды отходов, размещенных в шламовых амбарах, представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Основные виды отходов

Наименование	Код по ФККО	Состав
1 Всплывшие нефтепродукты из нефтеловушек и аналогичных сооружений	40635001313	Грунт – 36,59 %, Нефтепродукты – 75-80 %, Вода – 20-25 %
2 Шлам очистки емкостей и трубопроводов от нефти и нефтепродуктов	91120002393	Нефтепродукты – 63,12 %, Влага – 8,29 %, Песок – 28,59 %
3 Грунт, загрязненный нефтью или нефтепродуктами (содержание нефти и нефтепродуктов 15 % и более)	93110001393	Песок – 35-45 %, Грунт – 35-45 %, Нефтепродукты – до 30 %

Из таблицы видно, что нефтешламы относятся к 3 классу опасности, к умеренно опасным отходам. Отнесение нефтешлама к третьему классу опасности подтвердили экспериментальным путем с помощью биотестирования. Результаты биотестирования приведены во второй части работы. Данный вид отхода наносит значительный вред окружающей среде, в результате которого экологическая система восстановится не менее чем через 10 лет. Таким образом, нефтяные шламы необходимо обезвреживать, подбирая соответствующую технологию.

#### 1.1.4 Воздействие нефтешламов на окружающую среду

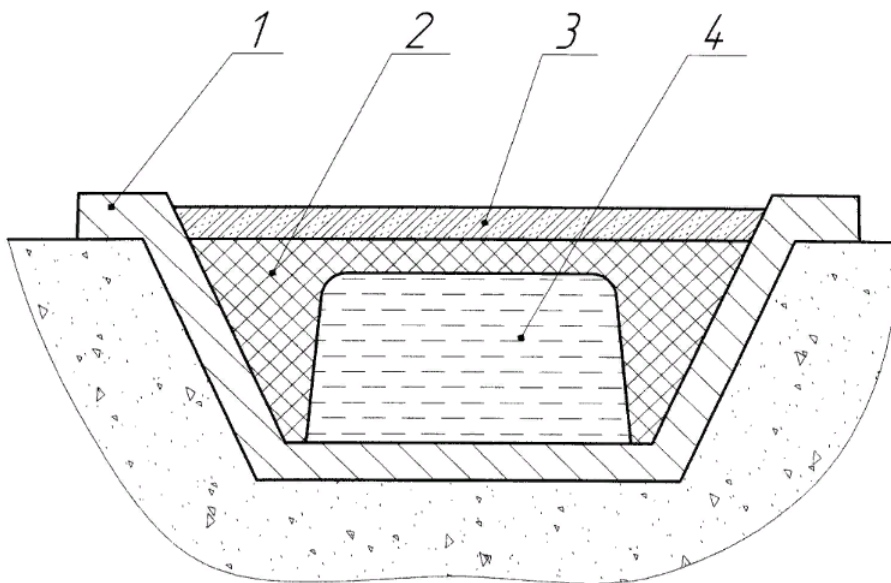
Одно из первых мест по уровню отрицательного воздействия на окружающую среду занимает нефтяная промышленность. Интенсивную техногенную нагрузку, приводящую к нарушению равновесия в экосистемах, испытывают все компоненты биосферы в районах нефтедобычи.

Шламовые амбары являются постоянным действующим источником загрязнения объектов окружающей среды, так как значительная их часть своевременно не ликвидируется. Для минимизации вредного воздействия на окружающую среду шламовые амбары должны соответствовать требованиям, которые содержатся в следующих руководящих документах:

- 1) РД 39-133-94. Инструкция по охране окружающей среды при строительстве скважин на нефть и газ на суше[8].
- 2) РД 51-1-96. Инструкция по охране окружающей среды при строительстве скважин на суше на месторождениях углеводородов поликомпонентного состава, в том числе сероводородсодержащих[9].
- 3) ВРД 39-1.13-057-2002. Регламент организации работ по охране окружающей среды при строительстве скважин[10].

При реконструкции шламового амбара должна производиться отсыпка кустовой площадки без предварительного снятия торфяного слоя, который играет роль дополнительной гидроизоляции. Откосы стенок амбаров должны

выполняться под углом 45°. В соответствии с п.4.10 РД 39-133-94 по периметру амбара необходимо создание обваловки из минерального грунта высотой не менее 0,5 м, а по внешнему периметру амбара предусматривается устройство противофильтрационной канавы с укладкой в нее гидроизоляции из полиэтиленовой пленки. Поперечное сечение шламового амбара представлено на рисунке 3.



1 – гидроизолированный слой; 2 – смесь шлама с цементом, песком и водой;  
3 – гумусный слой различного происхождения; 4 – нефтяной шлам

Рисунок 3 – Поперечное сечение шламового амбара

В результате хранения нефтешламов в амбарах происходит загрязнение почвы и воздуха углеводородами, поверхностных и грунтовых вод – солеными растворами. При длительном хранении отходов в этих объектах представляет потенциальную экологическую опасность, потому что при разрушении обваловки, при переполнении амбаров талыми и ливневыми водами, при эрозионных процессах дна и стенок происходит загрязнение природной среды нефтешламами.

Последствия от удлинения срока нахождения отходов в нерекультивированных шламовых амбарах:

- смена растительного покрова, снижение или полная его ликвидация;
- накопление в растениях токсичных углеводов;
- физическое нарушение почвенно-растительного покрова, природных ландшафтов зоны аэрации;
- нарушение температурного режима морозно-мерзлотных почв (ММП);
- деградация верхних горизонтов ММП;
- нарушение биоты в районе строительства скважин и изменение условий жизни вплоть до исчезновения отдельных видов животных и растений.

Одним из факторов, влияющих на загрязнение территории нефтедобычи, является аэроперенос вредных веществ. С поверхности амбаров испаряются легкие фракции нефти и нефтепродуктов, а также химические вещества, образующиеся при смешении различных химических реагентов. В атмосферу также поступают углеводороды, сажа, оксиды углерода, азота, серы и т.д.

Негативное воздействие на почву и земельные ресурсы может быть оказано при эксплуатации шламового амбара, в случае нарушения противодиффузионного экрана, что может являться причиной фильтрации жидкой фракции на прилегающую территорию и распространение ее с грунтовыми водами или поверхностным стоком. Также почва загрязняется в основном за счет слива из амбаров (во избежание перелива через обваловку) избытка минерализованной воды с большой концентрацией хлоридов и сульфатов, что небезопасно и для верхних пресноводных горизонтов.

Амбары, содержащие нефтешламы, являются причинами гибели перелетных птиц и местных животных, попадающих в них. Кроме того, они занимают значительные площади, выведенные из сельскохозяйственного оборота.

Таким образом, нефтешламы оказывают негативное воздействие на окружающую природную среду, поэтому необходимо строго контролировать содержание нефтепродуктов в природе. При размещении нефтеотходов в шламовых амбарах необходимо разрабатывать технологии по их обезвреживанию, что позволит снизить вредное воздействие на окружающую среду.

## **1.2 Литературный обзор в области методов обезвреживания нефтешламов**

О проблеме накопления нефтесодержащих отходов и методов их обезвреживания опубликовано достаточно большое количество научных монографий, авторефератов диссертаций, аналитических докладов, научных статей и нормативных документов.

Вопросы обезвреживания нефтешламов и созданием на их основе продуктов с полезными свойствами связаны с именами разных ученых.

В работе Кононенко Е.А., Косулиной Т.П. [11] на основании исследования с учетом выявленных нефтепродуктов и тяжелых металлов в образцах нефтяного шлама расчетным методом установлен 3 класс опасности отходов. Разработан способ снижения класса опасности нефтяного шлама с помощью композиции, включающей оксид кальция и модификатор кремнеземсодержащий нефтесорбент. С помощью данной композиции получен продукт утилизации 4 класса опасности.

Мазлова Е.А. и Мещеряков С.В. в своем докладе «Проблемы утилизации нефтешламов и способы их переработки» приводят новейшие исследования компонентного состава шламов, их токсических свойств, а также методы переработки и утилизации. Особое внимание уделено переработке амбарных нефтешламов, так как это «связано с высокой устойчивостью амбарных эмульсий, особенностями их состава и свойств, постоянно изменяющихся под воздействием атмосферы и различных процессов, протекающих в них»[12].



По источнику [13] повествуется, что «предприятия, связанные с нефтегазодобычей и переработкой нефтегазового сырья вынуждены накапливать и хранить на своей территории нефтешламы из-за недостаточного количества полигонов промышленных отходов, их принимающих или из-за отсутствия установок по переработке нефтесодержащих отходов, соответственно, оплачивая их хранение».

«Накопление нефтеотходов на производственных территориях может привести к интенсивному загрязнению почвы, воздуха и грунтовых вод.

Нередко нефтесодержащие отходы уничтожаются на промышленных площадках путем сжигания, что является нарушением природоохранного законодательства»[13].

Боковикова Т.Н., Шпербер Е.Р. в своей совместной работе «Экологические проблемы влияния нефтешламов на окружающую среду»[14] проводят анализ отхода, который позволяет отнести их к третьему классу опасности и, следовательно, могут использоваться в качестве вторичного сырья. Анализ научно-технической литературы, а также исследование состава донных отложений нефтяных резервуаров позволяют предложить их в качестве топочного материала.

В работе Губайдуллина М.Г., Петровой А.Н разработана новая технология обезвреживания и снижения класса опасности нефтесодержащих отходов для нефтехранилищ и нефтебаз распределительного типа. Установили, что «применение способа термоокисления нефтезагрязненных остатков в шламовых накопителях позволит снизить класс опасности отходов, а также обеспечить их захоронение на территории предприятия» [15].

Johnson O.A (Джонсон О.А.), Affam A. (Аффам А.), Badrul I. (Бадрул И.) в своих работах [16] подчеркивают, что в нефтяной промышленности нельзя избежать образования нефтесодержащих отходов и это глобальная проблема, вследствие которой страдает окружающая среда. Были разработаны подходы для эффективного обезвреживания нефтешлама, такие

как: пиролиз, ультразвуковая обработка, сжигание, экстракция растворителем, фотокатализ, химическая обработка и биоразложение. Рассмотрены сравнения между различными методами обезвреживания, например, ультразвуковая обработка и экстракция являются дорогостоящими, а сжигание связано с загрязнением воздуха. Авторы акцентируют внимание на том, что наиболее перспективным методом является извлечение нефтепродуктов из нефтешлама, что позволит снизить класс опасности, а продукт использовать как вторичный ресурс.

Ju Zhang (Джу Чжан), Jianbing Li (Цзяньбин Ли), Xuan Hu (Сюань Ху) в своей работе [17] исследуют три различных подхода к извлечению нефтепродуктов из нефтешлама, включая только ультразвуковую обработку, только замораживание/оттаивание и комбинированную обработку ультразвуком и замораживание/оттаивание. Результаты показали, что комбинированный процесс может обеспечить удовлетворительные характеристики, учитывая степень извлечения нефтепродуктов и общую концентрацию нефтяных углеводородов.

Проблема накопления нефтешламов и способы их утилизации также затрагивали в своих работах Хесина А.Я., Минигазимов Н.С., Ягафарова Г.Г., Сахабутдинов., Мурзакова А.Р., Сутурина Е.О., Сухонослова А.Н.

Таким образом, приведенный анализ источников позволяет сделать вывод, что нефтяные шламы являются достаточно опасным видом отхода, наносящий значительный вред окружающей среде и населению. Но наука не стоит на месте и данная проблема решается. С каждым годом появляются новые технологии, позволяющие обезвреживать нефтешламы, а также усовершенствуются существующие для того, чтобы было выгодно эффективно и экономически для предприятия.

### **1.3 Анализ эффективности использования методов обезвреживания**

Согласно Федеральному закону № 89 «Об отходах производства и потребления» «обезвреживание отходов – это уменьшение массы отходов,

изменение их состава, физических и химических свойств в целях снижения негативного воздействия отходов на здоровье человека и окружающую среду»[18].

Выбор метода обезвреживания в основном зависит от количества содержащихся в шламе нефтепродуктов. Все методы обезвреживания нефтешламов можно разделить на неdestructивные и destructивные.

Неdestructивные методы включают в себя:

- контролируемая открытая выгрузка;
- захоронение, требующее тщательного обезвоживания;
- применение маслянистых шламов в сельском хозяйстве на заброшенных землях, причем время от времени необходимы затраты на аэробную обработку;
- внесение шлама в качестве органического удобрения, допустимого при выращивании некоторых культур.

Destructивные методы включают:

- сжигание на месте или вместе с бытовыми отходами, что требует обезвоживания;
- включение в цемент при его производстве влажным путем;
- аэробная обработка, применяемая только в отношении излишков биологического ила в больших количествах.

В последнее время известно о применении следующих методов (и их комбинаций) обезвреживания нефтяных шламов:

- сжигание нефтешламов в виде водных эмульсий и утилизация выделяющегося тепла и газов;
- обезвоживание или сушка нефтяных шламов с возвратом нефтепродуктов в производство, а сточных вод в оборотную циркуляцию с последующим захоронением твердых остатков;
- отверждение нефтешламов специальными консолидирующими составами с последующим использованием их в других отраслях народного хозяйства, либо захоронением на специальных полигонах;

- переработка на газ и парогаз, а также в нефтепродукты;
- использование нефтяных шламов как сырья;
- физико-химическое разделение нефтешлама (растворители, деэмульгаторы, ПАВ и др.).

Исходя из определения обезвреживания нефтешлама, необходимо подбирать такую технологию, с помощью которой уменьшалась масса отхода, изменялся состав и физико-химические свойства.

На сегодняшний день выделяют несколько методов обезвреживания нефтяных шламов:

- «химические методы обезвреживания (затвердение путем диспергирования с гидрофобными реагентами на основе негашеной извести или других материалов);
- методы биологической переработки (биоразложение путем внесения нефтесодержащих отходов в пахотный слой земли; биоразложение с применением специальных штаммов бактерий, биогенных добавок и подачи воздуха);
- термические методы переработки (сжигание в открытых амбарах; сжигание в печах различного типа и конструкций; обезвоживание или сушка нефтяных шламов с возвратом нефтепродуктов в производство, а сточных вод в оборотную циркуляцию и последующим захоронением твердых остатков; пиролиз; газификация);
- физические методы переработки (гравитационное отстаивание; разделение в центробежном поле; фильтрование; экстракция);
- физико-химические методы переработки (разделение нефтяного шлама с применением специально подобранных ПАВ, деэмульгаторов, смачивателей, растворители и др. на составляющие фазы с последующим использованием)»[19];

Сравнительный анализ эффективности методов обезвреживания представлен в таблице 4.

Таблица 4 – Сравнительный анализ эффективности методов обезвреживания

Метод Параметр	Физический	Физико-химический	Химический	Биологический	Термический
1	2	3	4	5	6
Принцип метода	Перемешивание, физическое разделение	Обработка реагентами (растворители, деэмульгаторы, ПАВ) с разделением на составляющие фазы	Добавление к нейтрализуемой массе химических реагентов (негашеная известь, сульфат натрия, оксиды железа, органический углерод)	Разложение нефтепродуктов микроорганизмами	Обезвреживание нефтешлама при высоких температурах
Вид перерабатываемого нефтешлама	Амбарные, эмульсионные и донные нефтешламы	Грунт, амбарные нефтешламы	Грунт жидкие и твердые нефтесодержащие отходы	Нефтяные загрязнения в почве и воде	Жидкие НСО, донные, пастообразные нефтешламы, твердые нефтеотходы, иловые осадки, грунт
Эффективность обезвреживания	90-95 %	99,8 %	99,5-99,8 %	98 %	90-98 %
Технологические требования к обеспечению протекания процесса	Желательно отсутствие в составе нефтешламов плотных и нелетучих асфальтенов	Применение специальных ПАВ, специального дозирующего оборудования, перемешивающих устройств	Необходимость использования негашеной извести высокого качества, специального оборудования	Требуется значительная подготовка земельных участков и специального оборудования, реализуется в теплое время года	Необходимость обеспечения высоких температур

Продолжение таблицы 4

1	2	3	4	5	6
Образующийся отход	Эмульгированная нефть, содержащая воду и твердые остатки	Неутилизируемые твердые отходы	Порошковый гидрофобный порошок	—	Зола Кокс Газы
Достоинства	Высокая степень надежности метода, не требует больших капитальных и эксплуатационных затрат	Возможность интенсификации процессов при сравнительно небольших добавках вводимых веществ	Высокая эффективность процесса переработки нефтесодержащих отходов в порошкообразный гидрофобный материал, который может быть использован в дорожном строительстве	Возможность использования имеющейся сельскохозяйственной техники, возможность интенсификации процесса, сравнительно незначительные капитальные и энергетические затраты	Возможность комбинирования с другими природоохранными процессами, возможность использования продуктов разложения, не требует больших затрат
Недостатки	Большие объемы образуемых остатков	Высокая стоимость реагентов, требует применения специального дозирующего оборудования, перемешивающих устройств, образуются не утилизируемые твердые отходы	Нужна значительная подготовка к методу	Значительная подготовка участков земли и специальное оборудование, длительность процесса, ограниченность применения теплым временем года, опасность загрязнения почвы вредными соединениями	Наличие больших затрат по очистке и нейтрализации дымовых газов, высокие материальные и энергетические затраты

Из всех перечисленных методов обезвреживания нефтешламов наиболее целесообразным является физико-химический метод. По сравнению с другими методами, эффективность этого метода является наиболее высокой. Физико-химический метод позволяет разделить нефтешлам на составляющие фракции, которые в дальнейшем могут быть использованы в производстве. Например, нефтепродукты, извлеченные из нефтешлама, применяются в качестве топлива для работы оборудования технологии и могут использоваться как котельное топливо. Извлеченные механические примеси могут быть составляющим компонентом в дорожном строительстве, при производстве строительных материалов, а вода используется в хозяйственных нуждах.

## 2 Совершенствование технологии обезвреживания нефтешлама

### 2.1 Экспериментальные исследования качественного состава нефтешлама

Объектом темы исследования являются нефтесодержащие отходы, размещенные в шламовых амбарах в АО «Самаранефтегаз». Определяли компонентный состав донного нефтешлама.

#### *Определение влажности*

Навеску массой 100,41 г поместили в заранее высушенный и пронумерованный бюкс, который плотно закрыли крышкой. Пробу нефтешлама выпарили на водяной бане. В сушильный шкаф, заранее нагретый до 105 °С, поставили пробу и высушивали в течение 5 часов. Через 30 минут охлаждали до комнатной температуры в эксикаторе и взвешивали.

Выпаривали до тех пор, пока масса между двумя последовательными взвешиваниями не превышала 0,02 г.

Влажность определяем по формуле 1 [20]:

$$W = \frac{(m_1 - m_2)}{m_1} \cdot 100 \%, \quad (1)$$

где  $m_1$  – масса влажной пробы, (разность масс бюкса с влажным осадком и пустого бюкса, г);

$m_2$  – масса пробы, высушенной при 105°С, (разность масс бюкса с высушенной пробой и бюкса стаканчика, г.)

$$W = \frac{(100,41 - 86,74)}{100,41} \cdot 100\% = 13,61\%$$

#### *Определение механических примесей*

Процентное содержание механических примесей определяли по ГОСТ 6370 – 83 [21].

«Данный стандарт распространяется на нефть, жидкие нефтепродукты и присадки и устанавливает метод определения механических примесей.



Сущность метода заключается в фильтровании испытуемых продуктов с предварительным растворением медленно фильтрующихся продуктов в бензине или толуоле, промывании осадка на фильтре растворителем с последующим высушиванием и взвешиванием»[21].

Пробу нефтешлама массой 50,42 г, тщательно перемешали ручным встряхиванием в течение 5 мин в емкости, заполненной на 60 % ее вместимости, предварительно нагрели до 40-60 °С. Пропускали через бумажный фильтр, промывая подогретым растворителем (толуолом), взятым в объеме 250 мл. Фильтр высушивали в сушильном шкафу при температуре (105±2) °С в течение 45 минут. Стаканчик с фильтром охлаждали в эксикаторе в течение 30 мин и взвешивали с погрешностью не более 0,002 г.

Повторные высушивания фильтра проводили в течение 30 минут.

Содержание механических примесей вычислили по формуле 2 [21]:

$$X = \frac{m_1 - m_2}{m_3} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где « $m_1$  – масса стаканчика для взвешивания с бумажным фильтром и механическими примесями, г;

$m_2$  – масса стаканчика для взвешивания с чистым подготовленным бумажным фильтром, г;

$m_3$  – масса пробы, г.»[21].

$$X = \frac{73,29 - 50,23}{50,42} \cdot 100\% = 45,75\%$$

#### *Определение массовой доли нефтепродуктов*

Данное определение основано на их экстрагировании из образца воздушно-сухой пробы с помощью хлороформа. Методом колоночной хроматографии отделяли от полярных соединений после замены растворителя на гексан и количественном определении гравиметрическим методом.

Параллельно взяли две навески массой 5,05 г. и 5 г. и поместили их в колбы объемом 150 см<sup>3</sup>, залили хлороформом. Три раза провели

экстрагирование путем добавления 10 см<sup>3</sup> хлороформа до получения экстракта без цвета. Время проведения каждой экстракции 5-10 минут. Остаток в колбе промыли 5 см<sup>3</sup> хлороформа, а хлороформный экстракт выпаривали. Отгонку прекратили, когда в колбе осталось 10-15 см<sup>3</sup> жидкости. «Колбу дважды промыли хлороформом по 5-10 см<sup>3</sup>. Получившиеся две порции слили в тот же стаканчик, поместив его в вытяжной шкаф для испарения. Осадок, оставшийся после испарения, растворили гексаном, взятым в объеме равным 5-10 см<sup>3</sup>. Для избавления от полярных соединений, полученный раствор пропустили через хроматографическую колонку. Следили, чтобы слой раствора над оксидом алюминия был равным 1-2 см, после этого колонку промывали тремя порциями гексана по 2 см<sup>3</sup>, предварительно ополоснув им стаканчик. Прошедший раствор собрали в стаканчик»[22]. Гексан испарили при комнатной температуре. После испарения стаканчик взвесили.

Содержание нефтепродуктов (X) вычислили по формуле 3 [22]:

$$X = \frac{A}{B} \cdot 1000, \quad (3)$$

где A – найденное количество нефтепродуктов, мг;

B – навеска образца, взятая для анализа, г.

$$X = \frac{2,03}{5,00} \cdot 100 \% = 40,64 \%$$

Анализ компонентного состава донного нефтешлама проводили с периодичностью полгода. Результаты представлены на рисунках 4 – 6.

### Состав нефтешлама (июнь, 2018 г.)

- Вода (13,61 %)
- Механические примеси (45,75 %)
- Нефтепродукты (40,64 %)

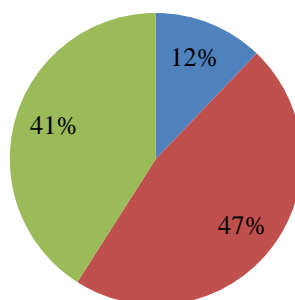


Рисунок 4 – Состав нефтешлама, июнь 2018 г.

### Состав нефтешлама (декабрь, 2018 г.)

- Вода (12,14 %)
- Механические примеси (46,89 %)
- Нефтепродукты (40,97 %)

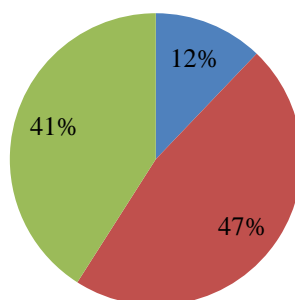


Рисунок 5 – Состав нефтешлама, декабрь 2018 г.

### Состав нефтешлама (июнь, 2019 г.)

- Вода (10,64 %)
- Механические примеси (47,34 %)
- Нефтепродукты (41,75 %)

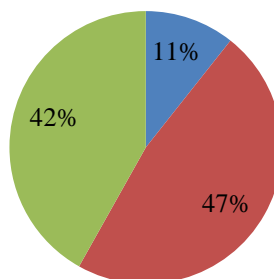


Рисунок 6 – Состав нефтешлама, июнь 2019 г.

Данные диаграмм показывают, что с течением времени происходит уменьшение процентного содержания воды, нефтепродуктов и механических примесей становится больше. С увеличением количества механических примесей также увеличивалась плотность нефтешлама с 0,891 до 1,01 г/см<sup>3</sup>.

### *Биотестирование*

Взяли навеску пробы шлама массой 100,14 г. Добавили 400 см<sup>3</sup> горячей дистиллированной воды. Перемешали до однородности состава.

Раствор профильтровали через фильтр «белая лента». рН получившейся водной вытяжки равен 7,9.

1) Вытяжку, которая была приготовлена к биотестированию, в объеме 100 см<sup>3</sup> перенесли в стакан емкостью 200 см<sup>3</sup>.

2) Культивационную воду, взятую по 180 см<sup>3</sup>, добавили в четыре аналогичных стакана.

3) В первый из них перенесли 20 см<sup>3</sup> водного экстракта, во второй, третий и четвертый – по 20 см<sup>3</sup>, соответственно, из первого, второго и третьего стаканов.

4) Наряду с разбавленной тестируемой водой в отдельные стаканы внесли 180 см<sup>3</sup> исходной вытяжки для тестирования и 180 см<sup>3</sup> контрольной (культивационной) воды.

5) Получили 6 следующих вариантов тестируемых проб объемом 180 см<sup>3</sup> каждая, включая контрольную пробу:

1. 100% – исходная (не разбавленная) водная вытяжка;
2. 10% – вытяжка, разбавленная в 10 раз;
3. 1% – вытяжка, разбавленная в 100 раз;
4. 0,1% – вытяжка, разбавленная в 1000 раз;
5. 0,01% – вытяжка, разбавленная в 10000 раз;
6. Контрольная вода.

Во флаконы поместили по 50 см<sup>3</sup> исследуемой воды. В них же поместили по десять дафний в возрасте 6 - 24 ч. Пробы воды и тест-объекты

поместили во вращающуюся кассету устройства для экспонирования рачков УЭР-03.

Учет смертности дафний в опыте и контроле проводили спустя 24 часа и 48 часов.

Результаты приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Результаты биотестирования

	Кол- во дафний изначально	24 часа эксперимента	48 часов эксперимента
0%	10	10	10
	10	10	9
	10	10	10
0,01%	10	10	8
	10	9	7
	10	10	8
0,1%	10	9	7
	10	9	8
	10	9	6
1%	10	8	6
	10	7	6
	10	8	7
10%	10	7	6
	10	7	6
	10	6	4
100%	10	4	0
	10	5	0
	10	5	0

*Обработка результатов:*

При определении острой токсичности нефтешлама устанавливали:

- (ЛКР<sub>50-48</sub>) – среднюю летальную кратность разбавления вод, водных вытяжек, вызывающую гибель 50% тест-объектов за 48-часовую экспозицию;

– (БКР<sub>10-48</sub>) – безвредную кратность разбавления вод, водных вытяжек, вызывающую гибель не более 10% тест-объектов за 48-часовую экспозицию.

Для определения острой токсичности рассчитали процент погибших в тестируемой воде дафний (А, %) по сравнению с контролем по формуле 5:

$$A = \frac{x_k - X_T}{x_k} \cdot 100 \% \quad (5)$$

где  $x_k$  – количество выживших дафний в контроле (среднее значение из трех параллельных определений);

$X_T$  – количество выживших дафний в тестируемой воде (среднее значение из трех параллельных определений)»[23].

$$A_1 = \frac{10-8}{10} \cdot 100\% = 20\%$$

$$A_2 = \frac{10-7}{10} \cdot 100\% = 30\%$$

$$A_3 = \frac{10-6}{10} \cdot 100\% = 40\%$$

$$A_4 = \frac{10-5}{10} \cdot 100 \% = 50 \% \quad \square \text{ летальная кратность разбавления}$$

$$A_5 = \frac{10-0}{10} \cdot 100\% = 100\%$$

Величину БКР<sub>10-48</sub> рассчитали по формуле 6:

$$\text{БКР}_{10-48} = 10^{\frac{(\lg P_6 - \lg P_M) \cdot (A_M - 0,1)}{A_M - A_6}} + \lg P_M \quad (6)$$

где  $P_6$  – величина разбавления (наибольшая), при которой процент погибших дафний в тестируемой воде был ниже 50%;

$P_M$  – величина разбавления (наименьшая), при которой процент погибших дафний в тестируемой воде был выше 50 %;

$A_M$  и  $A_6$  – величины А, соответствующие этим разбавлениям, выраженных в долях единицы.

$$\text{БКР}_{10-48} = \frac{(\lg 10\,000 - \lg 1000) \cdot (0,3 - 0,1)}{0,3 - 0,2} + \lg 1000 = 10^5 = 100\,000$$

Отсюда следует, что концентрация пробы является безвредной для дафний.

*Хлорелла:*

«Разбавления приготовили аналогично предыдущего опыта.

Перед проведением опыта культуру водоросли фильтровали, затем разбавили до оптической плотности 0,125 +/- 0,005 50%-ной средой Тамия.

Тест-культуру водоросли внесли по 2 мл в 6 стаканов с 48 мл контрольной и тестируемых проб воды.

Содержимое каждого стакана разлили по 6 мл во флаконы-реакторы (по 4 флакона на каждый вариант тестируемой воды, включая контрольную пробу)»[24]. Результаты представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Результаты биотестирования на хлорелле

Концентрация	Плотность
0%	0,136
	0,141
	0,156
	0,162
0,01%	0,153
	0,151
	0,146
	0,142
0,1 %	0,130
	0,168
	0,137
	0,151
1 %	0,120
	0,115
	0,125
	0,108
10 %	0,096
	0,146
	0,124
	0,094
100 %	0,056
	0,035
	0,055
	0,055

Рассчитали относительную (в %) разницу средней величины оптической плотности для каждого разведения по сравнению с контролем (I) по формуле 7:

$$I = \frac{D_k - D_0}{D_k} \cdot 100\%, \quad (7)$$

где  $D_k$  и  $D_0$  – средние значения оптической плотности в контроле и в опыте, соответственно.

$$I_1 = \frac{0,1488 - 0,148}{0,1488} \cdot 100\% = 0,54\%,$$

$$I_2 = \frac{0,1488 - 0,1465}{0,1488} \cdot 100\% = 1,55\%,$$

$$I_3 = \frac{0,1488 - 0,1170}{0,1488} \cdot 100\% = 21,37\%,$$

$$I_4 = \frac{0,1488 - 0,1150}{0,1488} \cdot 100\% = 22,72\%,$$

$$I_5 = \frac{0,1488 - 0,0503}{0,1488} \cdot 100\% = 66,2\%.$$

Величину токсичной кратности разбавления рассчитали по формуле 8:

$$TKP = 10^{\frac{(\lg P_{\bar{6}} - \lg P_M) \cdot (I_M - 0,1)}{I_M - I_{\bar{6}}}} + \lg P_M, \quad (8)$$

$$TKP = 10^{\frac{(\lg 1000 - \lg 100) \cdot (0,21 - 0,1)}{0,21 - 0,155}} + \lg 100 = 10^{2,18} = 151,36$$

Класс опасности нефтешлама подтвердили в соответствии с таблицей 7.

Таблица 7 – Определение класса опасности

Класс опасности	TKP
1	> 10 000
2	от 10 000 до 1001
3	от 1000 до 101
4	< 100
5	1



## 2.2 Требования к качеству обезвреженного нефтешлама

При выборе технологии обезвреживания нефтяного шлама необходимо задать необходимые требования, предъявляемые к качеству обезвреженного нефтешлама.

Уменьшить объемы накопления нефтешламов можно с применением физико-химического метода. Данный метод позволяет извлечь из нефтешлама нефтепродукты, которые составляют примерно половину от общего состава нефтешлама. Входящие в состав нефтепродуктов различные углеродные элементы, существенно определяют принадлежность нефтешламов к третьему классу опасности. Извлекая нефтепродукты можно понизить класс опасности до четвертого.

Качество извлекаемого нефтепродукта (результат обезвреживания) должно соответствовать следующим требованиям:

- содержание механических примесей – не более 0,2-1 % от объема нефтепродукта;
- содержание воды – не более 1-2 %.

Выделенные механические требования также должны соответствовать требованиям, предъявляемые к отходам четвертого класса опасности, для их утилизации на полигоне.

## 2.3 Анализ технологий по обезвреживанию нефтешламов физико-химическим методом

Результаты патентного поиска в области обезвреживания нефтешлама физико-химическим методом представлены в таблице 8.

Таблица 8 – Патентный поиск в области обезвреживания

№ документа	Дата публикации	Патентообладатель	Авторы	Название	Типичные примеры воплощения изобретения		Ссылки
					состав сырья на входе	основные характеристики, результат	
RU 2276658 C2	10.01.2006	Общество с ограниченной ответственностью «Алмаз-Эко»	Сазонов Александр Алексеевич (RU)	Способ переработки нефтешламов для промышленного использования	Содержание воды – 47,79-63,55 %; Нефтепродуктов – 31,77-55,67 %; Мех.примесей – 2,54-5,14 %	Температура, °С – 60-90; Давление, кг/см <sup>2</sup> – до 6; Частота, кГц – 20 - 50. Обезвоженный нефтешлам с содержанием воды 10 %, используют как котельное топливо	[25]
RU 2465219 C2	27.03.2012	Общество с ограниченной ответственностью «КОАТЕК»	Исьянов Фарит Талгатович (RU), Корх Леонид Моисеевич (UA)	Способ утилизации нефтешлама из шламонакопителя	—	Ускорение процесса утилизации нефтешлама и повышение его производительности с одновременным уменьшением загрязнения окружающей среды и снижением пожаро-взрывоопасности	[26]

Продолжение таблицы 8

№ документа	Дата публикации	Патентообладатель	Авторы	Название	Типичные примеры воплощения изобретения		Ссылки
					состав сырья на входе	основные характеристики, результат	
RU 2490305 C1	20.08.2013	ФГБОУ высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет»	Назаров Владимир Дмитриевич (RU), Назаров Максим Владимирович (RU), Разумов Владимир Юрьевич (RU)	Способ переработки устойчивых нефтяных эмульсий и застарелых нефтешламов	Воды – 40-60 %, Мех.примесей – более 20 %, Нефтепродуктов – менее 30 %.	Углеводородный продукт с низкой обводненностью, утилизация механических примесей	[27]
RU 2680601 C1	25.02.2019	Общество с ограниченной ответственностью «Лукойл-Пермь»	Третьяков Олег Владимирович (RU), Мазеин Игорь Иванович (RU), Усенков Андрей Владимирович (RU), Дурбажев Алексей Юрьевич (RU)	Мобильная установка для подготовки промежуточных слоев нефтесодержащей жидкости	Содержание воды – 5-90 %, нефти – 10-95 %, с содержанием твердых частиц до 30 %	Давление не более 0,15 МПа; Температура в диапазоне +5...+75°C На выходе из установки параметры продукта составляют: легкая фаза (нефтяная фракция) обводнена до 1 %, содержание механических примесей не более 0,05 % Снижение количества нефтешлама в амбарах хранения без вывоза его за пределы установки	[28]

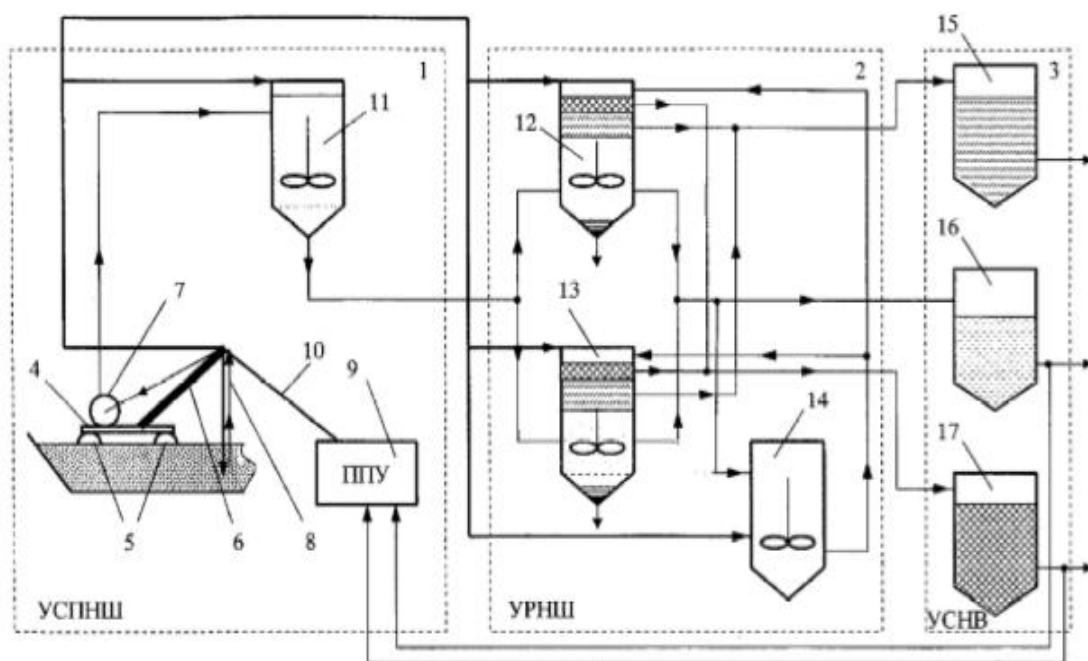
Продолжение таблицы 8

№ документа	Дата публикации	Патентообладатель	Авторы	Название	Типичные примеры воплощения изобретения		Ссылки
					состав сырья на входе	основные характеристики, результат	
RU 95660 U1	10.07.2010	Закрытое акционерное общество «Полигон-ЛТД»	Шарафутдинов Риф Габдрауфрович (RU), Василенко Игорь Александрович (RU), Михалкин Сергей Владимирович (RU)	Комплекс для сбора и утилизации нефтяных шламов	Воды – 10-30 %, Мех.примесей – более 30 %, Нефтепродуктов – 20-40 %	Повышение степени извлечения нефтепродуктов из нефтешламов, при сокращении временных и энергетических затрат	[29]

Патентный поиск в области обезвреживания нефтешлама физико-химическим методом выявил достаточное количество изобретений в данной области. Наиболее перспективной полезной моделью оказался патент [29].

Технический результат, получаемый при реализации предлагаемой модели, заключается в повышении степени извлечения нефтепродуктов из нефтешлама, при сокращении временных и энергетических затрат.

Принципиальная схема технологии обезвреживания представлена на рисунке 7.



1 – устройство сбора и перекачки нефтешламов; 2 – устройство разделения нефтешламов; 3 – устройство сбора нефтепродуктов и воды; 4 – рама; 5 – понтоны; 6 – стрела с изменяющейся геометрией; 7 – гидравлический насос с фильтром грубой очистки; 8 – трубопровод насоса; 9 – парогенератор; 10 – трубопровод; 11 – приемная обогреваемая емкость; 12,13 – реакторы-разделители; 14 – реактор подготовки реагентов; 15,16,17 – накопительные емкости

Рисунок 7 – Технология обезвреживания нефтешлама

Данная технология позволяет перерабатывать нефтешламы, находящиеся в нефтяных амбрах, расположенных в непосредственной

близости от мест добычи и переработки нефти и нефтепродуктов. Комплекс состоит из устройства сбора и перекачки нефтешламов (УСПНШ) 1, устройства разделения нефтешламов (УРНШ) 2 и устройства сбора нефтепродуктов и воды (УСНВ) 3.

Принцип работы заключается в следующем. «В зону всасывания нефтешламов подается пар давлением 5-15 атмосфер, производимый парогенератором 9, в результате чего вязкие нефтешламы становятся жидкими и далее с помощью гидронасоса 7 через фильтр грубой очистки они подаются в приемную обогреваемую емкость 11, объем которой 10-30 м<sup>3</sup>. В приемной емкости нефтешлам нагревается до температуры не менее 60 °С и тщательно перемешивается с помощью мешалки. Далее нефтешлам поступает на реакторы разделители 12,13, выполненные в виде обогреваемых емкостей с мешалками объемом 10-15 м<sup>3</sup> и температурой 70-80 °С. Туда же подается горячий раствор из реактора подготовки реагентов 14 при температуре 70-80 °С, объемом 2-5 м<sup>3</sup> в качестве реагентов применяется коагулянт на основе CaCl<sub>2</sub> и поверхностно-активного вещества (ПАВ).

Разделение нефтешламов на нефтепродукты, водный раствор и водно-органическую субстанцию происходит в течение 2-4 часов, после отстоя каждая составляющая послойно поступает в соответствующие накопительные емкости 15, 16, 17. Механические примеси из емкостей 12,13 поступают на уничтожение. Верхний слой в виде нефтепродуктов поступает в накопительную емкость нефтепродуктов 17, промежуточный слой в виде водно-органической субстанции остается в реакторе-разделителе и сливается в накопительную емкость водно-органической субстанции 15 после прохождения всего процесса утилизации нефтешлама, нижний слой водного раствора откачивается в реактор подготовки реагентов 14, чем достигается экономия последнего, а остальное откачивается в накопительную емкость водного раствора 16, часть подается в парогенератор, а остальное на хозяйственные нужды. Нефтепродукты из емкости 17 направляются на переработку и частично в качестве горючего для парогенератора.

Механические примеси отвозятся на полигон для последующей утилизации.

Подача пара непосредственно в зону всасывания нефтешлама, позволяет уменьшить их вязкость. В результате значительно сокращение время перекачки нефтешламов в приемную обогреваемую мощность и уменьшаются энергетические затраты, а использование двух реакторов-разделителей позволяет сократить время отстоя и разделения нефтешлама на нефтепродукты, водно-органическую субстанцию и водный раствор»[29].

#### **2.4 Совершенствование технологии обезвреживания нефтешлама**

Из шламового амбара нефтешлам механическим способом извлекается и подается в резервуар. Одновременно подается пар, производимый парогенератором, для уменьшения вязкости нефтешлама. Далее нефтешлам подается в аппараты с мешалками и подогревом до 180-200 °С. Одновременно подается из блока подготовки реагентов коагулянт  $\text{CaCl}_2$  и ПАВ. Процесс является периодическим, позволяя после 2-4 часов работы дать смеси отстояться в этом же аппарате. Механические примеси после отстоя складываются в емкости, а затем отвозятся на полигон для дальнейшей утилизации. Пока происходит отстой в одном аппарате с мешалкой, в другой аппарат подается нефтешлам для подогрева и перемешивания. В данных аппаратах происходит разделение на нефтепродукты и водно-органическую субстанцию, которые в дальнейшем используются.

Данный комплекс обеспечивает обезвреживание нефтешламов и утилизацию из них нефтепродуктов, а так же позволяет полностью рекультивировать территорию нефтяных амбаров после полной переработки всех нефтешламов. Технология позволяет обезвреживать нефтешламы непосредственно на месте их размещения. Технологических методов выделения нефтепродуктов из нефтешламов и очистки от воды и

механических примесей достаточно много. Схема предложенной технологии обезвреживания изображена на рисунке 8.

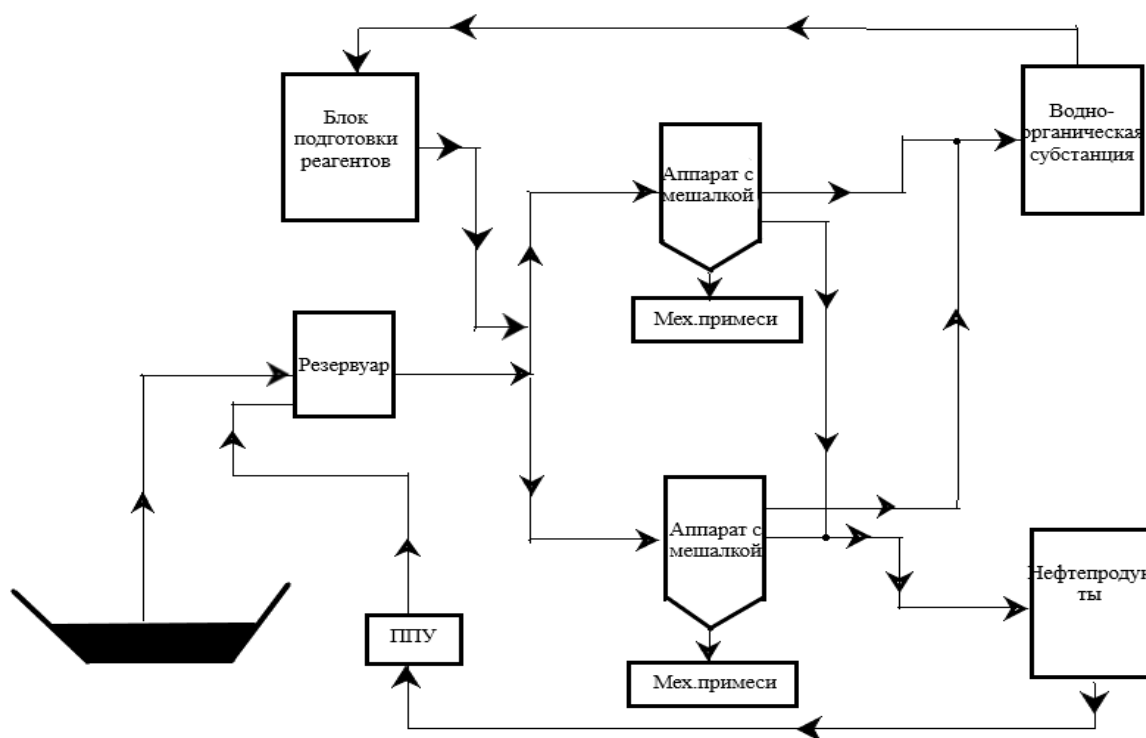


Рисунок 8 – Схема предложенной технологии обезвреживания

В каждом конкретном случае необходимо находить аппаратно-технологические решения, дающие наиболее приемлемое решение по степени очистки и углеводородной фазы, и воды, и механических примесей. Следует отметить, что на этом технологическом этапе не следует ожидать какого-либо экономического эффекта: все методы затратные и для предприятий несут дополнительную финансовую нагрузку. И положительного финансового результата можно ожидать лишь от квалифицированного использования выделенных нефтепродуктов. С помощью данной технологии можно вернуть нефтепродукты в перерабатываемое нефтяное сырье, а также получать продукт с высокой добавленной стоимостью. Такая технология может покрыть технологические издержки на очистку сопутствующей воды и утилизацию механических примесей, всегда присутствующих в нефтешламах.



## 2.5 Расчет материального баланса технологического процесса

Схема материальных потоков представлена на рисунке 9.

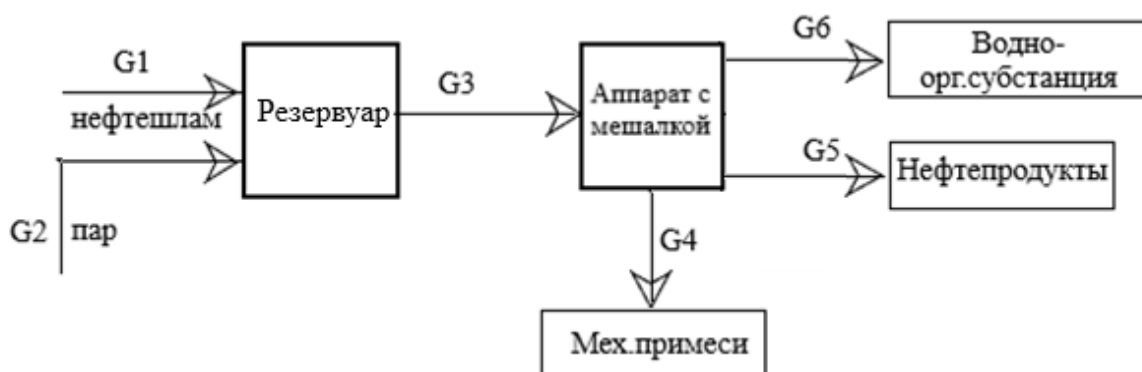


Рисунок 9 – Схема материальных потоков

Исходные данные:

Производительность по нефтешламу  $G_1 = 1$  т/ч;

Массовое содержание механических примесей в нефтешламе  $\omega_{\text{м.п.}} = 47$  %;

Массовое содержание нефтепродуктов в нефтешламе  $\omega_{\text{нп}} = 42$  %;

Массовое содержание воды в нефтешламе  $\omega_{\text{H}_2\text{O}} = 11$  %.

После аппарата с мешалкой выход продуктов делится на 3 составляющие: Механические примеси, водно-органическая субстанция, нефтепродукты.

Массовое содержание нефтепродуктов в механических примесях  $\omega_{\text{нп в мп}} = 0,5$  %;

Массовое содержание воды в механических примесях  $\omega_{\text{H}_2\text{O в мп}} = 0,4$  %;

Массовое содержание механических примесей в механических примесях  $\omega_{\text{мп в мп}} = 46,8$  %;

Массовое содержание воды в нефтепродуктах  $\omega_{\text{H}_2\text{O в нп}} = 0,4$  %;

Массовое содержание механических примесей в нефтепродуктах  $\omega_{\text{мп в нп}} = 0,1$  %;

Массовое содержание нефтепродуктов в нефтепродуктах  $\omega_{\text{нп в нп}} = 41,1$  %;

Массовое содержание воды в водно-органической субстанции  $\omega_{H_2O \text{ в вог}}$  = 10,2 %;

Массовое содержание нефтепродуктов в водно-органической субстанции  $\omega_{нп \text{ в вог}} = 0,5$  %;

Массовое содержание механических примесей в водно-органической субстанции  $\omega_{мп \text{ в вог}} = 0,1$  %.

1) Рассчитаем массу нефтепродуктов в механических примесях по формуле 9:

$$m_{нпвмп} = \frac{G_1 \cdot \omega_{нпвмп}}{100}, \quad (9)$$

где  $m_{нп \text{ в мп}}$  – масса нефтепродуктов в механических примесях, т/ч;

$G_1$  – производительность по нефтешламу, т/ч;

$\omega_{нп \text{ в мп}}$  – массовое содержание нефтепродуктов в механических примесях, %.

$$m_{нпвмп} = \frac{1 \cdot 0,5}{100} = 0,005 \text{ т/ч.}$$

2) Рассчитаем массу воды в механических примесях по формуле 10:

$$m_{H_2O \text{ в мп}} = \frac{G_1 \cdot \omega_{H_2O \text{ в мп}}}{100}, \quad (10)$$

где  $m_{H_2O \text{ в мп}}$  – масса воды в механических примесях, т/ч;

$G_1$  – производительность по нефтешламу, т/ч;

$\omega_{H_2O \text{ в мп}}$  – массовое содержание воды в механических примесях, %.

$$m_{нпвмп} = \frac{1 \cdot 0,4}{100} = 0,004 \text{ т/ч.}$$

3) Рассчитаем массу механических примесей в механических примесях по формуле 11:

$$m_{мпвмп} = \frac{G_1 \cdot \omega_{мпвмп}}{100}, \quad (11)$$

где  $m_{мп \text{ в мп}}$  – масса механических примесей в механических примесях, т/ч;

$G_1$  – производительность по нефтешламу, т/ч;

$\omega_{\text{МП в НП}}$  – массовое содержание механических примесей в механических примесях, %.

$$m_{\text{млвмп}} = \frac{1 \cdot 46,8}{100} = 0,468 \text{ т/ч.}$$

4) Рассчитаем массу нефтепродуктов в нефтепродуктах по формуле 12:

$$m_{\text{нпвнп}} = \frac{G_1 \cdot \omega_{\text{нпвнп}}}{100}, \quad (12)$$

где  $m_{\text{нп в нп}}$  – масса нефтепродуктов в нефтепродуктах, т/ч;

$G_1$  – производительность по нефтешламу, т/ч;

$\omega_{\text{нп в нп}}$  – массовое содержание нефтепродуктов в нефтепродуктах, %.

$$m_{\text{нпвнп}} = \frac{1 \cdot 41,1}{100} = 0,411 \text{ т/ч.}$$

5) Рассчитаем массу воды в нефтепродуктах по формуле 13:

$$m_{\text{нпвнп}} = \frac{G_1 \cdot \omega_{\text{нпвнп}}}{100}, \quad (13)$$

где  $m_{\text{H}_2\text{O в нп}}$  – масса воды в нефтепродуктах, т/ч;

$G_1$  – производительность по нефтешламу, т/ч;

$\omega_{\text{H}_2\text{O в нп}}$  – массовое содержание воды в нефтепродуктах, %.

$$m_{\text{нпвнп}} = \frac{1 \cdot 0,4}{100} = 0,004 \text{ т/ч.}$$

6) Рассчитаем массу механических примесей в нефтепродуктах по формуле 14:

$$m_{\text{млвнп}} = \frac{G_1 \cdot \omega_{\text{млвнп}}}{100}, \quad (14)$$

где  $m_{\text{МП в НП}}$  – масса механических примесей в нефтепродуктах, т/ч;

$G_1$  – производительность по нефтешламу, т/ч;

$\omega_{\text{МП в НП}}$  – массовое содержание механических примесей в нефтепродуктах, %.

$$m_{\text{млвнп}} = \frac{1 \cdot 0,1}{100} = 0,001 \text{ т/ч.}$$

7) Рассчитаем массу нефтепродуктов в водно-органической субстанции по формуле 15:

$$m_{\text{нп в воч}} = \frac{G_1 \cdot \omega_{\text{нп в воч}}}{100}, \quad (15)$$

где  $m_{\text{нп в воч}}$  – масса нефтепродуктов в водно-органической субстанции, т/ч;

$G_1$  – производительность по нефтешламу, т/ч;

$\omega_{\text{нп в воч}}$  – массовое содержание нефтепродуктов в водно-органической субстанции, %.

$$m_{\text{нп в воч}} = \frac{1 \cdot 0,5}{100} = 0,005 \text{ т/ч.}$$

8) Рассчитаем массу воды в водно-органической субстанции по формуле 16:

$$m_{\text{H}_2\text{O в воч}} = \frac{G_1 \cdot \omega_{\text{H}_2\text{O в воч}}}{100}, \quad (16)$$

где  $m_{\text{H}_2\text{O в воч}}$  – масса воды в водно-органической субстанции, т/ч;

$G_1$  – производительность по нефтешламу, т/ч;

$\omega_{\text{H}_2\text{O в воч}}$  – массовое содержание воды в водно-органической субстанции, %.

$$m_{\text{H}_2\text{O в воч}} = \frac{1 \cdot 10,2}{100} = 0,102 \text{ т/ч.}$$

9) Рассчитаем массу механических примесей в водно-органической субстанции по формуле 17:

$$m_{\text{мп в воч}} = \frac{G_1 \cdot \omega_{\text{мп в воч}}}{100}, \quad (17)$$

где  $m_{\text{мп в воч}}$  – масса механических примесей в водно-органической субстанции, т/ч;

$G_1$  – производительность по нефтешламу, т/ч;

$\omega_{\text{мп в воч}}$  – массовое содержание механических примесей в водно-органической субстанции, %.

$$m_{\text{мп в воч}} = \frac{1 \cdot 0,1}{100} = 0,001 \text{ т/ч.}$$

10) Найдем изначальную массу механических примесей в нефтешламе по формуле 18:

$$m_{mn} = \frac{G_1 \cdot \omega_{mn}}{100}, \quad (18)$$

где  $m_{mn}$  – масса механических примесей в нефтешламе, т/ч;

$G_1$  – производительность по нефтешламу, т/ч;

$\omega_{mn}$  – массовое содержание механических примесей в нефтешламе, %.

$$m_{mn} = \frac{1 \cdot 47}{100} = 0,47 \text{ т/ч.}$$

11) Найдем изначальную массу воды в нефтешламе по формуле 19:

$$m_{H_2O} = \frac{G_1 \cdot \omega_{H_2O}}{100}, \quad (19)$$

где  $m_{H_2O}$  – масса воды в нефтешламе, т/ч;

$G_1$  – производительность по нефтешламу, т/ч;

$\omega_{H_2O}$  – массовое содержание воды в нефтешламе, %.

$$m_{H_2O} = \frac{1 \cdot 11}{100} = 0,11 \text{ т/ч.}$$

12) Найдем изначальную массу нефтепродуктов в нефтешламе по формуле 20:

$$m_{np} = \frac{G_1 \cdot \omega_{np}}{100}, \quad (20)$$

где  $m_{np}$  – масса нефтепродуктов в нефтешламе, т/ч;

$G_1$  – производительность по нефтешламу, т/ч;

$\omega_{np}$  – массовое содержание нефтепродуктов в нефтешламе, %.

$$m_{np} = \frac{1 \cdot 42}{100} = 0,42 \text{ т/ч.}$$

Полученные данные внесем в таблицу 9.

Таблица 9 – Приход-Расход

Приход				Расход			
		т/ч	%			т/ч	%
НШ	Мех.пр.	0,47	47	Мех.пр.	Мех.пр.	0,468	46,8
	Вода	0,11	11		Вода	0,004	0,4
	НП	0,42	42		НП	0,005	0,5

Продолжение таблицы 9

				Вод-орг. суб.	Мех.пр.	0,001	0,1
					Вода	0,102	10,2
					НП	0,005	0,5
				НП	Мех.пр.	0,001	0,1
					Вода	0,004	0,4
					НП	0,411	41,1
	ИТОГО	1	100		ИТОГО	1	100

## 2.6 Эколого-экономическая оценка предложенной технологии

Минимизация вредного воздействия на окружающую среду от загрязнения и экономное использование природных ресурсов на сегодняшний день является одной из важных задач нефтеперерабатывающих предприятий. Решение данной задачи предполагается только в создании и внедрении малоотходных и безотходных производств и для этого требуется:

- анализировать существующие способы обезвреживания и утилизации нефтешламов;
- разрабатывать ресурсосберегающие технологии, позволяющие использовать нефтешлам как вторичное сырье;
- проводить экологическую оценку полученных продуктов;
- для уменьшения отходов производства осуществлять комплекс мероприятий по внедрению новых и усовершенствованию существующих технологий для обезвреживания нефтешлама.

Основными задачами, которые необходимо решить для повышения эффективности утилизации и переработки нефтесодержащих отходов в Самарской области, являются:

- организация научных разработок и внедрение технологических рекомендаций научно-исследовательских институтов и других

инновационных структур по повышению эффективности утилизации и переработки нефтесодержащих отходов;

- координация деятельности различных инновационных, производственных и инвестиционных структур по вопросам расширения использования новейших технологий переработки нефтесодержащих отходов, охраны окружающей природной среды и рационального использования природных ресурсов, в том числе с использованием зарубежного опыта;

- совершенствование мониторинга окружающей природной среды в зоне деятельности нефтедобывающих подразделений на предмет выявления и точного учета количества и состава нефтесодержащих отходов, проведение регулярных инвентаризаций мест складирования и расположения нефтяных отходов в Самарской области;

- обеспечение соблюдения нормативов выбросов и сбросов загрязняющих веществ в окружающую среду, лимитов использования природных ресурсов и размещения отходов нефтедобычи и нефтепереработки;

- усиление контроля за соблюдением нефтедобывающими предприятиями норм и правил экологической безопасности, за разработкой текущих и перспективных планов совершенствования технологических процессов с целью улучшения экологической обстановки в зоне их производственно-хозяйственной деятельности;

- экономическое и нормативное стимулирование нефтедобывающих предприятий, осуществляющих переработку накопленных и вновь образуемых нефтяных отходов на региональном уровне [30].

На предприятии АО «Самаранефтегаз» образуется 13 427,91 т/год нефтешлама.

Рассчитаем плату за размещение 1 тонны нефтешлама по формуле 21:

$$\Pi_{\text{отх}}^{\text{л}} = M_i \cdot J_{\text{ни}} \cdot \text{Э} \cdot K, \quad (21)$$

где  $M_i$  – масса нефтешлама, т;

$J_{\text{ни}}$  – норматив платы за размещение 1 тонны отхода 3 класса опасности, принимаем 497,0 по источнику [31] руб./т.;

Э – коэффициент экологической значимости, принимаем 1,9 по источнику [31];

K – коэффициент инфляции, утвержденный для применения к расчетам платы за негативное воздействие на 2015 год, принимаем 2,16 [31].

$$\Pi_{\text{отх}}^{\text{л}} = 1 \cdot 497,0 \cdot 5,0 \cdot 1,9 \cdot 2,16 = 2\,039,69 \text{ руб.}$$

Размер платы за размещение данного отхода в пределах установленных природопользователю лимитов определяется по формуле 22:

$$\Pi_{\text{отх}}^{\text{л}} = \sum_{i=1}^n C_{\text{иотх}}^{\text{л}} \cdot M_{\text{иотх}} \text{ при } M_{\text{иотх}} \leq M_{\text{иотх}}^{\text{л}} \quad (22)$$

где  $\Pi_{\text{отх}}^{\text{л}}$  – размер платы за размещение  $i$ -го отхода в пределах установленных лимитов, руб.;

$C_{\text{иотх}}^{\text{л}}$  – ставка платы за размещение 1 тонны  $i$ -го отхода в пределах установленных лимитов, руб.;

$M_{\text{иотх}}$  – фактическое размещение  $i$ -го отхода, т;

$M_{\text{иотх}}^{\text{л}}$  – годовой лимит на размещение  $i$ -го отхода, т;

$i$  – вид отхода.

$$\Pi_{\text{отх}}^{\text{л}} = 2\,039,69 \cdot 13\,427,91 = 27\,388\,774 \text{ руб.}$$

Расчет платы предприятия за размещение отходов приведен в таблице 10.

Таблица 10 – Расчет платы предприятия за размещение отходов

Вид отхода	Остаток на конец года, т	Лимит размещения отходов, т.	Плата за размещение отходов в пределах лимитов, руб.	Сверхл. размещение отходов, т.	Плата за сверхлимитное размещение отходов, руб	Общая плата за размещение отходов, руб
Нефтешлам	13 427, 91	15 000	497	–	–	27 388 774



### Экологический ущерб от загрязнения земельных ресурсов

Оценка величины предотвращенного в результате природоохранной деятельности ущерба от деградации почв и земель производится по формуле 23:

$$Y_{\text{прд}}^{\text{п}} = H_{\text{с}} \cdot S \cdot K_{\text{э}} \cdot K_{\text{п}}, \quad (23)$$

где  $H_{\text{с}}$  – норматив стоимости земель, тыс. руб./га;

$S$  – площадь почв и земель, сохраненная от деградации за отчетный период времени в результате проведенных природоохранных мероприятий, га;

$K_{\text{э}}$  – коэффициент экологической ситуации и экологической значимости территории;

$K_{\text{п}}$  – коэффициент для особо охраняемых территорий.

$$Y_{\text{прд}}^{\text{п}} = 206 \cdot 4,31 \cdot 1,9 = 1\,686,934 \text{ тыс.руб}$$

Образуется 13 427, 91 т/год нефтешлама. После внедрения технологии обезвреживания нефтешлама образуется 3600,36 т/год товарных нефтепродуктов. Примем стоимость 1 т полученных нефтепродуктов 13 920 руб. Результаты эколого-экономической эффективности от реализации предложенной технологии представлены в таблице 11.

Таблица 11 – Эколого-экономическая эффективность от реализации

Наименование	Экономический результат, руб./год
Выручка от реализации полученного нефтепродукта	50 117 011,2
Расходы за размещение нефтешлама	27 388 774
Расходы за экологический ущерб земельных территорий	1 686 934
Итого доход от реализации	21 041 303,2

Применение данной технологии позволит выделить нефтепродукты из нефтешлама в количестве 3600,36 т/год. Нефтепродукты выделенные после

процесса могут направляться на нефтестабилизационное производство, после чего передается сторонним покупателям на внутреннем или внешнем рынках по рыночным ценам. При реализации нефтешламов предприятие получит выгоду в виде уменьшения экологических рисков, сумма которых значительна для этих предприятий. Кроме того, в результате обезвреживания нефтешлам становится вторичным материальным ресурсом, тем самым приобретая полезные потребительские свойства. Также полученная прибыль позволит покрыть расходы за необходимое оборудование для осуществления данной технологии обезвреживания.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе бакалаврской работы был проведен анализ проблемы накопления нефтешламов на предприятии АО «Самаранефтегаз», рассмотрена характеристика объектов размещения отходов.

Установили, что долговременное хранение данного вида отхода в шламовых амбарах, сопровождается эмиссиями и трансформацией загрязняющих веществ в окружающую среду. Проведена оценка эффективности существующих методов обезвреживания, выявлены их достоинства и недостатки. По всем показателям наиболее эффективным оказался физико-химический, позволяющий разделить нефтешлам на три составные части (воду, механические примеси, нефтепродукты), которые в дальнейшем можно использовать как вторичное сырье. Для подбора эффективной технологии обезвреживания нефтешламов определили компонентный состав и физико-химические свойства нефтешлама. Провели патентный поиск технологий по обезвреживанию физико-химическим методом. Из представленных технологий выбрали наиболее подходящую под наш состав нефтешлама. Рассчитали материальный баланс и эколого-экономическую оценку предложенной технологии. Данная технология позволит выделить из нефтешлама 3600 т/год товарных нефтепродуктов.

Уменьшение нефтепродуктов и воды позволит сократить объемы нефтешламов в шламонакопителях и снизить класс опасности данного вида отхода.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Бухгалтер, Э. Б. Экология нефтегазового комплекса: учебное пособие под общей ред. А. И. Владимировой и В. В. Ремизова. – М. : ГУП изд-во «Нефть и газ» РГУ нефти и газа имени И. М. Губкина, 2003.– 416 с.
2. Жидкие нефтешламы открытого хранения [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <http://www.afuelsystems.com/ru/trga/s110.html> (дата обращения 18.03.2019).
3. Ахметов, А. Ф. Методы утилизации нефтешламов различного происхождения / А.Ф. Ахметов, А. Р. Гайсина, И. А. Мустафин // Нефтегазовое дело. – 2011. – № 3. – С. 108-111.
4. Шпербер, Д. Р. Разработка ресурсосберегающих технологий переработки нефтешлама: Автореф. дисс. канд. техн. наук. – Краснодар. : Кубанский государственный технологический университет, 2015. – 145 с.
5. Абросимов, А. А. Экология переработки углеводородных систем / А. А. Абросимов. – М. : Химия, 2002. – 608 с.
6. Лаптев, А. В. Наследие черного золота из прошлого // Нефть. Газ. Новации.–2018. – № 8. – С. 60-62.
7. Коршунова, Т. Ю. Нефтешламы: состояние проблемы в Российской Федерации и методы снижения их отрицательного воздействия на окружающую среду / Т. Ю. Коршунова, О. Н. Логинов // Экобиотехнология. – 2019. Т. 2. – № 1. – С. 75-85.
8. РД 39-133-94. Инструкция по охране окружающей среды при строительстве скважин на нефть и газ на суше. М. : Изд-во стандартов, 1994, 153 с.
9. РД 51-1-96. Инструкция по охране окружающей среды при строительстве скважин на суше на месторождениях углеводородов поликомпонентного состава, в том числе сероводородсодержащих. М. : Изд-во стандартов, 1996. – 145 с.

10. ВРД 39-1.13-057-2002. Регламент организации работ по охране окружающей среды при строительстве скважин. – М. : Изд-во стандартов, 2002. – 148 с.
11. Косулина, Т. П. Повышение экологической безопасности продукта утилизации нефтяных шламов / Т. П. Косулина, Е. А. Кононенко // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета. – 2012. – № 78. – С. 84-93.
12. Мазлова, Е. А. Проблемы утилизации нефтешламов и способы их переработки / Е. А. Мазлова, С. В. Мещеряков. – М. : Ноосфера, 2001. – 52 с.
13. Соколова, О. В. Проблема переработки и утилизации нефтяного шлама на месторождении // Проблемы современной науки и образования. – 2016. – № 19 (61). – С. 46-48.
14. Боковицова, Т. Н. Экологические проблемы влияния нефтешламов на окружающую среду / Т. Н. Боковицова, Е. Р. Шпербер // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2013. – № 2. – С. 35-40.
15. Губайдуллин, М. Г. Обеспечение безопасности переработки нефтесодержащих отходов на северных нефтехранилищах / М. Г. Губайдуллин, А. В. Петрова // Вестник Северного федерального университета. – 2015. – № 4. – С. 5-15.
16. Olufemi Adebayo Johnson, Augustine ChiomaAffam. Petroleum sludge treatment and disposal: A review / O. A Johnson, A. C. Affam // Environ. Eng. Res. 2018. V. 24 (2). pp. 191-201.
17. Zhang Ju, Jianbing Li, Ronald W., Xuan Hu, Song Xinyuan. Oil recovery from refinery oily sludge via ultrasound and freeze/thaw / J. Zhang, L. Jianbing, W. Ronald, H. Xuan, S. Xinyuan // Journal of hazardous materials. 2011, p. 650.
18. Об отходах производства и потребления: Федеральный закон Российской Федерации от 24 июня 1998 года, №89-ФЗ: принят Гос. Думой Российской Федерации 22 мая 1998 г.: одобр. Советом Федерации 10 июня

1998г. [Электронный ресурс]. — Режим доступа: [http://www.consultant.ru/document/cons\\_doc\\_LAW\\_19109/](http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_19109/) (дата обращения 18.02.2019).

19. Соколов, Л. И. Переработка и утилизация нефтесодержащих отходов / Л. И. Соколов. – М. : Инфра-Инженерия, 2017. – 160 с.

20. ГОСТ-2477-65. Нефть и нефтепродукты. Метод определения содержания воды. – М. : Изд-во стандартов, 1997. – 7 с.

21. ГОСТ-6370-83. Нефть, нефтепродукты и присадки. Метод определения механических примесей. – М. : Изд-во стандартов, 2007. – 7 с.

22. ПНД Ф 16.1:2:2:2:3:3.64-10 (ФР.1.31.2010.07598) Метод измерений массовой доли нефтепродуктов. М. : Изд-во стандартов, 2010. – 18 с.

23. ПНД Ф Т 14.1:2:3:4.12-06 (Т 16.1:2:2.3:3.9-06) Методика измерений количества *Daphnia magna* Straus для определения токсичности питьевых, пресных природных и сточных вод, водных вытяжек из грунтов, почв, осадков сточных вод, отходов производства и потребления методом прямого счета. М. : Изд-во стандартов, 2014. – 46 с.

24. ПНД Ф Т 14.1:2:3:4.10-04 (Т 16.1:2:2.3:3.7-04) Методика измерений оптической плотности культуры водоросли хлорелла для определения токсичности питьевых, пресных природных и сточных вод, водных вытяжек из грунтов, почв, осадков сточных вод, отходов производства и потребления. М. : Изд-во стандартов, 2014. – 38 с.

25. Способ переработки нефтешламов для промышленного использования: пат. 2276658 Рос. Федерация : МПК С02F 11/00 / Сазонов А. А.; заявитель и патентообладатель ООО «Алмаз-Эко». – № 2004120815/15; заявл. 07.07.04 ; опубл. 10.01.06, Бюл. № 14. – 7 с.

26. Способ утилизации нефтешлама из шламонакопителя: пат. 2465219 Рос. Федерация : МПК С02F 11/00/ Исыянов Ф. Т., Корх Л. М.; заявитель и патентообладатель ООО «КОАТЕК». – № 2010138834/05 ; заявл. 21.09.10 ; опубл. 27.10.12, Бюл. № 30. – 6 с.

27. Способ переработки устойчивых нефтяных эмульсий и застарелых нефтешламов: пат. 2490305 Рос. Федерация : МПК C10G 1/00, C10G 33/00, C02F 1/465 / Назаров В. Д., Назаров М. В.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО Уфимский гос. нефтяной техн. университет. – № 2012128465/04 ; заявл. 06.07.12 ; опубл. 20.08.13, Бюл. № 23. – 6 с.

28. Мобильная установка для подготовки промежуточных слоев нефтесодержащей жидкости: пат. 2680601 Рос. Федерация : МПК C10G 33/04, СПКC10G 33/04 / Третьяков О.В., Мазеин И.И. ; заявитель и патентообладатель ООО «Лукойл-Пермь». – № 2018131737 ; заявл. 31.08.18 ; опубл. 25.02.19, Бюл. № 6. – 9 с.

29. Комплекс для сбора и утилизации нефтяных шламов: пат. 95660 Рос. Федерация : МПК C02F 11/00 / Шарафутдинов Р. Г., Василенко И. А., Михалин С. В. ; заявитель и патентообладатель Закрытое акционерное общество «Полигон-ЛТД». – № 2010105747/22 ; заявл. 17.02.10 ; опубл. 10.07.10, Бюл. № 23. – 7 с.

30. Свергузова, С. В. Влияние технологических факторов на процесс формирования нефтесодержащих брикетов / С. В. Свергузова, В. С. Севостьянов, И. Г. Шайхиев // Вестник технологического университета. – 2015. Т.18. – № 17. – С. 276-279.

31. Постановление Правительства РФ от 13.09.2016 N 913 (ред. от 29.06.2018) «О ставках платы за негативное воздействие на окружающую среду и дополнительных коэффициентах». [Электронный ресурс]. — Режим доступа: [http://www.consultant.ru/document/cons\\_doc\\_LAW\\_204671/](http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_204671/) (дата обращения 15.05.2019).

32. ГОСТ-3900-85. Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности.– М. : Изд-во стандартов, 1985. – 36 с.

33. Грошева, М. А. Инновационно-инвестиционное обеспечение переработки нефтесодержащих отходов: Автореф. дисс. доктора экон. наук. – Самара: СГЭУ, – 2006. – 173 с.

34. Давыдова, Л. С. Нефть и нефтепродукты в окружающей среде: учебное пособие; под ред. В. И. Тагасова. – М. : Изд-во РУДН, 2004. – 263 с.
35. Дикинис, А. В. Аспекты выбора технологий обезвреживания и утилизации опасных отходов / А. В. Дикинис, А.В. Илларионов, Д. В. Шилов // Экология и промышленность России. – 2010. – № 11. – С. 52-55.
36. Калинина, Е. В. Анализ методов обезвреживания нефтесодержащих отходов / Е. В. Калинина, А. Г. Кочкина // Экология и научно-технический прогресс. Урбанистика. – 2013. – Т.1. – С. 85-99.
37. Магид, А. Б. Биотестирование как метод определения токсичности нефтезагрязненных отходов / А. Б. Магид, И. Х. Рахимов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2011. – № 9. – С. 24-27.
38. Московец, А. В. Малогабаритная установка по переработке нефтешламов /А. В. Московец, И. Г. Лапшин, А. Т. Гильмутдинов// Нефтегазовое дело. – 2015. Т. 13. – № 1. – С. 101-105.
39. Об охране окружающей среды: Федеральный закон Российской Федерации от 10 января 2002 года, № 7-ФЗ: принят Гос. Думой Российской Федерации 20 декабря 2001 г.: одобр. Советом Федерации 26 декабря 2001 г. [Электронный ресурс]. — Режим доступа: [http://www.consultant.ru/document/cons\\_doc\\_LAW\\_34823/](http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_34823/) (дата обращения 18.02.2019).
40. Пашевская, Н. В. Негативное влияние нефтепродуктов на окружающую природную среду и способы ее защиты // Чрезвычайные ситуации: промышленная и экологическая безопасность. – 2016. – № 1 (25). – С. 82-88.
41. ПНД Ф 16.2.2:2.3:3.28-02 (ФР.1.31.2005.01759) Методика выполнения измерений содержания хлоридов в твердых и жидких отходах производства и потребления, осадках, шламах, активном иле, донных отложениях меркурометрическим методом. М. : Изд-во стандартов, 2002. – 17 с.



42. Рябов, В. Д. Химия нефти и газа: учебное пособие. – М. : ИД «ФОРУМ»: ИНФРА-М, – 2014. – 336 с.
43. Соловьянов, А.А. Переработка нефтешламов с использованием химических и биологических методов // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2012. – № 5. – С. 30-39.
44. Хафизов, А. Р. Переработка нефтешламов резервуарного типа /А. Р. Хафизов, А. А. Чипиго, Е. С. Ергер// В сборнике: Наука молодых – инновационному развитию АПК материалы IX Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых. – 2016. – С. 118-121.
45. Хуснутдинов, И. Ш. Методы утилизации нефтяных шламов /И. Ш. Хуснутдинов А. Г. Сафиулина, Р. Р. Заббаров, С. И. Хуснутдинов // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2015. – № 10. – С. 3-20.
46. Янин, И. М. Проблема обезвреживания нефтешламов /И. М. Янин, Н. Л. Маркелова // Булатовские чтения. – 2017. – Т. 4. – С. 252-254.
47. Badrul Islam. Petroleum sludge treatment and disposal: A review / I.Badrul // Int. J. Chem. Sci. 2015. V. 13(4). pp. 3-14.
48. Hu G., Li J., Zeng G. Recent development in the treatment of oily sludge from petroleum industry: A review // Journal of Hazardous Materials. 2013. T. 261. pp. 470-490.
49. Li H., Song S.F., Qu C.T., Yang B., XieQ. Study of treatment process and development of oily sludge / H. Li, S.F. Song, B. Yang, Q. Xie // Advanced Materials Research. 2014. T. 838-841. pp. 2667-2672.