

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и энергетики

(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»

(наименование)

18.04.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки)

Рациональное использование природных и сырьевых ресурсов в химической технологии и  
нефтехимии

(направленность (профиль))

## ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ)

на тему Оптимизация технологии обезвреживания донных отложений нефтешламов

Обучающийся

С.И. Бариева

(Инициалы Фамилия)

(личная подпись)

Научный

руководитель

канд. пед. наук, доцент М.В. Кравцова

(ученая степень (при наличии), ученое звание (при наличии), Инициалы Фамилия)

## Оглавление

Введение.....	3
Глава 1. Теоретический анализ способов обезвреживания отходов нефтешлама.....	8
1.1 Характеристика жизненного цикла и свойства отходов нефтешлама ..	8
1.2 Сравнительный анализ способов обезвреживания нефтешламов .....	21
1.3 Патентный поиск способов обезвреживания отходов нефтешлама .....	37
1.4 Критерии эффективности обезвреживания отходов нефтешлама.....	41
1.5 Сфера применения обезвреженного грунта .....	41
Глава 2 Разработка эффективного способа обезвреживания отходов нефтешлама.....	45
2.1 Выбор и обоснование способа обезвреживания отходов нефтешлама ..	45
2.2 Расчет материального баланса процесса обезвреживания отходов нефтешлама.....	50
2.3 Расчет экономической эффективности использования физико – химического метода обезвреживания отходов нефтешлама.....	51
2.4 Моделирование процесса обезвреживания отходов нефтешлама .....	55
Глава 3 Экспериментальная часть.....	64
3.1 Экспериментальные исследования нефтешлама .....	65
3.2 Проведение экспериментов выбранных технологий по обезвреживанию отходов нефтешламов.....	67
Заключение .....	72
Список используемой литературы и используемых источников.....	76

## Введение

Актуальность и научная значимость настоящего исследования

Современные технологии невозможно представить без нефтяной промышленности, поэтому нефтесодержащие отходы являются весомой частью при учете анализа загрязнения экосистем. Объем образования нефтедобывающих и нефтеперерабатывающих компаний составляет более 1 млн тонн в год и порядка 0,7 млн тонн в год соответственно. Техногенные риски, которые связаны с накоплением нефтесодержащих отходов, необходимо снижать за счет использования эффективных методов их утилизации. При этом теряется около 3% нефти от годовой добычи с нефтесодержащими отходами. В целом объем образования нефтешламов при добыче 1 тыс. тонн сырой нефти составляет до 5 тонн отходов нефтешламов.

Ликвидация нефтесодержащих амбаров, в которых обеспечено хранение нефтесодержащих отходов, процесс энергозатратный и длительный. Нефтешламы относятся к 3 классу опасности отходов по степени их воздействия на окружающую среду согласно ФККО, что требует обеспечения выполнения всех условий безопасности при обращении с данными типами отходов.

Таким образом, актуальность исследования обусловлена следующими факторами:

- непрерывным образованием объемов нефтесодержащих отходов и отсутствием тенденции к их снижению;
- существующие методы обезвреживания нефтесодержащих отходов являются длительными, если мы используем биологическую переработку и энергозатратными и не мобильными, при использовании других способов переработки;
- использование в процессе обезвреживания нефтесодержащих отходов природных ресурсов (плодородных грунтов, водных) повышает негативное воздействие на окружающую среду;

– необходимостью сокращения затрат на переработку нефтешлама и создания экономически обоснованных способов обезвреживания нефтесодержащих отходов.

Объект исследования: технология обезвреживания отходов нефтешламов (донных отложений нефтешламов).

Предмет исследования: донные отложения нефтешламов в нефтешламовых амбарах (отходы нефтешлама).

Цель: повышение эффективности обезвреживания донных иловых отложений нефтешламовых амбаров для получения вторичных материальных ресурсов.

Гипотеза исследования состоит в предположении снижения периода обезвреживания отходов нефтешлама и повышение количества извлекаемых углеводородов при этом при использовании акустического воздействия в процессе разделения смеси, а также оптимизации технологии на этапе биологической очистки за счет изменения состава добавляемой смеси.

Для успешной реализации цели были сформулированы следующие задачи:

- провести теоретический анализ способов обезвреживания отходов нефтешламов для определения и обоснования наиболее эффективных;
- предложить способ обезвреживания отходов нефтешламов на месте их размещения и получения вторичного материального ресурса;
- провести оптимизацию биологического способа обезвреживания отходов нефтешламов на основе экспериментальных исследований при различных составах смеси.

Теоретико-методологическую основу исследования составили научные работы отечественных и зарубежных ученых в области исследования физико-химических методов и биологического обезвреживания отходов нефтешлама, так как Базенкова Е.И., Колесникова Н.М, Калачникова И.Г., Плещева О.В, И.С. Боровкова, В.В. Вольхин, Х.Б. Лукинс и Дж.В. Фостер, Водопьянов В.В, и Э.В. Чеботарва.

Методы исследования: анализ литературных источников, аналитические и экспериментальные исследования, патентный поиск, расчеты технологических процессов и оборудования. Математическое моделирование биологических процессов при использовании программного продукта «Mathcad».

Опытно-экспериментальная база исследования: на базе лаборатории кафедры «Химическая технология и ресурсосбережения» и НАЦ «Физико-химических и экологических исследований» Тольяттинского Государственного университета.

Научная новизна исследования состоит в предложении обезвреживания отходов нефтешламов на месте их размещения и получения вторичного материального ресурса на основе использования акустического способа сепарирования и подбора коагулятов и предложении изменения состава смеси на биологическом этапе обезвреживания, а именно отходы нефтешлама (38,5%)/отходы осадков сточных вод (38,5%)/отходы пивоваренных предприятий (пивной жмых) (11,5%)/опилки (11,5%).

Теоретическая значимость исследования заключается в анализе проблемы образования отходов нефтешламов и способов его обезвреживания как существующих технологий, физико – химического и биологического методов утилизации отходов; составлена, оценка жизненного цикла отходов нефтешлама, его классификация. Предложена и обоснована математическая модель процесса обезвреживания отходов нефтешламов на основе экспериментальных исследований, которая в дальнейшем обеспечит рациональный выбор биопрепаратов в соответствии с концентрацией нефтепродуктов и сроками обезвреживания и исключит затраты на проведение экспериментальных исследований.

Практическая значимость исследования заключается в возможности использования результатов работы по обезвреживанию отходов нефтешлама на стадии биологической очистки, что позволит повысить эффективность его переработки. Эффективность использования подтверждается

экспериментальными исследованиями и использованием метода математического моделирования процесса обезвреживания отходов нефтешлама в программе «Mathcad».

Достоверность и обоснованность результатов исследования обеспечивались: результатами экспериментальных исследований.

Личное участие автора в организации и проведении исследования состоит в поиске и анализе научной литературы по теме исследования, в подготовке и проведении экспериментальной части исследования, анализе полученных результатов, расчете и проектировании технологической части работы и формулировке выводов.

Апробация и внедрение результатов велись в течение всего исследования. Его результаты докладывались на следующих конференциях:

- участие в Международной научно-практическом семинаре «Экобиотехнологии утилизации отходов и ликвидации объектов накопленного вреда окружающей среде (НВОС)»;

- участие в XI Межвузовскую конференцию научных работ студентов имени чл.-корр. АН СССР Александра Александровича Яковкина «Физическая химия – основа новых технологий и материалов», Санкт–Петербург;

- участие во Всероссийском Инженерном Конкурсе, Москва, 2022г.;

- участие во Всероссийской Университетской лиги Science Slam 2022 г., Тольятти.

На конференциях представлены доклады по теоретической и практической частям диссертационной работы. По результатам конференций опубликованы тезисы в сборнике конференции:

Публикация в сборниках:

- Бариева С.И. Разработка эффективного способа обезвреживания нефтешлама // Сборник «Дни науки ТГУ» 2022 г.;

- Бариева С.И. Разработка эффективного способа обезвреживания отходов нефтешлама // Сборник «XI Межвузовская конференция научных

работ студентов имени чл.-корр. АН СССР Александра Александровича Яковкина «ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ – ОСНОВА НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И МАТЕРИАЛОВ»», Санкт-Петербург, 2022. С. 3-6.

На защиту выносятся:

– оптимизация принципиальной технологической схемы обезвреживания отходов нефтешлама на основе акустического способа сепарирования и подбора оптимальных коагулятов;

– предложение оптимизации биологического способа обезвреживания отходов нефтешлама на основе использования новой рецептуры: использование пивного жмыха как дополнительной питательной среды и дополнительного питания почвенной биоты.

Структура магистерской диссертации.

Работа состоит из введения, 3 глав, заключения, списка использованной литературы (источников) и содержит 24 рисунков, 18 таблиц, 10 формул. Основной текст работы изложен на 79 страницах.

## **Глава 1. Теоретический анализ способов обезвреживания отходов нефтешлама**

### **1.1 Характеристика жизненного цикла и свойства отходов нефтешлама**

#### **1.1.1 Анализ и проблемы образования отходов нефтешламов.**

Ежегодно в России образуется более от 4 до 7 млн. тонн нефтешламов, из них более 2,5 млн. тонн нефтешламов и нефтезагрязненных грунтов образуется в компаниях занимающихся нефтедобычей; 1,2 млн. тонн – на нефтеперерабатывающих предприятиях; 1,4 млн. тонн – нефтяных терминалах, при транспортировании нефтепродуктов. На одну тонну перерабатываемой нефти приходится 7 кг нефтешламов, что приводит к большому скоплению последних в земляных амбарах нефтеперерабатывающих предприятий [1].

На добывающий сектор приходится преобладающая доля в этом объеме - минимум 50%; на нефтепереработку – от 20% до 30%.

Так, с 1936 по 2016 гг. на территории Самарской области накопилось порядка 1,2 млрд. тонн отходов нефтешлама. Анализ накопления отходов нефтешламов: в России – 100 млн. тонн, в Азербайджане – 25 млн тонн, в Казахстане – 40 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 одной до пяти тонн нефтешлама.

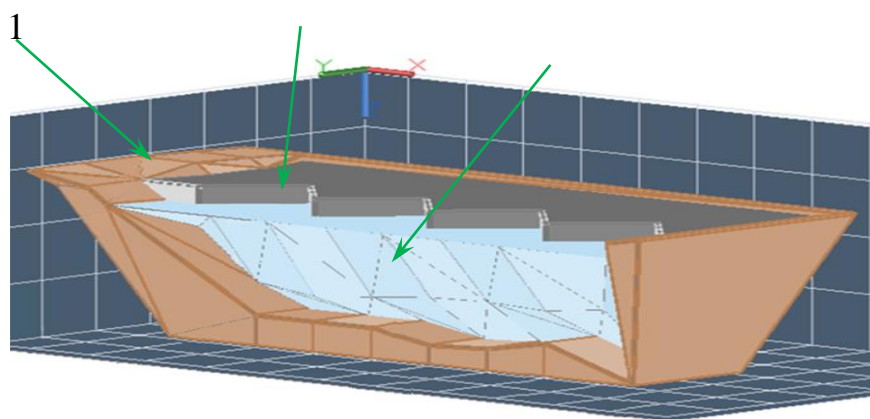
Таким образом, источниками образования отходов нефтешламов являются: добыча нефти, транспортировка нефти, переработка нефти, хранение и использование нефти.

«Также отходы нефтешламов классифицируют по типам: грунтовые, природные и резервуарные (амбарные).



При этом, невзирая на источник образования отхода нефтешлама его складирование осуществляется в амбары, закрытого либо открытого вида. В которых происходит процесс гравитационного отстаивания и расслоения отходов нефтешламов на три вида: легкие углеводороды; воду, содержащую углеводороды; иловые донные отложения углеводородов.

Верхний слой по свойствам имеет схожесть с сырой (товарной) нефтью, но под воздействием атмосферных осадков и солнечных лучей испаряются легкие фракции нефти, воды, нефтешлам переходит в пастообразную форму (рисунок 1) [6].



1-грунт; 2-водоэмульсия; 3-донный шлам

Рисунок 1 – Устройство шламового амбара

В большинстве случаев, на территории РФ предприятиями используются амбары открытого типа, которые в процессе хранения и складирования отходов нефтешламов подвергаются воздействию атмосферных явлений, таких как солнце, осадки, а также к развитию микроорганизмов, как аэробных, так и анаэробных бактерий. За счет их влияния, также с учетом наличия солей металлов, нефтешламовые амбары изменяют свой качественный и количественный состав. Свойства слоев нефтешлама представлены в таблице 1:

Таблица 1 – Свойства слоев нефтешламов

Параметры	Верхний слой	Средний слой	Нижний слой
Плотность, г/м <sup>3</sup> при 20°С	0,885-0,988	0,988-1,05	1,05-1,53
Содержание воды, %	≤ 20	≈ 90	≈ 35
Содержание нефти, %	81-98	≤ 10	10-44

Следует учитывать фактор длительности эксплуатации амбаров. Так, в связи с исторически сложившемся отношением к накоплению и складированию отходов нефтешламов амбары «строились» в виде выкопанной в грунте ямы, где подстилающим дном является суглинок. Было подсчитано, что в процессе гравитационного отстаивания протекает процесс фильтрации со скоростью  $\approx 0,05$  м/сут., а минерализация в подземных водах увеличилась в 3-50 раз, содержание нефтепродуктов изменилось в 6-12 раз. Количество легких и ароматических углеводородов в атмосферный воздух составляет 120 т/год, со средней концентрацией  $0,1 - 27$  мг/м<sup>3</sup>»[1].

«Как уже было сказано выше, в амбарах протекает процесс естественного гравитационного отстаивания, что влечет за собой «старение» эмульсии, за счет испарения легких фракций углеводородов, 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» [2].

Органическая часть чрезвычайно разнообразна по составу, состоит из углеводородов и их производных, преимущественно алканов и циклоалканов, непредельных и ароматических углеводородов, сернистых, кислородных и азотистых соединений, смол и асфальтенов- в большинстве гетеро- и полициклических соединений, во многом определяется составом исходной нефти, однако состав самого нефтешлама может сильно изменяться вследствие естественных процессов окисления, биологической деструкции

вследствие обсеменения микроорганизмами, испарения легких фракций углеводородов.

### **1.1.2 Оценка жизненного цикла отходов нефтешламов**

В работе рассмотрены варианты сценариев обезвреживания и утилизации отходов нефтешламов донных иловых отложений амбарного типа, существующими методами – размещение отходов без обезвреживания, захоронение, термический метод и биологический метод. «Для каждого из методов определены границы продукционной системы, а также проведена оценка воздействия на окружающую среду при утилизации отходов нефтешламов с учетом расположения отходов в умеренно–континентальном климатическом поясе и согласно требованиям стандартов являющимися идентичными международным стандартам ISO серии 14000:

– ГОСТ Р ИСО 14040 - 2010 «Экологический менеджмент. Оценка жизненного цикла. Принципы и структура»;

– ГОСТ Р ИСО 14041 - 2000 «Управление окружающей средой. Оценка жизненного цикла. Определение цели, области исследования и инвентаризационный анализ»;

– ГОСТ Р ИСО 14042 - 2001 «Управление окружающей средой. Оценка жизненного цикла. Оценка воздействия жизненного цикла»;

– ГОСТ Р ИСО 14043-2001 «Управление окружающей средой. Оценка жизненного цикла. Интерпретация жизненного цикла»;

– ГОСТ Р ИСО 14044- 2007 «Экологический менеджмент. Оценка жизненного цикла. Требования и рекомендации».

В случае размещение отходов без утилизации в соответствии с законодательством РФ, такой способ обращения с отходами запрещен. Воздействие на окружающую среду заключается в изъятии земель и привнесении загрязняющих веществ, содержащихся в составе отходов.

Захоронение отходов включает в себя пять основных этапов: строительство объекта захоронения; накопление отходов; откачка и реагентное осветление жидкой фазы, засыпка и рекультивация» [8]. По

каждому этапу определены основные количественные характеристики по расходу ресурсов и выходящим потокам в окружающую среду. В конструкции объекта захоронения предусмотрено использование геомембран для предотвращения негативного воздействия на окружающую среду, указанного на рисунке 2.



Рисунок 2 – Этапы метода захоронения отходов нефтешламов обезвоживание биологическими методом

Как показано на рисунке 3, метод компостирования включает в себя обезвоживание отходов с применением реагентов (флокулянтов, коагулянтов, деэмульгаторов) на различных установках, получивших наибольшее распространение с последующей биоремедиацией отходов нефтешлама или компостированием в буртах на открытых площадках.

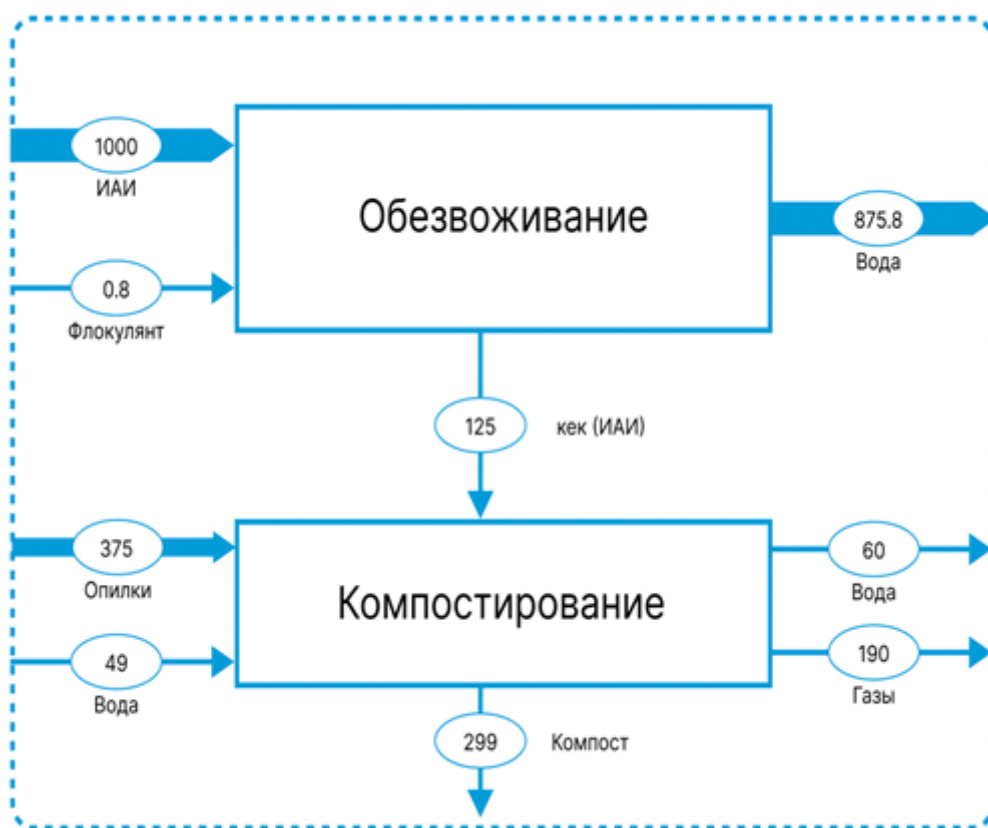


Рисунок 3 – Обезвреживание отходов нефтешлама компостированием

Проведя анализ по всем вышеперечисленным параметрам, данные были занесены в таблицу 2:

Таблица 2 – Относительное воздействие на окружающую среду по методам утилизации отходов нефтешлама

Способ обезвреживания отходов нефтешлама	Относительное воздействие на окружающую среду, у.е.		
	Токсичность для человека (раковые заболевания)	Токсичность для человека (нераковые заболевания)	Влияние на атмосферу и гидросферу
Захоронение	0,3	0,3	0,1
Биологическое обезвреживание	3,1	3,8	0,3

Если рассматривать метод захоронения отходов нефтешлама с точки зрения влияния на окружающую среду более детально, то основным негативным воздействием принимается удаление воды из обезвреживаемого

грунта. В работе не учитываются старение самой геомембраны и эмиссии загрязняющих веществ.

Процесс компостирования отходов нефтешламов считается самым небезопасным с точки зрения отсутствия влияния на процесс физико-химических методов, а также длительный срок проведения работ, порядка трех лет.

С точки зрения экотоксичности, было установлено, что самым безопасным с точки зрения утилизации отходов нефтешлама является захоронение отходов нефтяной промышленности. Самым опасным является биокomпостирование отходов нефтешлама, чуть безопасным компостирование иловых нефтяных донных отложений, за счет длительного срока проведения работ и не возможности проконтролировать химические превращения в буртах.

### **1.1.3 Токсичность нефтешлама и влияние на окружающую среду**

Влияние отходов нефтешлама на природные компоненты среды обусловлено токсичностью добываемых углеводородов и их спутников, большим разнообразием химических веществ, используемых в технологических процессах, недостаточной экологической безопасностью процессов.

Для загрязняющих веществ, присутствующих в нефтешламах, характерна высокая растворимость в воде, летучесть, они сами являются растворителями и могут концентрировать другие вещества.

При техногенном воздействии отходов нефтешлама на окружающую среду могут проявиться природные состояния гезоэкологической среды, что снижает ее естественную защиту, активизируя химические и экологические процессы.

Все это представляет опасность контакта нефтяных отходов с природной средой водных объектов, особенно с экосистемами. Учитывая, что в нефти находятся не только углеводороды, но и асфальтены, смолы, взаимодействуют между собой, влияя на качество атмосферного воздуха,

почвы и воды. Как известно, легкая фракция со временем улетучивается, что снижает процент воздействия на гидро- и литосферы от отходов нефтешламов.

Так, автор работы [3] изучил влияние отходов нефтешламов на эмбриональное развитие рыб. Так, при концентрации отходов нефтешламов в воде более 0,007 г/л, на 7 день наблюдалось торможение развития эмбрионов. Нормальное же развитие эмбрионов удалось получить в случае разведения отходов нефтешламов в 27 раз.

Влияние отходов нефтешлама за счет содержания в нем тяжелых металлов, ионов хлора, сульфат-ионов, ухудшают качество почв. Было установлено, что при содержании в почве более 15% нефтяных отходов даже на плодородных черноземных почвах плодородие снижается до нуля, на естественное восстановление почв может потребоваться 3-10 лет.

Основной проблемой при попадании отходов нефти или самой нефти закупориваются поры почв, что нарушает аэрацию грунта, что соответственно влияет на анаэробные микроорганизмы. Поэтому, необходимо не допускать превышение углеводов в почве не менее 0,1 г/кг. В случае превышения указанной выше концентрации в растительном сообществе отмечается мутагенез.

Учитывая вышесказанное, существует высокая необходимость в строгом контроле над количеством токсичных компонентов, парафинов нефти, смол, ионов тяжелых металлов и хлоридов [11].

#### **1.1.4 Классификация нефтешламов**

Приведём классификацию отходов нефтедобычи и нефтепереработки, предложенную институтом ТатНИПИНефть, по мере их расположения в амбаре, в таблице 3:

Таблица 3 - Классификация отходов нефтедобычи и нефтепереработки

Тип отхода	Вид отхода
Твердый	Донные осадки резервуаров
	Буровые растворы и шламы
	Нефтешламы разливов
	Нефтешламы переработки
	Нефтешламы трубопроводов
Жидкий	Пластовые воды
	Буровые сточные воды
	Прочие углеводородсодержащие жидкости образующиеся в процессе эксплуатации оборудования и трубопроводов
Газообразный	Попутный газ
	Углеводороды, образующиеся при испарении и утечках
	Не углеводородные компоненты H <sub>2</sub> S, CO <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub>

Следует отметить, что каждый амбар уникален по своему химическому составу. Это зависит от таких факторов как: месторождения нефти, возраста амбара, его географического расположения (климатического пояса расположения, температуры окружающей среды, осадков), частоты его наполнения и рекультивации, в зависимости от перечисленного и формируется классификация отходов нефтешламов.

### **1.1.5 Микробиологическое окисление углеводородов нефти и нефтепродуктов**

В ходе рассмотрения вопросов обезвреживания отходов нефтешлама необходимо рассмотреть протекающие в процессе ремедиации химические реакции и их разложения микроорганизмами.

К примеру, центральный углерод в n-парафинах, в результате первичной ферментации микроорганизмами использующие углеводы как источник энергии, окисляют их до первичных спиртов, а затем до альдегидов и далее в кислоту, как показано на рисунке 4.



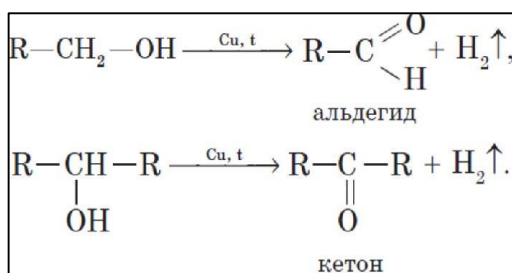
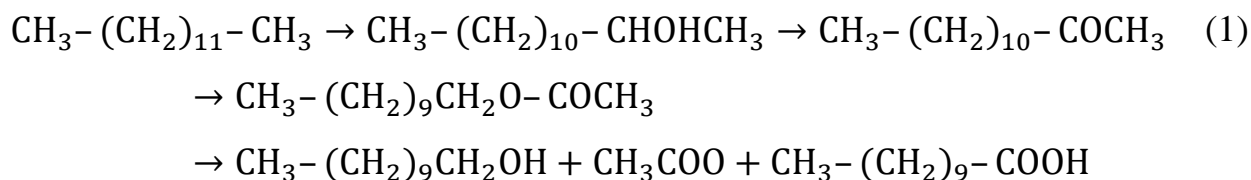


Рисунок 4 – Биологические превращения спирта в альдегид и альдегида в кислоту

Далее, можно предположить, что «в последующем от кислоты отщепляется двууглерод, который присоединяется в цикл трикарбонатных кислот. Х.Б. Лукинс и Дж.В. Фостер установили, что некоторые бактерии путем превращения н-алканов через метилкетоны переходят во вторичные спирты» [28].

Деградация тридекана культурой *Pseudomonas aeruginosa* представляет собой следующую цепочку превращений, формула 1:



Микробиологическое окисление алкенов может включать следующие реакции:

- окисление метильной группы с образованием ненасыщенных кислот;
- образование эпоксидов по двойной связи;
- образование диолов.

При этом ненасыщенные углеводороды могут окисляться одновременно и по двойной связи, так и по метильной группе.

Эфиروобразующие бактерии *Micrococcus cerificans* могут не затрагивать двойные молекулярные связи алкенов-1, а также возможны

развития сценариев, при которых алкены могут окисляться до диолов, оксалатов, ненасыщенных кислот.

Тетрадецены подвергаются окислению под действием *Pseudomonas aeruginosa*, до тетрадеценовой-13 кислоты и тетрадеканол-2.

В случае, если в замесе в качестве питательной среды, будут в наличии солод и экстракты кукурузы ряд грибов «и бактерий способны окислять циклопентаны, фенициклогексаны, циклогексисульвоны и других до соответствующих оксилпроизводных, пример показан на рисунке 5:

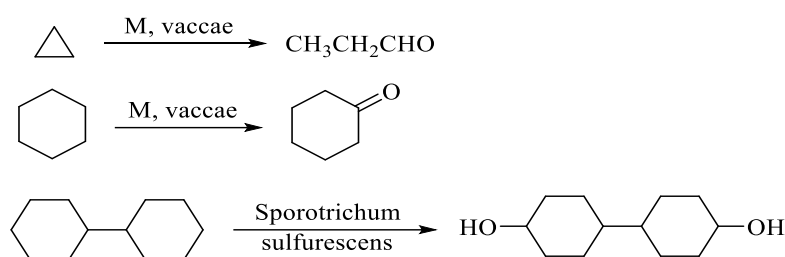


Рисунок 5 – Схема реакций окисления циклопропана, циклогексана и бициклогексила

К примеру, фенантрен переходит в 1-гидрокси-2-нафтановой кислоты, далее путем биохимической дегградации могут пойти по двум разным сценариям: до 1-гидрокси-2-нафтойную кислоту из салицитата и кетахола, последний расщепляется по орто- или мета пути до интермедиантов цикла Катехола, как указано на рисунке 6, или с образование прокатехата и о-фталата метаболизируется либо через салицилат и катехол, либо через образование о-фталата и прокатехата» [11].

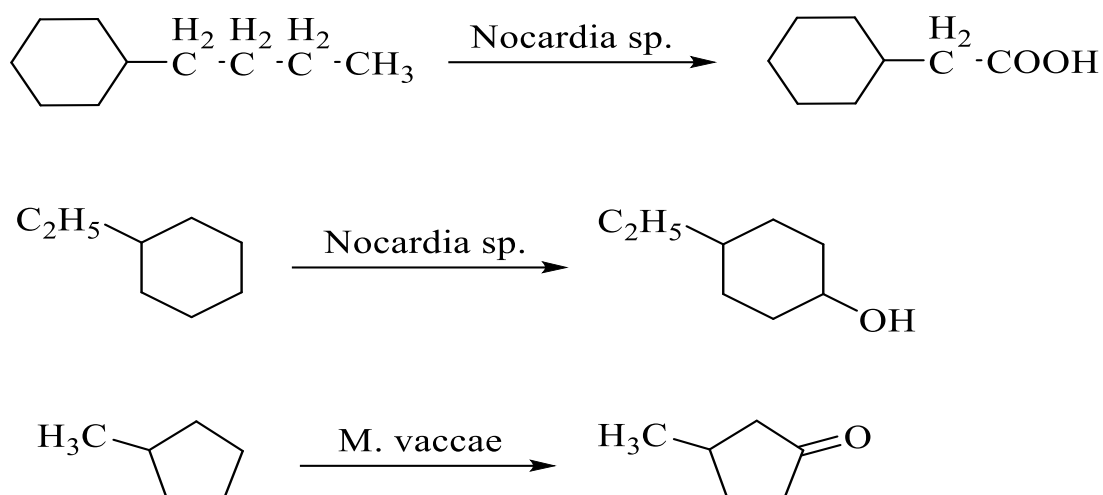


Рисунок 6 – Схема реакций окисления н-бутилциклогексана, этилциклогексана и метилциклопентана

Бактерии рода *Pseudomonas* способны полностью преобразовывать ароматические углеводороды до более простых циклических соединений. Варианты окисления представлены на рисунках 7, 8:

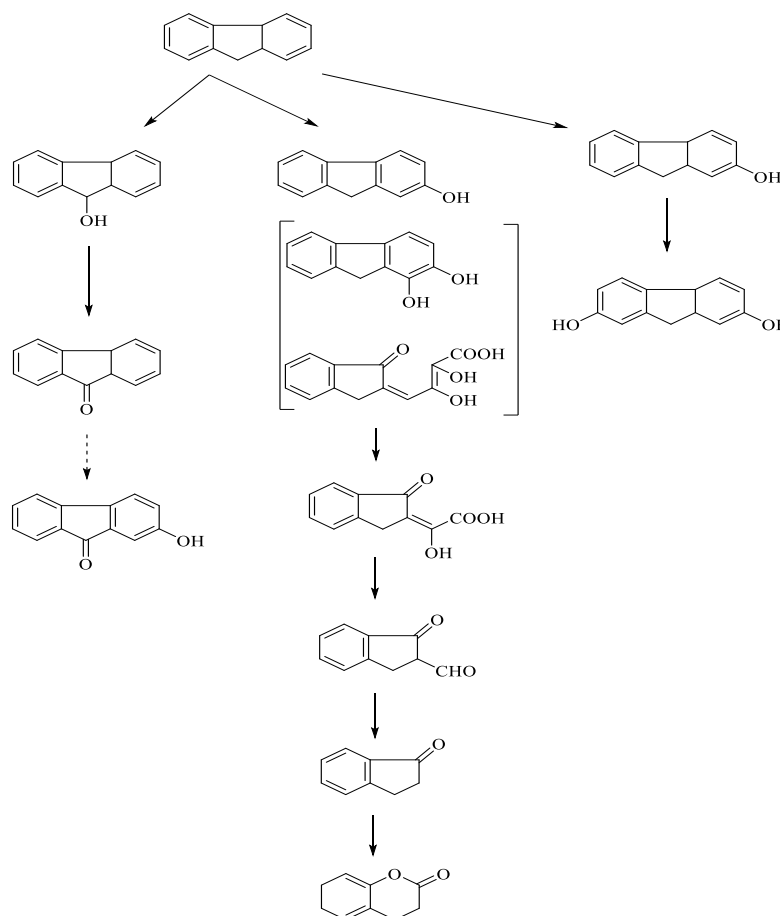


Рисунок 7 – Пути микробной деградации нафталина и фенантрена

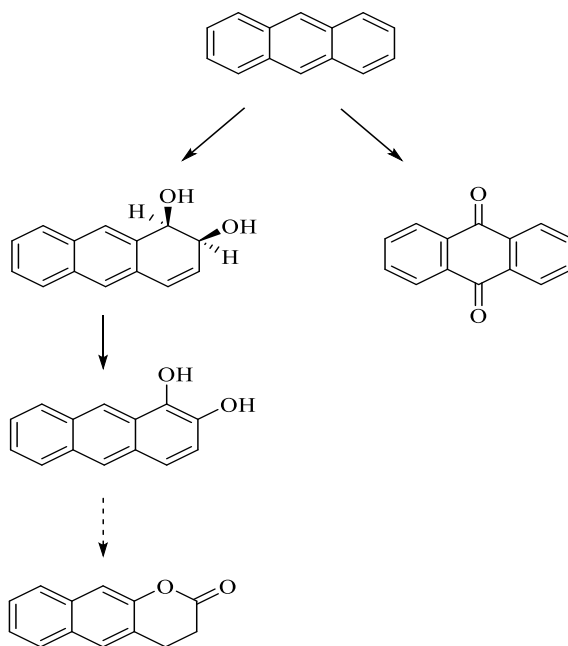


Рисунок 8 – Предполагаемые пути трансформации флуорена

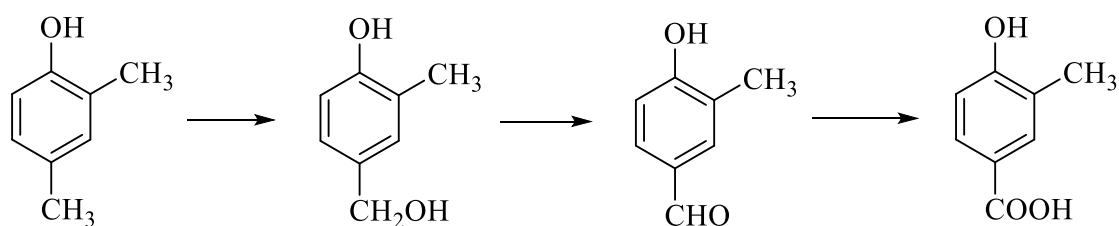


Рисунок 9 – Окисление 2-оксиметаксилола бактериями рода *Pseudomonas*

На рисунках 9 показаны «возможные пути окисления 2-оксиметаксилола и трансформации флуорена, содержащиеся в нефтешламе при помощи бактерий.

Можем наблюдать, количество протекающих реакций бесконечно велико ввиду чрезвычайного разнообразия состава нефтешлама, природы образования, видов используемых для его обезвреживания бактерий, как аборигенных, так и вносимых с биопрепаратами, компонентного состава, атмосферных явлений и многих других факторов» [10]. Деструкция отходов нефтешламов рассматриваемая нами как химический процесс весьма сложен и многообразен. В связи с этим можно сделать вывод, что сформировать

итоговые результаты превращения сложно и рассчитать их материальный баланс, как и рассматривать вопрос обезвреживания донных иловых масс нефтешлама в общем сценарии очень сложно.

## **1.2 Сравнительный анализ способов обезвреживания нефтешламов**

### **1.2.1 Анализ способов обезвреживания и переработки нефтешлама**

Согласно ФЗ № 89 «Об отходах производства и потребления» Обезвреживание отходов – уменьшение массы отходов изменение их состава, физических и химических свойств (включая сжигание, за исключением сжигания, связанного с использованием твердых коммунальных отходов в качестве возобновляемого источника энергии (вторичных энергетических ресурсов), и (или) обезвреживание на специализированных установках) в целях снижения негативного воздействия отходов на здоровье человека и среду.

«Сложность переработки нефтешлама заключается в его неоднородности. За время хранения нефтешлама в амбаре происходит разделение его по слоям. Верхние слои, более легкие продукты, зачастую это углеводороды. Нижний слой - механические примеси, выбуренная порода, грунт» [3].

Одним из самых распространенных способов обезвреживания отходов нефтешламов в России является сжигание. Популярность данного метода обусловлена его всесезонностью, мобильностью установок. Однако, в ходе применения метода сжигания отходов нефтешлама затрачивается большое количество энергии, невозможность использования получаемых в ходе работ газы выбрасываются в атмосферу, что загрязняет окружающую среду, данный метод является нерентабельным.

В целом для обезвреживания отходов нефтешлама применяются несколько видов его утилизации и переработки (таблица 4).

Таблица 4 – Анализ существующих методов обезвреживания отходов нефтешлама

	Разновидность метода	Достоинства	Недостатки
Термический	Сжигание в различных типах и конструкциях	– широкая сфера применения в рамках утилизации нефтесодержащих отходов; – кратное уменьшение объема поступающего сырья, которое на выходе превращается в золу; – высокая эффективность метода.	– ключевыми недостатками данного метода является то факт, что углеводороды, входящие в состав нефтесодержащих отходов при протекании процесса сжигания, выделяют большое количество продуктов сгорания, большинство из которых токсичны
	Пиролиз	– высокая степень разложение сырья при воздействии высокой температуры – возможность использования продуктов разложения для производственных нужд.	– при использовании данного метода, существует потребность в высоких энергетических затратах, которые влекут за собой финансовые затраты.
	Сушка	– кратное уменьшение объемов отходов; – сохранение ценных компонентов; – возможность комбинирования с другими методами утилизации.	– в рамках данного метода необходимо создать благоприятные условия, в виде подачи большого количества тепла.
	Термодесорбция	– высокая степень разложение сырья – возможность использования продуктов разложения для нужд предприятия	– данный метод обладает высокими материальными и энергетическими затратами.

Продолжение таблицы 4

	Разновидность метода	Достоинства	Недостатки
Физический	Фильтрация	<ul style="list-style-type: none"> <li>– низкие капитальные и операционные затраты на реализацию данного метода;</li> <li>– при использовании данного метода для фильтрации взвешенных твёрдых частиц, достигается максимальная эффективность.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– ключевым ограничением применяемого метода является необходимость многократной замены или регенерации фильтров очистки.</li> </ul>
	Экстракция	<ul style="list-style-type: none"> <li>– низкие капитальные и операционные затраты на реализацию данного метода;</li> <li>– экологически безопасные</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– к ограничениям данного метода можно отнести необходимость замены или регенерации фильтров, применение дорогостоящего растворителя, высокие энерго затраты из-за необходимости многократной регенерации растворителей, что влечет за собой финансовые затраты.</li> </ul>
	Центрифугирование	<ul style="list-style-type: none"> <li>– мобильность применяемого оборудования;</li> <li>– возможность полной автоматизации.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– трудность последующей утилизации получаемого продукта.</li> </ul>
	Сепарирование	<ul style="list-style-type: none"> <li>– компактность применяемого оборудования;</li> <li>– возможность использования оборудования в виде мобильного контейнерного исполнения.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– трудность последующей утилизации получаемого продукта.</li> </ul>
	Отстаивание	<ul style="list-style-type: none"> <li>– низкие капитальные и операционные затраты на реализацию данного метода;</li> <li>– возможность высокой очистки твердой фракции.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– основными недостатками применяемого метода является низкая производительность и высокая чувствительность к термодинамическим условиям процесса.</li> </ul>

Продолжение таблицы 4

	Разновидность метода	Достоинства	Недостатки
	Сорбция	– низкие капитальные и операционные затраты на реализацию данного метода; – возможность высокой очистки	– низкая работоспособность сорбента, в связи с чем, необходимо проводить частую его замену.
Химический	Окисление / нейтрализация	– при применении данного метода переработки отходов существует возможность с высокой эффективностью превращать обступаемое сырье в гидрофобный материал.	– данный метод имеет ряд ограничений, таких как: – неустойчивость образующихся композитов к грунтовой атмосферной воде, а также для реализации положительного эффекта необходимо использовать качественные дорогостоящие компоненты.
	Затвердевание путем диспергирования	– высокая эффективность: – возможность использования в последующем как сырье для изготовления дорожного битума	– требуется применение дополнительного оборудования: – значительное количество извести высокого качества: – проведение дополнительных исследований воздействия на окружающую среду образующихся гидрофобных продуктов.
Биологический	Анаэробная очистка	– отсутствие капитальных вложений.	– низкая эффективность утилизации отходов, а также ограничение температурного режима.
	Биоремедиация	– низкие капитальные и операционные затраты на реализацию данного метода; – возможность получение экологически чистого продукта.	– ограничение температурного режима (данный метод утилизации не применим при температуре +5 <sup>0</sup> С).



Однако, какой бы ни был использован метод обезвреживания отходов нефтешлама, все равно должно проходить биологическое обезвреживание, которое является самым безопасным для окружающей среды в расчете на будущее.

### **1.2.2 Обзор существующих технологий обезвреживания отходов нефтешлама физико – химическим методом**

В работе исследуются отходы нефтешлама собранные на месте добычи нефти в амбарах открытого типа – природные отстойники. Принцип действия, которых можно использовать и в промышленных целях. Так, на предприятиях могут применяться отстойники вертикального или горизонтального типа, в них нефть отстаивается за счет гравитационных сил в течении нескольких часов. При этом, в ряде работ по обезвреживанию отходов нефтешламов прибегают также и к термическому воздействию, то есть предварительно или в процессе отстаивания отходов подогревают их, для более высокого выхода углеводородных фракций. Так, в среднем, стоимость гравитационного отстаивания в 2022 году за 100 тонн составляло 3,7 млн рублей.

К достоинствам гравитационного метода отстаивания можно отнести его доступность, небольшие финансовые затраты в части эксплуатации и низкой стоимости установок. Также, данный метод, возможно, применять при других видах обезвреживания отходов нефтешлама, например, как начальный или подготовительный этап. К недостаткам относят длительную и низкую эффективность процесса отстаивания.

Распространённым методом обезвреживания отходов нефтешламов можно отнести сепарирование, декантирование. «Эффективность данного метода составляет порядка 60%. К основным техническим требованиям к аппаратам относят скорость барабана, скорость и мощность приводов шнека. Принцип действия сепарационного обезвреживания сводятся к разделению путем центрифугирования шлама на три фазы: углеводородную, водную и

механические примеси» [5]. Для более качественного обезвреживания отходов нефтешламов возможен предварительный нагрев.

К достоинствам применения обезвреживания отходов нефтешламов относят возможность разделение массы на фазы, что позволяет извлечь из него ценные углеводороды и воду, а также выделить твердую фазу, которую возможно обезвредить в дальнейшем.

В среднем стоимость одной установки трехфазного декантера составляет порядка 15-20 млн рублей, при этом, себестоимость переработки 1 тонны отходов нефтешламов составляет порядка 800-1100 рублей, из которых 350-500 рублей являются энергетические затраты.

Некоторые собственники ценных отходов предпочитают использовать «экстракционный метод с привлечением эмульгаторов, который селективно растворяю нефтепродукты, извлекая тем самым из отходов нефтешламов полезные продукты» [25].

К преимуществам данного метода относят высокую производительность получения ценных компонентов, а также возможность удалить вероятность слипания частиц углеводородов. К недостаткам использования данной технологии относят высокую стоимость, а также применение солей, которые могут негативно влиять на работу оборудования.

В последнее время все чаще применяют волновое и электромагнитное воздействие на нефтесодержащие отходы. «Метод микроволнового воздействия заключается в воздействии на отходы нефтешламов СВЧ – энергии, которые воздействуя на жидкую фазу шлама, увеличивается интенсивность соприкосновения между собой капель воды. При гравитационном методе обезвреживания отходов применяется тот же принцип воздействия волн, только звуковыми волнами. К достоинствам данных методов можно отнести доступность выполнения и высокие КПД. Недостатками метода являются сложность оборудования, высокие энергозатраты» [26], приведенные в таблице 5.

Таблица 5 – Обзор существующих технологий

Наименование метода	Наименование установки	Принцип действия (основные характеристики)	Достоинства	Недостатки
Сепарация	Установка «Флоттвег»	сепаратор на платформе: – тип центрифуги: АС 2000; – перерабатываемая среда: дизельное топливо, сырая нефть, минеральные масла и вода с нефтепродуктами, нефтесодержащие отходы; – производительность: 15 м <sup>3</sup> /ч	– «разделение с помощью центробежных сил – возможность уменьшения количества отходов и повторное использование части отделившейся воды, нефти» [26].	«– требуется специальное оборудование; неполнота отделения нефтепродуктов от образуемых осадков и сточных вод; невозможность разделения фаз с близкими значениями плотностей; область применения ограничена» [14]
		комплексная установка в контейнерном исполнении: – тип центрифуги: Z4E; – перерабатываемая среда: разнообразный нефтешлам; – в контейнере смонтировано необходимое оборудование для очистки резервуаров и/или переработки ловушечного нефтепродукта и/или очистки нефтешламовых амбаров; – производительность: 5 т/ч - 20 т/ч; – малый конический угол; – подогрев дистиллята		
	Декантеры «ГЕА Вестфалия»	– малый конический угол; – подогрев дистиллята; – низкие энергетические затраты	извлечение ценных фракций углеводородов, воды содержащей углеводороды и твердый остаток	ограниченная область применения, а также высокая сжимаемость твердых частиц

Продолжение таблицы 5

Наименование метода	Наименование установки	Принцип действия (основные характеристики)	Достоинства	Недостатки
Экстракция	Метод Lansco	– предварительное смешение диэмульгаторов со шламом и последующей сепарацией; смешение осуществляется в соотношении 1:0,5 – 1:2	– высокая производительность получения ценных компонентов; – возможность удалить вероятность слипания частиц углеводородов.	высокая стоимость, а также применение солей, которые могут негативно влиять на работу оборудования
	Unitired Solids Control	– реагентом выступает ПАВ; – смешение осуществляется в соотношении 1:0,5 – 1:2	–эффективность обезвоживания донного шлама составляет до 40%; – низкая себестоимость	– хлорсодержащие компоненты могут привести к раннему износу оборудования
	Mobil Oil	Применяют диэмульгаторы, которые добавляют в амбар. Затем раствор подогревается и осуществляется разделение на фракции.	– эффективность обезвоживания донного шлама составляет до 35%	– высокая себестоимость; – хлорсодержащие компоненты
Электромагнитное и волновое воздействие	Imperial Petroleum Recovery Corp	– «эмульсионный нефтешлам при температуре 20-70 °С подвергать микроволновому воздействию нефтесодержащей эмульсии, ускоряя тем самым последующее ее разделение на фазы центрифугированием и отстаиванием. Степень извлечения нефти на этой установке составляла 98%»[14].	– небольшие энергетические затраты; – получают нефтепродукт с содержанием воды менее 1% и воду с содержанием нефти до 500 мг/л	– период разделения на фракции занимает 48-50 часов

В связи с тем, что в работе рассматриваются шламы с высокой вязкостью и у собственников отходов нефтешламов процесс замеса возникают с выполнением качества выполнения работ по биоремедиации, было принято решение предварительно провести комбинированный физико-химический метод.

### **1.2.3 Обзор методов обезвреживания отходов нефтешлама биологическим методом**

Проблема «существования и исследования состава нефтешлама, а также его способов утилизации и переработки является предметом ряда научных работ, в которых авторы обозначают свою точку зрения на возможности обезвреживания отходов нефтедобычи и переработки» [16].

В данной работе был проведен анализ научных статей и работ, относящиеся к модернизации существующего технологического процесса, осуществляемого на базе ведущей в Самарской области нефтедобывающей компании.

Предлагаемая в данной работе схема, заключается во внесении препарата «Гумиком» непосредственно в иловые воды, которые накапливаются в процессе добычи и хранения нефтешлама, без ее откачивания. Данный технологический процесс будет описан в дальнейшем в пункте 1.2.4 Существующая технология по обезвреживанию нефтяного шлама препаратом «Гумиком», то есть до этапа замеса плодородного грунта.

В общей сложности, технология биологического обезвреживания отходов нефтешлама можно разделить на два типа:

- использовать аборигенные микроорганизмы почв, где расположены техногенные образования;
- внесении препаратов содержащие микроорганизмы, способные деструктировать углеводородные соединения в элементарные.

Для эффективной жизнедеятельности аборигенных почвенных микроорганизмов необходимо периодически осуществлять аэрацию обезвреживаемых почв, пролив водой, на начальном этапе обезвреживания.

Также необходимо вносить большое количество негашёной извести, гуминовые кислоты, которые в дальнейшем необходимо будет вносить на протяжении всего этапа биоремедиации отходов нефтешламов.

В ряде технологий авторами работ предлагается внесение помимо грунта торфа различной степени разложения и кислотности. В своей «статье «Получение биопрепарата на основе аборигенных микроорганизмов-нефтедеструкторов» авторы И.С. Боровкова, В.В. Вольхин из Пермский государственный технический университет пришли к выводу, что лучшими «переработчиками» нефтяных загрязнений в месте его попадания на почву являются микроорганизмы, находящиеся в этой почве, либо в почвах, находящихся недалеко от мест хранения отходов нефтешлама» [18].

Отличием второго метода от первого является внесением в отходы нефтешламов биопрепаратов, содержащих биодеструкторы. Так, «Путидойл», содержащий грибы рода *Pseudomonas putida*, используется для обезвреживания воды содержащий углеводороды не более 1%, после промывки железнодорожных цистерн, таблица 6. «DOP-UNI» содержащий представителей родов *Rhodococcus*, *Candida*, *Pseudomonas*, применяемый российскими предприятиями занимающиеся обезвреживанием замазочных грунтов.

В своей работе «Способ рекультивации нефтезагрязненных почв» Авторы работы Базенкова Е.И., Колесникова Н.М, Калачникова И.Г., и Плещева О.В. предложили в качестве биопрепарата использовать отработанные пивные дрожжи в составе 10-15% мертвых клеток, 60-80% гликогена. Кроме того, содержат соединения азота, этилового спирта, минеральных и органических кислот, в том числе уксусная кислота, ростовые вещества, витамины, парафины, ферменты, в момент первый вспашки нефтезгрязненных грунтов.

В таблице 6 указаны ряд препаратов, используемы в РФ для обезвреживания отходов нефтешлама биологическим методом:

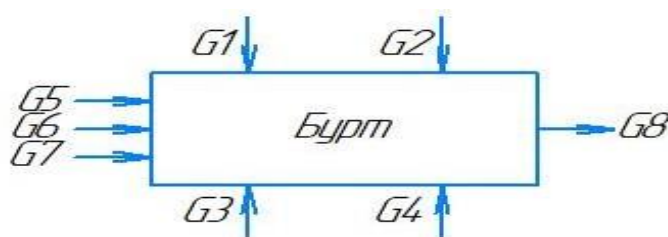
Таблица 6 – Препараты, способствующие деструкции отходов нефтешлама

Наименование препарата	Принцип действия (основные характеристики)	Достоинства	Недостатки
«Гуммиком»	– использование аборигенных микроорганизмов, обитающих в плодородном грунте, который замешивается нефтешлам. Также, используются гуминовые кислоты и цеолиты, которые являются питательной средой и для микроорганизмов и абсорбентами, соответственно.	– обезвреживают отходы нефтешламов	– длительный срок обезвреживания отходов нефтешлама; – отсутствуют дополнительные микроорганизмы;
Препараты содержащие дрожжи <i>Candida</i>	– разлагают ароматические соединения с концентрацией до 1% в грунтах, <i>Candida</i> sp. поглощает керосин, <i>Candidalipolytica</i> - сырую нефть в течение 120–200 суток	– разлагают сырую нефть за сезон	– разлагают ароматические соединения с концентрацией до 1% в грунтах
Бактерии вида <i>Actinobacter</i> sp.	– разлагают ароматические соединения с концентрацией до 0,8% в грунтах	– разлагают ароматические соединения	– разлагают ароматические соединения с концентрацией до 0,8% в грунтах; – необходимость применять дополнительное сырье для более качественного обезвреживания нефтезагрязненных грунтов.
Пивной жмых содержащий грибы дрожжей <i>Ganoderma lucidum</i>	– ускоряют процесс разложения нефти в течение двух лет, с необходимостью проводить ежемесячную вспашку обезвреживаемого грунта.	– бактерии, пивной жмых содержит в себе 60-80% гликогена. Кроме того, содержат соединения азота, этилового спирта, минеральных и органических кислот, в том числе уксусную кислоту, ростовые вещества, витамины, парафины, ферменты.	– длительный срок обезвреживания; – температурный условия не ниже +10 <sup>0</sup> С

Приведенные в таблице биопрепараты, используемые крупными компаниями-собственниками отходов нефтешлама. К сожалению, применяемые биопрепараты показывают свою эффективность при низком процентном содержании нефтешлама и небольшом объём загрязнителя грунта, к примеру, при разливах нефти или после промывки цистерн. Для обезвреживания больших объемов отходов нефтешлама необходимо время, порядка трех лет или же большое количество препарата, для качественного обезвреживания отходов нефтешлама. Также одним из главных вопросов остается температура – если температура воздуха будет ниже  $+5^{\circ}\text{C}$ , то процесс биоремедиации становится невозможным.

#### 1.2.4 Существующая технология по обезвреживанию нефтяного шлама препаратом «Гумиком»

Рассмотрим порядок обезвреживания отходов нефтешлама на действующей площадке с применением препарата «Гумиком» (Рисунок 10):



G1– нефтешлам, G2– грунт, G3– субстрат, G4 – известь, G5 –препарат «Гумиком», G6 – минеральные удобрения, G7 – масса растений, образующаяся в период ремедиации, G8 – обезвреженный грунт.

Рисунок 10 – Технологический процесс применения препарата «Гумиком»

Так, согласно представленной блок-схеме, осуществляется замес данных иловых отложений содержащие отходы нефтешлама с плодородным грунтом в соотношении 50/50, внесением в него негашеной извести в размере 0,15% от общей массы нефтеотходов, и кислот, доведя рН среды до нейтральной, и внесением от общей массы 15% препарата «Гумиком».



Работы по первичному замесу начитаются на площадке после установления среднесуточной температуры более +5<sup>0</sup>С

Повторное внесение препарата «Гумиком» осуществляется с периодичностью 15-45 дней, до установление среднесуточной температуры в +10<sup>0</sup>С срок цикличности внесения гуминовых кислот определяется степенью загрязнения отходов нефтешлама, представлены в таблице 7:

Таблица 7 - Количество и периодичность внесений минеральных удобрений и препарата «Гумиком»

Исходное содержание нефтепродукта в амбаре	Рекомендуемое количество внесений	Период внесений, суток
До 3%	1-2	1, 15
3-5%	1-3	1, 15, 45
5-8%	2-4	1, 15, 35, 60
8-10%	2-5	1, 15, 35, 55, 75
10-12%	3-6	1, 15, 35, 55, 75, 90
12-15%	3-7	1, 15, 35, 55, 75, 90, 120

После каждого внесения реагентов осуществляется дискование и вспашка буртов.

Полив почвы осуществляется при снижении влажности ниже 60 % от значения его полной влагоемкости. Аэрация осуществляется каждые 15–20 дней методом перекладки буртов, в ходе переворачивание грунта проводиться отбор пробы для аналитического контроля при каждом переворачивании грунта. Пробы отбираются с различных глубин 5 – 10 см, 0,5 м и 1 м, после чего из них формируется усредненная интегральная проба, которая отправляется на анализ.

### **1.2.6 Обоснования выбора предлагаемой технологии**

Обезвреживание отходов нефтешлама биологическим методом является самым распространенным и доступным способом. «В «Информационно – технологическом справочнике по наилучшим доступным технологиям» (далее ИТС НДТ), выделено три большие группы методов по обезвреживанию нефтешлама:

– первая группа методов – имеет целью выделение из шлама углеводородной фракции в чистом виде с последующим вовлечением в основной технологический процесс предприятий нефтехимии;

– методы второй группы – направлены на использование шламов в качестве вторичных энергетических либо сырьевых ресурсов без вовлечения в основе нефтехимического производство;

– третья группа методов – основана на биологической деструкции нефтесодержащих отходов. Методы данной группы наиболее широко используются ввиду относительной дешевизны и простоты осуществления, однако, по сути, компания теряет большие количества ценного вторичного сырья [19].

Так, составители справочника по наилучшим доступным технологиям провели опрос среди 43 компаний занимающиеся переработкой, транспортировкой и добычей нефти и нефтепродуктов. 20 компаний откликнулись на опрос и раскрыли информацию по работе обезвреживания отходов нефтешлама биологическим методом» [9]. По результатам, которого была составлена сравнительная таблица 8, из которой видно, что именно биологический метод обезвреживания является самым эффективным.

Таблица 8 – Сравнительная оценка экономических показателей технологий утилизации и обезвреживания биологическим методом

Код технологии утилизации или обезвреживания	Мощность, т/год	Капитальные затраты, млн руб./год	Эксплуатационные затраты, млн руб./год	Капитальные затраты, руб. на 1 т отхода	Эксплуатационные затраты, руб. на 1 т отхода	Приведенные затраты, руб. на 1 т отхода
НБ-Б-6	13750	138,673	9,360	10085	681	3202
НБ-Б-7	250000	11,171	2,234	45	9	20
НБ-Б-8.1	3912	23,803	7,194	6085	1839	3360
НБ-Б-8.2	6400	64,597	4,092	10093	639	3163
НБ-Б-8.3	500	52,228	3,304	104456	6608	32722
НБ-Б-8.4	512	24,626	6,039	48206	11796	23820
НБ-Б-8.5	126	7,460	5,130	59206	40714	55516
НБ-Б-8.6	2880	350,3	7,835	121632	2721	33129
НБ-Б-8.7	9652,5	110,82	2,830	11481	293	3163

Примечание - НБ – нефтесодержащие отходы, включая отходы при бурении, связанном с добычей сырой нефти, природного (попутного) газа и газового конденсата;  
 Б – биологические методы;  
 6,7,8 – порядковый номер анкеты по данному методу;  
 1,2,3,4,5,6,7 – № объекта данного метода.

Как видно из таблицы чем больше объем обезвреживаемого грунта, тем ниже себестоимость обезвреживания – 20 рублей за тонну, показанном на рисунке 11.

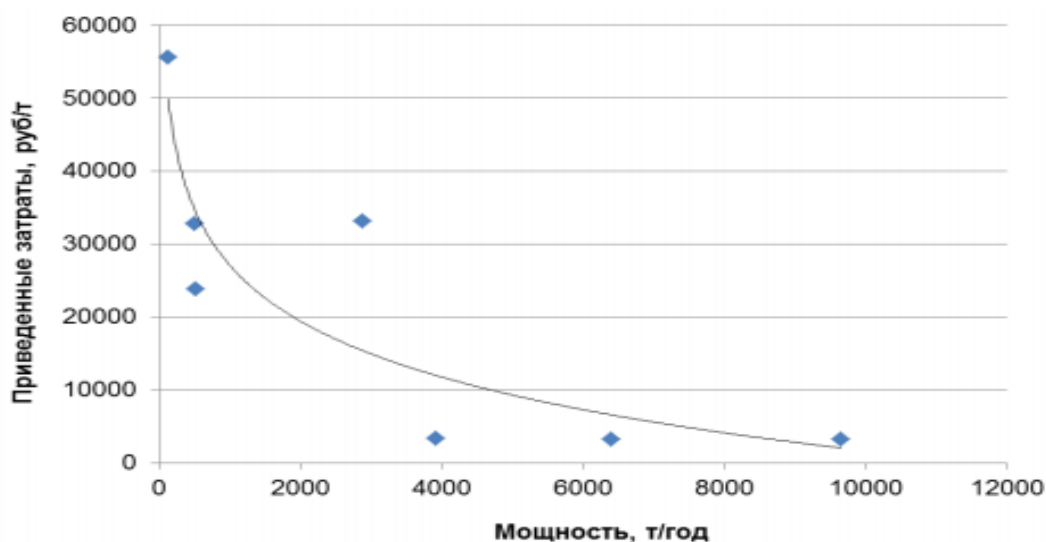


Рисунок 11 – График распределения приведенных затрат на 1 т отхода

Стоимость работ варьирует и может зависит как от компонентного и химического состава отходов нефтешлама, так и от объемов обезвреживаемого грунта.

### 1.2.5 Анализ существующих технологий переработки нефтешлама

На территории РФ, согласно ИТС НДТ применяют уже перечисленные в пункте 1.2.1, однако, какой бы ни был применен метод и, если полученный твердый остаток не используется как инертный материал в виде сырья для получения вторичных продуктов, собственники отхода применяют биологический метод обезвреживания, не смотря на ряд нюансов.

Так, из 43 респондентов 20 из них представили информацию по используемым ими методами биологического обезвреживания, представленными ИНС НДТ в таблице 9.

Таблица 9 – Сравнительный анализ биоремедиантов нефтяного шлама

Наименование метода	Преимущества метода	Период разложения, сут.	Примечание
Препараты содержащие дрожжи <i>Candida</i>	разлагают ароматические соединения с концентрацией до 1% в грунтах, <i>Candida</i> sp. поглощает керосин, <i>Candidalipolytica</i> - сырую нефть.	за 120–200	на поверхности почвы уничтожают бактерии <i>Actinomyces</i> и <i>Geotrichummarium</i> .
Бактерии вида <i>Actinobacter</i> sp.	дают 80%-ный эффект очистки от ароматических соединений.	за 35	—
«Олеоворин»	на промышленных площадках северной железной дороги показали, очищение грунта на 78%.	за 90	—
«Путидойл»	эффективно очищает грунты от нефтезагрязнений и фенол содержащих осадков шпалопропиточных заводов на 90 %.	—	—
«Сойлекс»	обладает более широким спектром применения: грунт, содержащий до 1 % нефти, очищается на 90 %	за 140	наиболее эффективно действует при pH = 4,5–8,5, температура от +10°C до + 42°C.

Самыми эффективными методами являются препараты содержащие дрожжи *Candida*, с условием содержания в нем не более 1% нефтепродуктов, что в рассматриваемом случае, является малой долей для обезвреживания.

### **1.3 Патентный поиск способов обезвреживания отходов нефтешлама**

В работе рассматривались методы обезвреживания отходов нефтешлама физико-химическим методом, после которого образуются остатки, содержащие песок, щебень, грунты и углеводороды от 60 до 5% так называемый кек. Предприятия, являющиеся собственниками ценных углеводородов, содержащихся в отходах нефтешлама утилизируя их, в большинстве своем применяют биологическое обезвреживание. Согласно ФККО нефтяные шламы являются отходами 3 класс опасности, биологическое обезвреживание позволяет снизить токсичность до 4 класса опасности. В работе был проведен анализ по подбору наилучших доступных технологий так и патентный поиск, приведенный в таблице 10:

Таблица 10 – Патентный поиск

Номер патента	Наименование	Принцип действия (основные характеристики)
RU 2078740 C1	Способ переработки нефтяного шлама	– «способ переработки нефтяных шламов, включающий фильтрование нагретого до 45 <sup>0</sup> С нефтяного шлама, повторное нагревание, фильтрование, центрофугирование, сепарирование, выделение трех фаз нефтепродуктов, водной эмульсии и механических примесей, содержащих тяжелые углеводороды, отличающиеся тем, что исходный нефтешлам предварительно обрабатывают деэмульгатором, а после нагревают до 45 <sup>0</sup> С отстаивают с выделением четвертой фазы водно–иловой суспензии, при этом механические примеси отмывают углеводородным растворителем, обрабатывают водным паром, а водно–иловую суспензию используют в качестве питательной среды для выращивания микроорганизмов, затем механические примеси и водно–иловую суспензию с выращенными микроорганизмами объединяют и осуществляют обезвреживание, полученной смеси анаэробными микроорганизмами с последующей доочисткой в анаэробных условиях, после чего вносят грибной инокулянт, культивируют, отделяют грибную биомассу и выводят очищенный песок и глину» [21].
RU 2605990 C2	Способ обезвреживания нефтешлама	– «способ обезвреживания нефтешламов, включающий загрузку нефтешлама в емкость, внесение обезвреживающего компонента, перемешивание смеси до однородной массы, при этом в качестве обезвреживающего компонента используют измельченные и расплавленные при температуре 90-118 <sup>0</sup> С отходы термопластичных полимеров: полиэтилен низкого давления и полиэтилен высокого давления, смешение осуществляют при соотношении компонентов, масс. %: полиэтилен низкого давления – 30, полиэтилен высокого давления – 10, нефтешлам – 60» [17].
RU 2421290 C1	Способ микробиологического обезвреживания нефтешламов и нефтезагрязненных грунтов	– «способ микробиологического обезвреживания нефтешламов и нефтезагрязненных грунтов, включающий подготовку технологической площадки в зоне оптимального теплового воздействия факела, размещение на ней заранее подготовленного для микробиологического обезвреживания нефтешлама и нефтезагрязненного грунта, дальнейшее периодическое рыхление и орошение полученной смеси, отличающийся тем, что в качестве источника тепла для поддержания оптимальных условий биодеградациии нефтесодержащих отходов используют тепловую энергию факельных систем от сжигания попутного нефтяного газа – способ по п.1, отличающийся тем, что технологическую площадку располагают в зоне оптимального теплового воздействия факела с учетом влияния розы ветров» [15].

Продолжение таблицы 10

<p>RU 2516853 C2</p>	<p>Способ обезвреживания нефтешламов</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– «способ обезвреживания нефтешламов, включающий получение обезвреживающей композиции путем извлечения из нефтешлама тяжелой фракции, содержащей высокомолекулярные углеводороды, перемешивания указанной фракции с реагентом на основе оксидов щелочноземельных металлов, проведения экзотермической реакции гидратации с получением гранул, содержащих высокомолекулярные углеводороды, и с использованием указанных гранул для фильтрации водной фракции нефтешлама при последующем их обезвреживании, отличающийся тем, что гранулы обезвреживающей композиции получают с содержанием высокомолекулярных углеводородов в количестве не менее 15-25 мас.%, а для фильтрации водной фракции нефтешлама указанные гранулы используют в смеси с керамзитом, затем загрязненные после фильтрации гранулы в смеси с керамзитом и оставшимися фракциями нефтешлама перемешивают с реагентом на основе оксидов щелочноземельных металлов, проводят реакцию гидратации и карбонизации с получением обезвреженного продукта;</li> <li>– способ по п.1, отличающийся тем, что для получения обезвреживающей композиции в качестве фракции, содержащей высокомолекулярные углеводороды, используют нефтепарафиновую пасту;</li> <li>– способ по п.2, отличающийся тем, что используют нефтепарафиновую пасту, содержащую высокомолекулярные углеводороды в количестве 40-50 мас.%;</li> <li>– способ по п.1, отличающийся тем, что для получения обезвреживающей композиции в качестве фракции, содержащей высокомолекулярные углеводороды, используют осадок емкостей нефтехранилищ;</li> <li>– способ по п.1, отличающийся тем, что для получения обезвреживающей композиции реагент на основе оксидов щелочноземельных металлов добавляют при перемешивании к фракции, содержащей высокомолекулярные углеводороды, в количестве не менее 30 мас.%;</li> <li>– способ по п.1, отличающийся тем, что реакцию гидратации для получения обезвреживающей композиции проводят при температуре 70-100°С;</li> <li>– способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве реагента на основе оксидов щелочноземельных металлов используют негашеную гидрофобизированную известь;</li> <li>– способ по п.7, отличающийся тем, что в качестве реагента на основе оксидов щелочноземельных металлов используют смесь, содержащую (в мас.%): оксид магния не более 5, гидрофобизатор 5-20, оксид кальция, остальное» [21].</li> </ul>
----------------------	--	--

Продолжение таблицы 10

RU 2431532 C1	Способ обезвреживания нефтезагрязненных земель и нефтешламов	<p>– «способ обезвреживания нефтезагрязненных земель и нефтешламов путем смешивания очищаемого грунта со структуратором, например песком или опилками, удобрением и биодеструктором, отличающийся тем, что по мере формирования отдельных рабочих участков с каждого производят отбор проб доставленного грунта на содержание нефтепродуктов, результаты которых через регистратор подают в блок анализа, который после сравнения с нормативными данными выдает через дополнительный расчетный блок персональные рекомендации о необходимом количестве структуратора и о необходимом количестве удобрений и биопрепарата для подготовки очищаемого слоя на данном рабочем участке; удобрения вносят в подготовленную на участке почвенную массу в виде 0,07-0,1% раствора из расчета 0,5- 1 г/м<sup>2</sup>; проводят периодический отбор проб очищаемого слоя на содержание нефтепродуктов с отдельных рабочих участков, по результатам которых расчетный блок выдает количественные рекомендации по дополнительному внесению ингредиентов в очищаемый слой каждого рабочего участка или команду на освобождение этого рабочего участка для очередной порции очищаемого грунта;</p> <p>– способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве биодеструктора применяют биопрепарат «Дестройл» (штамм бактерий <i>Acinetjbaacter sp. JN-2</i>) в виде 0,06-0,1% суспензии из расчета 0,5-1,5 л/м<sup>2</sup>;</p> <p>– способ по п.2, отличающийся тем, что готовят суспензию предварительным смешиванием расчетного количества препарата с небольшим количеством воды, с последующим разведением в 0,04-0,1%-ном растворе азотнофосфорных удобрений, аэрированием до 6 ч при периодическом, через 2-3 ч, интенсивном перемешивании в течение 20-30 мин;</p> <p>– способ по любому из пп.2 и 3, отличающийся тем, что биопрепарат «Дестройл» наносят на очищаемый слой дождеванием - в виде суспензии, приготовленной в соотношении 0,6-1,0 г препарата на 1,0 л технической воды» [15].</p>
---------------	--	---

Как видно из приведённых в таблице патентов, в большинстве случаев биологический метод проводят в рамках обезвреживания кека, так и обезвреживания отходов нефтешлама биологическим методом без предварительной очистки.



## **1.4 Критерии эффективности обезвреживания отходов нефтешлама**

Согласно ИТС степень утилизации отходов нефтешлама рассматривают как количественный показатель технологии утилизации нефтесодержащих отходов, представляющий собой:

- при извлечении нефти или нефтепродуктов – отношение массы извлеченных при утилизации нефти или нефтепродуктов к массе нефти или нефтепродуктов, содержащихся в нефтесодержащем отходе;

- производство из нефтесодержащих отходов продукции - доля массы нефтесодержащих отходов, перешедшая в продукцию.

Так, при химическом, термическом и физико-химическом методе обезвреживания отходов нефтешлама ориентируются на количество извлеченной товарной нефти или массу обезвоженного остатка. К примеру, после сепарационной установки с использованием коагулянтов содержание углеводородов может составлять не более 1% в твердом остатке.

Также, определяют эффективность обезвреживание отходов нефтешлама по результатам фито- и биологического тестирования. Так, критериями оценки в фиторемедиации являются всхожесть, прорастание, площадь листовой массы, развитие корневой системы.

При биологическом тестировании критериями являются число смертности среди тест-объектов.

## **1.5 Сфера применения обезвреженного грунта**

Как уже говорилось выше, в амбарах находящиеся отходы нефтешламов происходит процесс гравитационного отстаивания и расслаивание на три основные фракции, а также и то, что содержимое резервуаров является ценным сырьем. Так, ряд компаний, в чьих активах находятся отходы нефтешламов, максимально используют все три вида отхода.

Легкие углеводороды, плавающие на поверхности амбаров, собирают. После разделения отходов нефтешлама и извлечения из них углеводородов их соединяют вместе и отправляют в начальный цикл получения продуктов нефтепереработки. Так, по своим качественным и количественным показателям данная нефть очень схожа с сырой (товарной) нефтью.

Воду, содержащую углеводороды, отправляют на очистку и в дальнейшем ее используют как техническую воду на производстве и получении продуктов предприятия. Также, ряд предприятий использует данную воду в качестве основной среды для увеличения биомассы предназначенной для обезвреживания отходов нефтешлама. Еще одним вариантом использования воды служит пролив буртов, в которых происходит биологическое обезвреживание отходов нефтешламов.

Твердый остаток, содержащий углеводороды, песок, грунт, щебень, применяют в битумных массах в качестве инертного материала, что значительно уменьшает стоимость конечного выполнения работ. Также, одним из основных способов применения обезвреженных отходов нефтешлама является производство строительных материалов – изготовление фасадной и тротуарной плитки.

Грунт, после биологического обезвреживания, применяют в качестве инертного материала для отсыпки автомобильных дорог или как подложку под основным асфальтобетонным полотном. Также, обезвреженный грунт используют и для отсыпки слоев между прессованными кубами ТКО на полигонах. Обезвреженный грунт также применяют повторно, при замесе необезвреженного грунта отходов нефтешлама в качестве грунта, насыщенного микроорганизмами, способными перерабатывать углеводороды, тем самым осуществляется значительная экономия не только денежных средств, затрачиваемых на плодородный грунт, но и сохраняется окружающая среда. Также, грунт после биологического обезвреживания в ряде случаев используют как минеральные добавки в сельском хозяйстве, в

связи с большим содержанием в нем кислот, макро и микроэлементов, углерода, который служит основным строительным материалом у растений.

#### Вывод по главе 1

В первой главе работы был проведен анализ источников образования отходов нефтешлама и способов его переработки на основе химического и физического его состава.

Проанализирован жизненный цикл отходов нефтешламов, показавший, что биологическое обезвреживание в геобуртах является более экологически безопасным способом обезвреживания в сравнении с компостированием. Помимо этого, отходы нефтешламов негативно воздействуют на микроорганизмы и растительность, обитающих в почвах вблизи амбаров.

Изучен процесс деструкция отходов нефтешламов при использовании биологических штаммов.

Предприятия применяют разнообразные пути решения по утилизации и вовлечению отходов в качестве вторичного ресурса производства. Широко применяются методы физико – химического, термического и биологического обезвреживания отходов нефтешламов, что обуславливается либо экономическими показателями, либо требованием законодательства по необходимости уменьшения количества отходов имеющихся в активах предприятий на протяжении многих лет. Одними из самых востребованных методов утилизации считается применение пиролиза, сепарации и термодесорбции. После всех перечисленных методов остается кек, твердый остаток с небольшим содержанием нефтеотходов, который используют либо в качестве инертного материала для получения вторичных продуктов переработки, либо дообезвреживают остаток биологическим методом.

Методы, когда привлекают дополнительные микроорганизмы, используя биопрепараты или же аборигенные микроорганизмы, присутствующие в плодородном грунте, считают биологическими, это самый распространённый метод. Согласно ИТС НДТ биологический метод обезвреживания отходов нефтешлама используется на 20 площадках их 43

респондентов, собственников нефтяных отходов. Несмотря на всю простоту, у данного метода есть ряд недостатков: нерентабельность утилизации, так и причинение вреда окружающей среде.

Применяемый на технологической площадке метод обезвреживания отходов нефтешлама с использованием препарата «Гумиком» позволяет обезвредить донные иловые отложения нефтешламовых амбаров за период в три сезона (года). Данный способ утилизации отходов нефтяной промышленности весьма зависит от погодных условий, занимает значительные территории полигона, а также наносит значительный урон окружающей среде.

В связи с этим возникает необходимость более детально рассмотреть возможные варианты обезвреживания отходов нефтешлама и поиска эффективной технологии утилизации отхода. В работе рассмотрены методы, позволяющие снизить вязкость отходов нефтешлама, что позволит осуществлять более качественный замес обезвреживания, рассмотрены варианты замены используемого сейчас плодородного грунта, а также возможность привлечения дополнительных микроорганизмов.

## **Глава 2 Разработка эффективного способа обезвреживания отходов нефтешлама**

### **2.1 Выбор и обоснование способа обезвреживания отходов нефтешлама**

В работе исследуются отходы нефтешлама собранные на месте добычи нефти в амбарах открытого типа – природные отстойники. Принцип действия которых, можно использовать и в промышленных целях. Так, «на предприятиях могут применяться отстойники вертикального или горизонтального типа, в них нефть расслаивается за счет гравитационных сил в течение нескольких часов. При этом в ходе гравитационного отстаивания применяю термическое воздействие и небольшим воздействием избыточного или повышенного давления» [13]. В среднем, стоимость гравитационного отстойника на 2022 год составляла 3,7 млн. рублей.

К достоинствам гравитационного метода отстаивания можно отнести его доступность, небольшие финансовые затраты в части эксплуатации и низкую стоимость установок. Также, данный метод, возможно применять, и при других видах обезвреживания отходов нефтешлама, например, как начальный или подготовительный этап. К недостаткам относят длительную и низкую эффективность процесса отстаивания.

К более распространённому и часто применяемому методу обезвреживания отходов нефтешламов можно отнести «сепарационный метод, а именно декантирование. «Процесс обезвреживания будет проходить более эффективным в случае суспендированного остатка не более 60%. Основными техническими требованиями к декантору является высокая скорость барабана, скорость и мощность приводов шнека» [28]. Принцип действия сепарационного обезвреживания сводятся к разделению путем центрифугирования шлама на три фазы: углеводородную, водную и

механическую примеси» [24]. Для более качественного обезвреживания отходов нефтешламов возможно предварительный нагрев.

«К достоинствам применения данного метода можно отнести эффективность метода разделения отходов нефтешлама, что позволяет извлечь ценные фракции углеводородов, воду, содержащую углеводороды и твердый остаток. К недостаткам метода относят неполнота отделения нефтепродуктов без дополнительных технологии и химических реагентов, ограниченная область применения, а также высокая сжимаемость твердых частиц, что приводит к уменьшению непрерывного метода эксплуатации.

В среднем стоимость одной установки трехфазных декантера составляет порядка 15-20 млн рублей, при этом, себестоимость переработки 1 тонны отходов нефтешламов составляет порядка 800-1100 рублей, из которых 350-500 рублей являются энергетические затраты» [27].

Также, ряд предприятий, выполняющих работы по обезвреживанию отходов нефтешлама применяют экстракционный метод. Принцип действия данного метода является использование эмульгаторов, которые селективно растворяют нефтепродукты и извлекают полезные компоненты нефти.

К преимуществам данного метода относят высокую производительность получения ценных компонентов, а также возможность удалить вероятность слипания частиц углеводородов. К недостаткам использования данной технологии относят высокую стоимость, а также применение солей, которые могут негативно влиять на работу оборудования.

В последнее время все чаще применяют «волновое и электромагнитное воздействие на нефтесодержащие отходы. Метод микроволнового воздействия заключается в воздействии на отходы нефтешламов воздействия СВЧ – энергии, которые воздействуя на жидкую фазу шлама, увеличивает интенсивность соприкосновения между собой капель воды. При гравитационном методе обезвреживания отходов применяется тот же принцип воздействия волн, только звуковыми волнами» [30]. К достоинствам данных методов можно отнести доступность выполнения и высокие КПД.

Недостатками метода являются сложность оборудования, высокие энергозатраты.

Для «обезвреживания рассматриваемого нами отходов нефтешлама было принято решение применить комбинированный метод. Это позволит нам максимально обезводить донные иловые шламы, и получить ценные углеводородные фракции, которые возможно будет применить в процессе получения нефтехимической продукции, а также воду, содержащую углеводороды» [29].

Принципиальной разницей ранее существовавших физико-химических методах разделения нефтесодержащих отходов стало то, что в ней, помимо декантора с добавлением деэмульгаторов установлена акустическая установка, которая позволит более эффективно разделить полученную смесь, и уменьшит слипаемость твердых частиц нефтешлама к стенкам отстойника. Блок-схема предлагаемой технологии указана на рисунке 12.



Рисунок 12 – Блок-схема предлагаемой физико – химической модели обезвреживания отходов нефтешлама

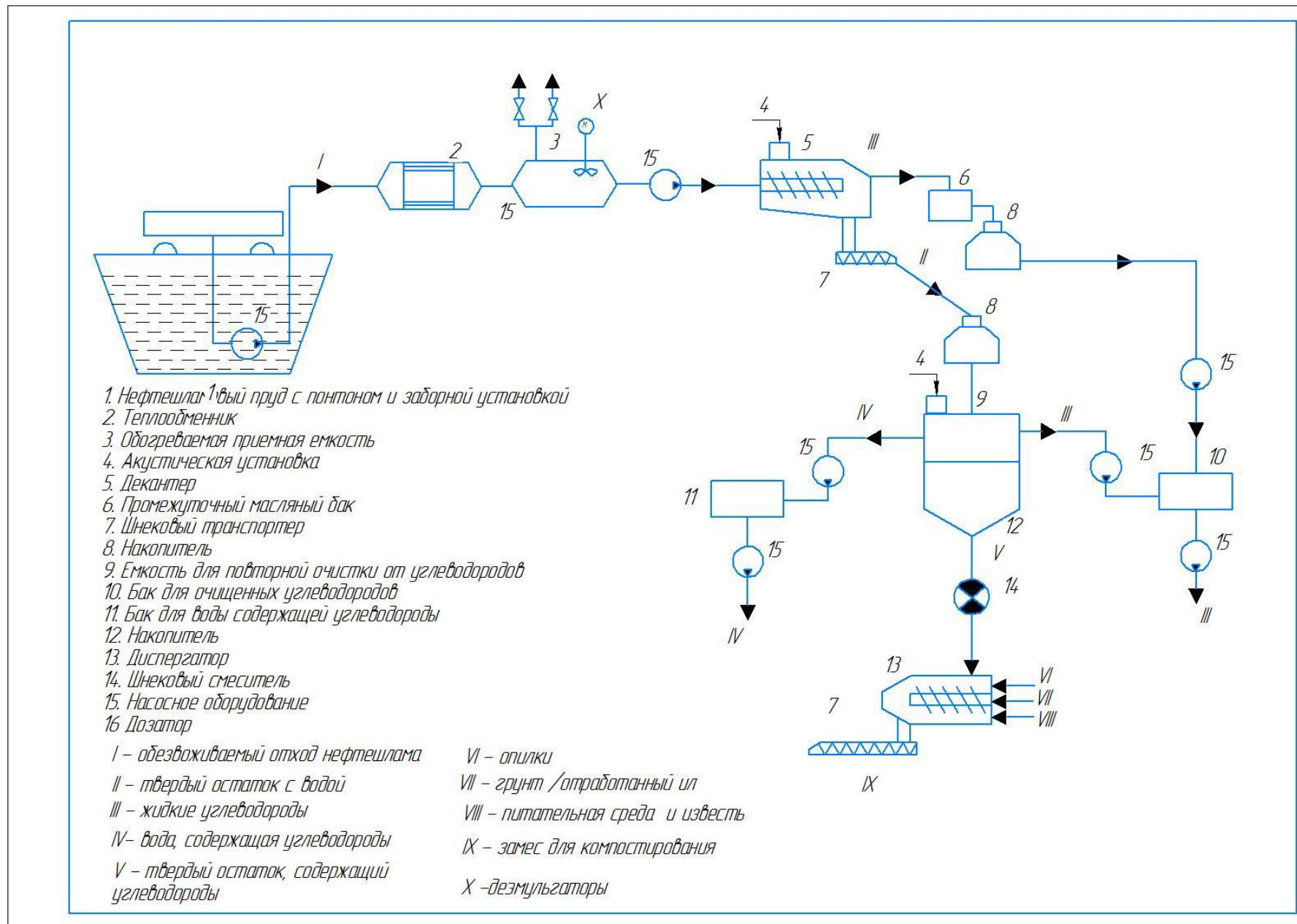


Рисунок 13 – Принципиальная схема физико – химического метода обезвреживания отходов нефтешлама



На принципиальной схеме (рисунок 13) показан предлагаемый метод удаления углеводов из отходов нефтешлама. Так, согласно схеме, осуществляется забор эмульгированной, нижней донной фазы отходов нефтешлама, в теплообменник, в котором проходит нагрев остатка. Откуда он попадает в приемную емкость, в которой происходит смешивание твердого подогретого остатка с деэмульгаторами, которые после поступают в сепаратор – декантор, где происходит расслоение на три фазы: углеводородную (поток III), воду, содержащую углеводороды (поток V) и твердый остаток, содержащий углеводороды (поток IV). Из сепаратора поток III отправляется в накопительную емкость 10, а поток II, который содержит водный твердый остаток с углеводородами в емкость 8, из которой попадает в емкость 9, где происходит доочищение и разделение на III поступающий в емкость 10, поток IV поступающий в емкость 11 и V потоки. Твердый остаток попадает в емкость 14 шнековый смеситель, в котором происходит замес твердой фазы, содержащей углеводороды с компонентами обезвреживания биологическим методом, который возможно разместить на полигоне открытым методом или же в геомембранные трубы для дальнейшего компостирования. Варианты замесов будут приведены ниже.

Очищенные углеводороды и воду, содержащую углеводороды возможно направить на процессы получения вторичных продуктов из них, а твердые отходы содержащие углеводороды поступят на биологическое обезвреживание с применением пивного жмыха. Эффективность обезвреживания твердых отходов нефти пивным жмыхом была уже выполнена и экспериментально доказана.

## 2.2 Расчет материального баланса процесса обезвреживания отходов нефтешлама

Комплекс работ по обезвреживанию нефтешлама размещенного на технологической площадке осуществляется препаратом «Гумиком». Технология процесса представлена на рисунке 10 в пункте 1.2.4:

Исходные данные отходов нефтешлама.

Исходные данные по параметрам производства звукоизоляционных панелей из полиэфирного волокна за год:

- количество воды в нефтешламе:  $G_{\text{воды}} = 8,3$  кг;
- количество механических примесей:  $G_{\text{примеси}} = 33,5$  кг;
- количество нефтепродуктов:  $G_{\text{нефтепродукты}} = 57,0$  кг;
- соли:  $G_{\text{соли}} = 1,2$  кг;
- извлеченные углеводороды:  $G_{\text{углеводороды}} = 54,4$  кг
- вода, содержащая углеводороды:  $G_{\text{вода с углеводородами}} = 8,7$  кг

Уравнение материального баланса имеет вид (2):

$$G_{\text{воды}} + G_{\text{примеси}} + G_{\text{нефтепрод}} + G_{\text{соли}} - G_{\text{углеводороды}} - G_{\text{воды с углеводородами}} - G_{\text{потери}} = G_{\text{обезвоженный остаток}} \quad (2)$$

Массу получаемого обезвоженного отхода нефтешлама по формуле (3):

$$G_{\text{обезвоженный остаток}} = 8,3 + 33,5 + 57,0 + 1,2 - 54,4 - 8,7 = 36,9 \text{ т} \quad (3)$$

Произведем расчет потерь, которые составляют 5 %, по формуле (4):

$$G_{\text{потери}} = G_{\text{обезвоженный остаток}} \cdot 0,05 \quad (4)$$
$$G_{\text{потери}} = 36,9 \cdot 0,05 = 1,8$$

Рассчитаем массу, полученную на выходе после обезвоживания:

$$G_{\text{обезвоженный остаток}} = 8,3 + 33,5 + 57,0 + 1,2 - 54,4 - 8,7 - 1,8 = 35,1 \text{ т}$$

На основании проведенных расчетов составим материальный баланс по обезвоживанию отходов нефтешлама из расчета на 1 тонну донных иловых отложений и внесем их в таблицу 11.

Таблица 11 – Материальный баланс обезвоживания отходов нефтешлама

Приход			Расход		
Компонент	Масса, т	Содержание, %	Компонент	Масса, т	Содержание, %
Вода, содержащаяся в отходах нефтешлама	8,3	8,3	Углеводороды	54,4	54,4
Примеси, содержащаяся в отходах нефтешлама	33,5	33,5	Вода, содержащая углеводороды	8,7	8,7
Нефтепродукты, содержащаяся в отходах нефтешлама	57,0	57,0	Обезвоженный остаток	35,1	35,1
Соли, содержащаяся в отходах нефтешлама	1,2	1,2	Потери	1,8	1,8
Итого:	100	100	Итого:	100	100

По результатам расчета можно сказать – применяя физико–химический метод обезвоживания отходов нефтешлама предприятие получит от 48 –55% товарной нефти, что позволит получить доход со статьи ранее не числящихся доходов. В связи с этим рассчитаем себестоимость получения товарной нефти из отходов нефтешлама.

### **2.3 Расчет экономической эффективности использования физико – химического метода обезвоживания отходов нефтешлама**

В работе была подобрана технология, позволяющая получить товарную нефть их отходов нефтешламов, а также выполнить замес твердого остатка, не привлекая к работам тяжелую технику.

Так, в работе был проведен анализ существующих технологий и произведен подбор оптимальной технологии. Согласно техническим характеристикам, производительность установки, выполняющей обезвоживание отходов нефтешлама составляет от 50 до 80 м<sup>3</sup> при затратах на электроэнергию в среднем в 70 кВт/ч в течение 92,7 часов, возможно рассчитать среднюю себестоимость затрат электроэнергии всего процесса (Таблица 12).

Таблица 12 – Расчет себестоимость обезвоживания отходов нефтешлама

Объем нагрева исходного сырья, м <sup>3</sup>	Исходная температура сырья, °С	Конечная температура сырья	Время нагрева и поддержания температуры	Потребление кВт/час	Затраты электроэнергии кВт/час	Сумма затрат, (5,8 руб. за 1 кВт/ч)
1000	10	40	92,7	70	6489	37636,2

С учетом того, что спецтехника не участвует в процессе замеса, рассчитаем сумму экономии на отсутствии данной техники. За объем расчета возьмем 1000 м<sup>3</sup>. Согласно регламенту, применяемому на полигоне, где осуществляется биологическое обезвреживания отходов нефтешлама, используют экскаватор и самосвал, стоимость работ рассчитаем в таблице 13.

Таблица 13 – Затраты на замес грунта

Наименование работ	Используемая техника	Кол-во техники	Вместимость груза м <sup>3</sup>	Время работы	Расценка маш.час руб	Стоимость
Замес плодородного грунта с отходами нефтешлама в объеме 1000м <sup>3</sup>	экскаватор	2	0,65	143,82	1950	280449
	самосвал	2	10	338,7	1710	579177
Итого:						859626

«Предлагаемый инновационный метод утилизации отходов, в основе которого будет использоваться сепарационная установка, позволяет выделять 20% – 50% объема нефтепродукта, пригодного для закачки в установку подготовки нефти. Получаемая продукция после обработки на установки подготовки нефти соответствует качеству товарной нефти. Проанализировав рынок продажи товарной нефти можно сделать вывод, что средняя стоимость одной тонны нефти составляет 26 000 руб./м<sup>3</sup>. Используя данную информацию, был проведен расчет выделения возможной прибыли от реализации нефтепродукта, полученного после утилизации в объеме 1000 м<sup>3</sup> или 1,2·10<sup>-100</sup>% от общего объема отходов, числящиеся в объектах размещения отходов» [4] (таблица 14).

Таблица 14 – Расчет возможной прибыли от реализации потенциального продукта из расчета за 1 м<sup>3</sup>

Объем потенциального продукта (м <sup>3</sup> )	Себестоимость подготовки товарной нефти на УПН (руб./м <sup>3</sup> )	Стоимость товарного продукта (руб./м <sup>3</sup> )	Стоимость товарного продукта с учетом затрат на подготовку (руб./м <sup>3</sup> )	Возможная прибыль от реализации продукта (млн. рублей)
1000	4 466	26 000	19 934	19,5

Также, был проведен анализ рынка продаж грунта, который можно использовать для обсыпки дорог или использования его в повторном процессе биоремедиации. Средне – рыночная стоимость грунта составляет 1100 руб/м<sup>3</sup>. При этом, следует рассчитать два варианта:

- в случае приобретения основных компонентов;
- в случае приобретения всех компонентов, участвующих в биоремедиации.

Расчеты сведены в таблицу 15.

Таблица 15 – Расчет возможной прибыли от реализации потенциального продукта из расчета за 1 м<sup>3</sup>

Объем потенциального продукта, м <sup>3</sup>	Себестоимость обезвреженного грунта, руб./м <sup>3</sup>	Себестоимость обезвреженного грунта с учетом заключения договоров на утилизацию, руб./м <sup>3</sup>	Стоимость товарного продукта, руб./м <sup>3</sup>	Возможная прибыль от реализации продукта, руб.
1000	45000	17000	110000	55000/ 93000

Реализация данного подхода утилизации нефтесодержащих отходов позволит:

- сократить негативное воздействие на окружающую среду за счет кратного уменьшения объема размещенных отходов в открытой среде;
- сократить транспортные затраты;
- исключить дополнительные затраты на покупку дорогостоящих препаратов, которые составляют на сегодняшний день 50% от общей суммы договора;
- сократить время утилизации отходов в 2 раза;
- выделить потенциальный продукт высокой ликвидностью – углеводороды и обезвреженного грунта, стоимость которого за 1 м<sup>3</sup> составляет 19534 руб/м<sup>3</sup>, до 93 000 руб/м<sup>3</sup>, соответственно;
- проводить работы на месте размещения отходов;
- максимально сократить расходы на компоненты ремедиации грунта в 1,5 раза.

То есть, удалив из технологического процесса этап замеса, получим возможность сэкономить на отсутствии спецтехники, что позволит сократить затраты до 860000 рублей в год, а доход может составить до 93000 руб/м<sup>3</sup>. В расчетах не учитывается случае поломки техники и простоя процессов биоремедиации.

После проведения обезвоживания отходы нефтешлама разделяются на три вида: углеводороды  $C_4 - C_{30}$ ; воду, содержащую углеводороды; твердый остаток.

## 2.4 Моделирование процесса обезвреживания отходов нефтешлама

В работе рассматривается метод обезвреживания отходов нефтешламов биологическим методом. В связи с тем, что лабораторные испытания могут весьма долгий процесс, применяют математическое моделирование, которое позволит рассчитать вероятное течение событий. Так в своей статье «Математические модели изменения концентрации нефти в загрязненных почвах под действием сорбентов и микроорганизмов» под авторством Э.В. Чебаторева представил математические модели с применением обезвреживания отходов нефтешлама биологическим методом с применением биодеструкторов и сорбентов» [7].

В таблице 16 представлена спецификация принятых обозначений и численные значения основных параметров, входящих в математическое описание:

Таблица 16 – Специфика принятых обозначений и численные значения параметров

Символ	Наименование	Размерность	Численное значение
$C_0$	Часть компонентов нефти разлагаемых под действием физико-химических факторов	$\frac{мг}{кг}$	39,89
$C_1$	Часть компонентов нефти, разлагаемые под действием микроорганизмов	$\frac{мг}{кг}$	$C_1 = (1 - \delta) \cdot C_0$
$C_2$	Часть компонентов нефти, поглощаемых сорбентом	$\frac{мг}{кг}$	$C_2 = \delta C_0$
$M$	Концентрация нефтеразлагаемых микроорганизмов	КОЕ	$6,1 \cdot 10^6$
$\mu$	Максимальная скорость роста микроорганизмов при данных условиях	$\frac{мг}{кг}$	0,03

Продолжение таблицы 16

Символ	Наименование	Размерность	Численное значение
K	Константа, численно равная концентрации субстрата, при которой скорость роста культуры равна половине максимальной	у.е.	$4,7 \cdot 10^4$
$\alpha^{-1}$	Коэффициент, показывающий, какая часть поглощенного субстрата идет на приращение биомассы	у.е.	-1
$\lambda$	Скорость отмирания клеток	мес	0,4
$\beta$	Кинетический коэффициент ( $\beta > 0$ )	у.е.	0,28
$\psi$	Коэффициент, характеризующий поглощение свойства сорбента	у.е.	4,51
$\delta$	Коэффициент, зависящий от характера загрязнения и свойств почвы		0,79
t	Время	месяц	6

Рассмотрим математическую модель изменение концентрации отходов нефтешламов в почвах с применением биоразлагаемых деструкторов. Так, модель Моно описывает процесс изменения качества субстрата под действием микроорганизмов по формуле 5:

$$\frac{\partial C_0}{\partial t} = \frac{\alpha \mu C_0}{C_0 + R} \cdot M \quad (5)$$

$$\frac{\partial M}{\partial t} = \frac{\mu C_0}{C_0 + K} \cdot M - \lambda M$$

Примем, что обезвреживаемый нефтешлам будет являться субстратом, а имеющиеся в нем углеводороды будут веществами, которые и будут перерабатывать микроорганизмы» [3]. Рассмотрим линейную модель разложения компонентов нефти под действием физико – химическим методом по формуле 6:

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = -\delta C_1 \quad (6)$$



Начальные условия для системы будут иметь вид, выраженный в формуле 7:

$$M = M_0, C = C_0, C_1 = (1 - \delta) \cdot C_0, C_2 = \delta C_0 \quad (7)$$

С учетом действия физико – химических факторов, модель обезвреживания отходов нефтешламов с учетом внесения в субстрат нефтеразлагающих микроорганизмов модель будет составлена по формуле 8:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial C_0}{\partial t} = \frac{\partial C_1}{\partial t} + \frac{\partial C_2}{\partial t} \\ \frac{\partial C_1}{\partial t} = -\delta C_1 \\ \frac{\partial C_2}{\partial t} = \frac{\alpha \mu C_2}{C_2 + R} \cdot M \\ \frac{\partial M}{\partial t} = \frac{\mu C_2}{C_2 + K} \cdot M - \lambda M \end{array} \right. \quad (8)$$

Внеся все данные в программу «Mathcad» и получим математическую модель следующего вида, рисунок 14, 15, 16:

Исходные данные:

$$\text{ORIGIN} := 1$$

$$t := 6 \quad \sigma := 0.7 \quad \mu := 0.04 \quad K := 4.7 \cdot 10^4$$

$$M := 6.1 \cdot 10^5 \quad \alpha := 0.31 \quad \lambda := 0.4$$

C0 - начальная концентрация нефтепродуктов в грунте

$$C0 := 39890 \frac{\text{г}}{\text{кг}}$$

C1 - нефтепродукты, разлагаемых под действием физико-химических методов

$$C1 := (1 - \sigma) \cdot C0$$

C2 - нефтепродукты, разлагаемых под действием микроорганизмов

$$C2 := \sigma \cdot C0$$

$$\underline{C} := \begin{pmatrix} C1 \\ C2 \\ C0 \\ M \end{pmatrix}$$

$$D(t, C) := \begin{bmatrix} -\sigma \cdot C_1 \\ \frac{-\alpha \cdot \mu \cdot C_2}{C_2 + K} \cdot C_4 \\ -\sigma \cdot C_1 + \left( \frac{-\alpha \cdot \mu \cdot C_2}{C_2 + K} \cdot C_4 \right) \\ \frac{\mu \cdot C_2}{C_2 + K} \cdot C_4 - \lambda \cdot C_4 \end{bmatrix}$$

Рисунок 14 – Расчет изменения концентраций нефтепродуктов в грунте

	1	2	3	4	5
1	0	$1.197 \cdot 10^4$	$2.792 \cdot 10^4$	$3.989 \cdot 10^4$	$5.5 \cdot 10^5$
2	0.02	$1.18 \cdot 10^4$	$2.787 \cdot 10^4$	$3.967 \cdot 10^4$	$5.458 \cdot 10^5$
3	0.04	$1.164 \cdot 10^4$	$2.782 \cdot 10^4$	$3.946 \cdot 10^4$	$5.416 \cdot 10^5$
4	0.06	$1.147 \cdot 10^4$	$2.777 \cdot 10^4$	$3.925 \cdot 10^4$	$5.374 \cdot 10^5$
5	0.08	$1.132 \cdot 10^4$	$2.772 \cdot 10^4$	$3.904 \cdot 10^4$	$5.333 \cdot 10^5$
6	0.1	$1.116 \cdot 10^4$	$2.767 \cdot 10^4$	$3.883 \cdot 10^4$	$5.292 \cdot 10^5$
7	0.12	$1.1 \cdot 10^4$	$2.763 \cdot 10^4$	$3.863 \cdot 10^4$	$5.252 \cdot 10^5$
8	0.14	$1.085 \cdot 10^4$	$2.758 \cdot 10^4$	$3.843 \cdot 10^4$	$5.211 \cdot 10^5$
9	0.16	$1.07 \cdot 10^4$	$2.753 \cdot 10^4$	$3.823 \cdot 10^4$	$5.171 \cdot 10^5$
10	0.18	$1.055 \cdot 10^4$	$2.748 \cdot 10^4$	$3.803 \cdot 10^4$	$5.132 \cdot 10^5$
11	0.2	$1.04 \cdot 10^4$	$2.744 \cdot 10^4$	$3.784 \cdot 10^4$	$5.092 \cdot 10^5$
12	0.22	$1.026 \cdot 10^4$	$2.739 \cdot 10^4$	$3.765 \cdot 10^4$	$5.053 \cdot 10^5$
13	0.24	$1.012 \cdot 10^4$	$2.734 \cdot 10^4$	$3.746 \cdot 10^4$	$5.014 \cdot 10^5$
14	0.26	$9.976 \cdot 10^3$	$2.73 \cdot 10^4$	$3.727 \cdot 10^4$	$4.976 \cdot 10^5$
15	0.28	$9.837 \cdot 10^3$	$2.725 \cdot 10^4$	$3.709 \cdot 10^4$	$4.938 \cdot 10^5$
16	0.3	$9.7 \cdot 10^3$	$2.721 \cdot 10^4$	$3.691 \cdot 10^4$	...

Рисунок 15 – Результаты расчета изменения концентраций нефтепродуктов в грунте

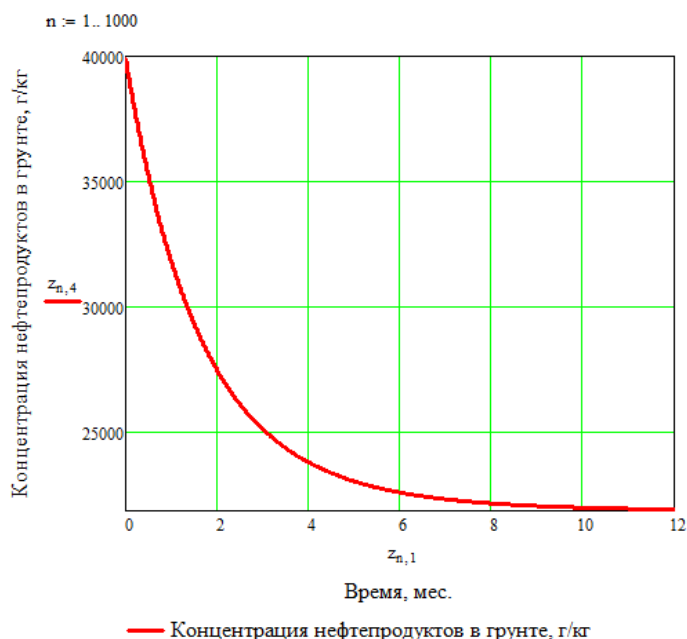


Рисунок 16 – Зависимость концентрации нефтепродуктов в грунте от времени

Составим математическую модель комплексного обезвреживания отходов нефтешламов, в которой будет учитываться внесение в обезвреживание нефтезагрязненного грунта сорбентов (опилок), показанного в формуле 9:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial C_0}{\partial t} = \frac{\partial C_1}{\partial t} + \frac{\partial C_2}{\partial t} - k \cdot \frac{\partial C_3}{\partial t} \\ \frac{\partial C_1}{\partial t} = -\delta C_1 \\ \frac{\partial C_2}{\partial t} = \frac{\alpha \mu C_2}{C_2 + R} \cdot M \\ \frac{\partial C_3}{\partial t} = \beta \left( C_0 - \frac{C_3}{\psi} \right) \cdot M \\ \frac{\partial C_2}{\partial t} = \frac{\alpha \mu C_2}{C_2 + R} \cdot M \end{array} \right. \quad (9)$$

В случае расчета участия в процессе биоремедиации опилок, которые принимаются за сорбент необходимо учитывать их влагоемкость и природу их происхождения, что соответственно снижает количество углеводородов в

почве. Для учета данных факторов внесем начальные условия для системы уравнений по формуле 10:

$$M = M_0, C = C_0, C_1 = (1 - \delta) \cdot C_0, C_2 = \delta C_0, C_3 = 0 \quad (10)$$

где коэффициент  $\delta$  представляет часть нефти, разлагаемой под действием микроорганизмов.

Составим математическую модель в программе «Mathcad», представленные на рисунках 17,18,19:

Исходные данные:

ORIGIN := 1

t := 6     $\sigma := 0.7$      $\mu := 0.04$      $K := 4.7 \cdot 10^4$      $\beta := 0.28$

$\alpha := 0.31$      $\lambda := 0.4$      $\psi := 4.51$      $k := 0.12$

C0 - начальная концентрация нефтепродуктов в грунте

C0 := 39890  $\frac{\text{мг}}{\text{кг}}$

C1 - нефтепродукты, разлагаемых под действием физико-химических методов

C1 := (1 -  $\sigma$ ) · C0

C2 - нефтепродукты, разлагаемых под действием микроорганизмов

C2 :=  $\sigma$  · C0

C3 - часть компонентов нефтепродукты, поглощаемые сорбентом

C3 := 0

M - количество микроорганизмов в грунте

$M := 6.1 \cdot 10^5$

$C := \begin{pmatrix} C_0 \\ C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ M \end{pmatrix}$

$P(\tau, C) := \begin{bmatrix} -\delta \cdot C_2 + \left( \frac{-\alpha \cdot \mu \cdot C_3}{C_3 + K} \cdot C_5 \right) - k \cdot \left[ C_1 - \frac{C_3}{\psi} \right] \\ -\delta \cdot C_2 \\ \frac{-\alpha \cdot \mu \cdot C_3}{C_3 + K} \cdot C_5 \\ \beta \cdot \left( C_1 - \frac{C_3}{\psi} \right) \\ \frac{\mu \cdot C_3}{C_3 + K} \cdot C_5 - \lambda \cdot C_5 \end{bmatrix}$

Рисунок 17 –Входные данные для расчета модели с использованием сорбентов в программе «Mathcad»

$z := \text{rkfixed}(C, 0, 20, 1000, D) =$

	1	2	3	4	5
1	0	$1.197 \cdot 10^4$	$2.792 \cdot 10^4$	$3.989 \cdot 10^4$	$6.1 \cdot 10^5$
2	0.02	$1.18 \cdot 10^4$	$2.787 \cdot 10^4$	$3.967 \cdot 10^4$	$6.053 \cdot 10^5$
3	0.04	$1.164 \cdot 10^4$	$2.781 \cdot 10^4$	$3.945 \cdot 10^4$	$6.007 \cdot 10^5$
4	0.06	$1.147 \cdot 10^4$	$2.776 \cdot 10^4$	$3.923 \cdot 10^4$	$5.961 \cdot 10^5$
5	0.08	$1.132 \cdot 10^4$	$2.77 \cdot 10^4$	$3.902 \cdot 10^4$	$5.915 \cdot 10^5$
6	0.1	$1.116 \cdot 10^4$	$2.765 \cdot 10^4$	$3.881 \cdot 10^4$	$5.87 \cdot 10^5$
7	0.12	$1.1 \cdot 10^4$	$2.759 \cdot 10^4$	$3.86 \cdot 10^4$	$5.824 \cdot 10^5$
8	0.14	$1.085 \cdot 10^4$	$2.754 \cdot 10^4$	$3.839 \cdot 10^4$	$5.78 \cdot 10^5$
9	0.16	$1.07 \cdot 10^4$	$2.749 \cdot 10^4$	$3.819 \cdot 10^4$	$5.735 \cdot 10^5$
10	0.18	$1.055 \cdot 10^4$	$2.744 \cdot 10^4$	$3.799 \cdot 10^4$	$5.691 \cdot 10^5$
11	0.2	$1.04 \cdot 10^4$	$2.738 \cdot 10^4$	$3.779 \cdot 10^4$	$5.648 \cdot 10^5$
12	0.22	$1.026 \cdot 10^4$	$2.733 \cdot 10^4$	$3.759 \cdot 10^4$	$5.604 \cdot 10^5$
13	0.24	$1.012 \cdot 10^4$	$2.728 \cdot 10^4$	$3.74 \cdot 10^4$	$5.561 \cdot 10^5$
14	0.26	$9.976 \cdot 10^3$	$2.723 \cdot 10^4$	$3.721 \cdot 10^4$	$5.519 \cdot 10^5$
15	0.28	$9.837 \cdot 10^3$	$2.718 \cdot 10^4$	$3.702 \cdot 10^4$	$5.476 \cdot 10^5$
16	0.3	$9.7 \cdot 10^3$	$2.713 \cdot 10^4$	$3.683 \cdot 10^4$	...

Рисунок 18 – Уравнения реакции обезвреживания отходов нефтешлама в программе «Mathcad»

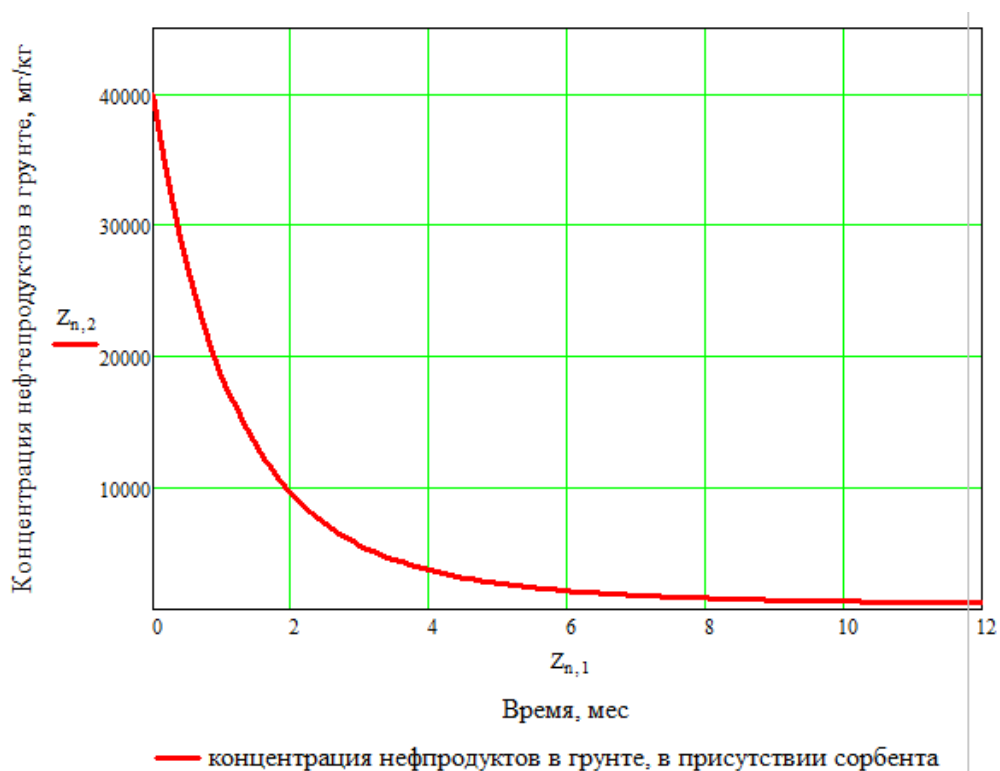


Рисунок 19 – Зависимость концентрации нефтепродуктов в грунте в присутствии сорбента от времени

Как видно из полученных графиков, количество нефтепродуктов в грунте при одних и тех же численных показателях уменьшается. В первом случае обезвреживание отходов нефтешлама происходит значительно

медленнее, в связи с тем, что в процессе участвует минимальное количество факторов. В случае обезвреживания отходов нефтешламов с применением сорбента (опилки), впитывающие в себя часть нефтепродуктов, тем самым ускоряя процесс обезвреживания отходов нефтешлама.

Выводы по главе 2.

В разделе проведен расчет применяемой на полигоне существующей технологии по обезвреживанию отходов нефтешлама, а также была предложена технология эффективного обезвреживания отходов нефтешлама.

В работе исследуются отходы нефтешлама собранные на месте добычи нефти в амбарах открытого типа – природные отстойники. Затем, согласно технологии обезвреживания отходов нефтешлама препаратом «Гумиком» из амбара удаляются легкие фракции углеводородов, удаляется вода, содержащая углеводороды, и проводят замес нижних донных иловых отложений отходов нефтешлама с плодородным грунтом, добавляют гуминосодержащий препарат и размещают получившуюся смесь на технологической площадке в виде буртов. Однако, в связи с высокой вязкостью донных иловых масс, содержащих нефтепродукты осуществить качественный замес весьма сложно. В связи с этим, был предложен более эффективный метод по обезвреживанию отходов нефтешлама, с точки зрения экономических и практических показателей.

Для обезвреживания рассматриваемого отхода нефтешлама было принято решение применить комбинированный метод, что позволит максимально обезводить донные иловые шламы, и получить ценные углеводородные фракции, которые возможно применить в процессе получения нефтехимической продукции, а также воду, содержащую углеводороды.

На основании проведенных расчетов составили материальный баланс по обезвреживанию отходов нефтешлама из расчета на 1 тонну донных иловых отложений и были сделаны выводы, что, применяя физико – химический метод обезвреживания отходов нефтешлама, предприятие

получит от 48 –55% товарной нефти, что позволит получить доход со статьи ранее не числящихся доходов. Удалив из технологического процесса этап замеса, получим возможность сэкономить на отсутствии спецтехники, что позволит сократить затраты до 860000 рублей в год, а доход от выделенных углеводородных фракций, может составить до 93000 руб/м<sup>3</sup>. В расчетах не учитывается случае поломки техники и простоя процессов биоремедиации.

В работе рассматривается метод обезвреживания отходов нефтешламов биологическим методом. В связи с тем, что лабораторные испытания достаточно долгий процесс, применяют метод математического моделирования, который подтвердил ускорение процесса обезвреживания на основе предлагаемого биологического обезвреживания отходов нефтешлама.

### Глава 3 Экспериментальная часть

В ходе выполнения работы были осуществлены замесы отходов нефтешлама, которые позволят практически оценить качество и срок обезвреживания нефтешлама в лабораторных условиях, но максимально приближенных к естественным.

Так, 20 мая 2022 года произведены следующие замесы:

- нефтешлам + плодородный грунт + питательная среда (опилки, сено), в соотношении 50/50%+5%;
- нефтешлам + плодородный грунт + компостированные опилки, в соотношении 50/50%+5%;
- нефтешлам + плодородный грунт + питательная среда (опилки, сено) + бактерии, в соотношении 50/50%+5%+15%;
- нефтешлам + плодородный грунт + питательная среда (опилки, сено) + пивной жмых, в соотношении 50/50%+5%+15%;
- нефтешлам + плодородный грунт + питательная среда (опилки, сено) + ил, в соотношении 50/50%+5%+ 15%;
- нефтешлам + плодородный грунт + питательная среда (опилки, сено) + пивной жмых+ ил, в соотношении 50/50%+5%+15%+15%;
- нефтешлам + ил + питательная среда (опилки, сено), в соотношении 50/50%+5%;
- нефтешлам + ил + питательная среда (опилки, сено) + пивной жмых, в соотношении 50/50%+5%+15%.

Все работы по фактическому обезвреживанию нефтешлама будут проводиться далее, так как данный вид работ на полигоне занимает 3 года. В данном случае, 5-6 месяцев займет один этап, включающей в себя период обезвреживания нефтешлама и этап фиторемедиации.



### 3.1 Экспериментальные исследования нефтешлама

Предметом «исследования является отходы нефтешлама исторического наследия, накопленные в шламовых амбарах. Для изучения был взят нижний - донный слой отстойника» [13], представленном на рисунке 20.

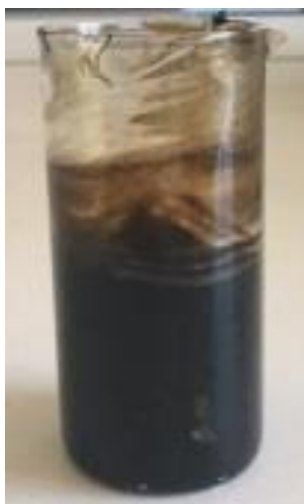


Рисунок 20 – Исследуемая проба отходов нефтешлама

Эксперименты проводились в лабораторных условиях в соответствии с методиками:

- определение массовой концентрации хлорид-ионов ПНД Ф 16.2.2:2.3:3.28-02;
- определение содержания воды в нефти и нефтепродуктах ПНД Ф 14.1:2:4.168;
- определение механических примесей в нефти, нефтепродуктах и присадках по ГОСТ 6370-83;
- определение массовой доли нефтепродуктов (ПНД Ф 16.1:2:2:2:2.3:3.64-10);
- биотестирование, определение токсичности на дафниях (ПНД Ф Т 14.1:2:3:4.12-06; Т 16.1:2:2.3:3.9-06);
- биотестирование определение токсичности на хлореллах (ПНД Ф Т 14.1:2:3:4.10-04; Т 16.1:2:2.3:3.7-04);

– определение содержания ароматических углеводородов весовым методом проводили в соответствии с ГОСТ 6994-74;

По результатам лабораторных исследований была составлена таблица 17 качественных характеристик обезвреживаемых отходов нефтешламов:

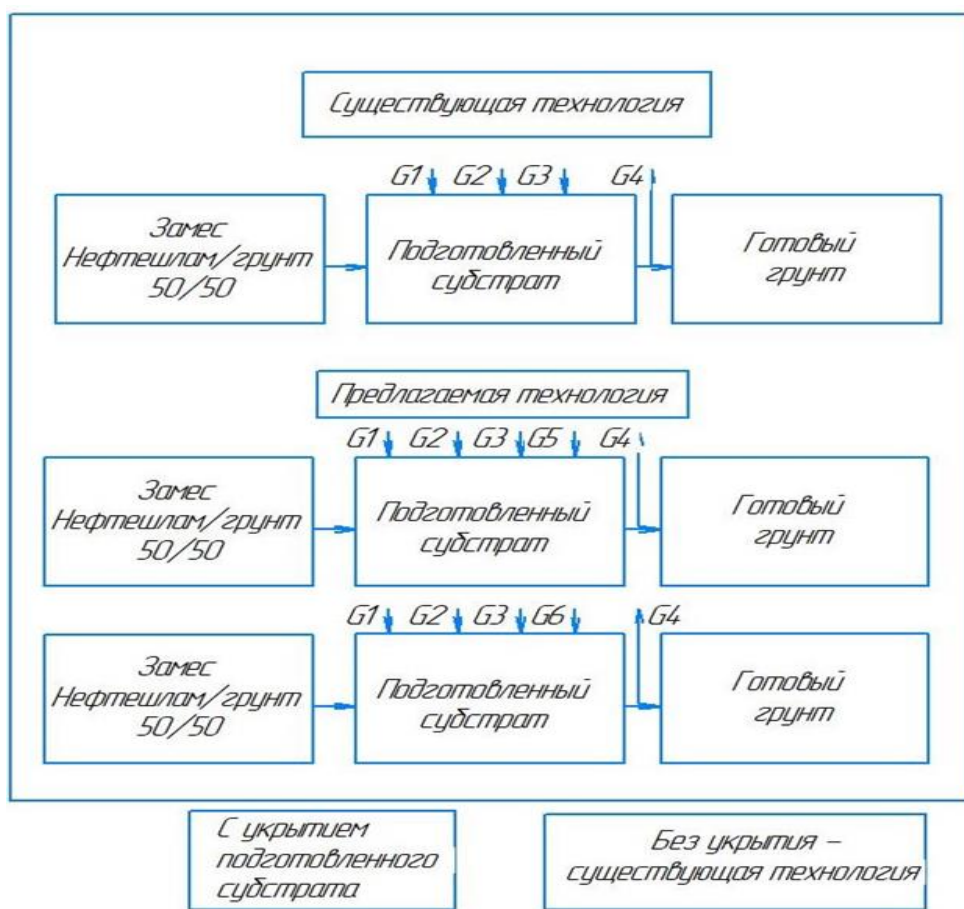
Таблица 17 – Качественные характеристики нефтешлама

Наименование	Методика	Количество 1	Количество 2
Содержание воды в нефтешламе, %	ГОСТ-2477-2014	8,61	28,35
Содержание мех. примесей, %	ГОСТ 6370-83	40,75	26,27
Органическая часть, в том числе: Асфальтены, % Смолы, % Парафиновые углеводороды, % Нафтеновые углеводороды, % Ароматические углеводороды, г, %	Хроматографический анализ состава нефти	7,7-8,9 27,3-29,7 10,4-23,5 9,7-18,9 11,17г, 3,1- 33,9%	8,1-9,3 30,4-32,5 17,9-23,7 9,3-22,9 2,7-29,4%
Pb, мг/кг	ПНДФ 16.3.24.	164	184
Mn, мг/к		495	358
Cr, мг/кг		211	192
Fe, мг/кг		5614	4879
Al, мг/кг		4119	3484
Cu, мг/кг		561	434
Содержание нефтепродуктов, %	ПНД Ф 16.1:2:2:2:2.3:3.64-10	38	39,89
Плотность нефтешлама при 20 <sup>0</sup> С, кг/м <sup>3</sup>	ГОСТ 3900	891	917
Плотность обезвоженного нефтешлама, кг/м <sup>3</sup>	ГОСТ 3900	1220	1305
Содержание хлористых солей, г	ПНД Ф 16.2.2:2.3:3.28- 02	2,82	3,43
Вязкость отходов нефтешлама при 20 <sup>0</sup> С, г/м <sup>3</sup>	Метод Энглера	1129,8	1130,7

Из таблицы видно, что качественный состав отходов нефтешлама из одного источника меняется по многим факторам, таким как изменение объема амбаров, в связи с тем, что производятся работы по обезвреживанию отходов частями, также это связано с погодными условиями: атмосферные осадки или температура воздуха, количество солнечных дней.

### 3.2 Проведение экспериментов выбранных технологий по обезвреживанию отходов нефтешламов

Проведя исследования, описанные в пп 3.1 было предложено провести исследования по обезвреживанию отходов нефтешлама на основе применяющейся технологии препарата «Гумиком» представленного на рисунке 21:



G<sub>1</sub>–известь, G<sub>2</sub>–препарат «Гумиком», G<sub>3</sub>– минеральные удобрения, G<sub>4</sub>– масса растений, образующаяся в период медиации, G<sub>5</sub>– пивной жмых, G<sub>6</sub> – биопрепарат для компостирования выгребных и компостных ям

Рисунок 21 – Предлагаемая технология процесса биоремедиация нефтешлама

В 1,5 кг нефтешлама примешали 1,5 кг почвы. Затем внесли 6 г гашеной извести, 0,24 кг мочевины, 0,004 кг суперфосфата, 0,05 кг калийной селитры, 0,24 кг соломы. Хорошенько пролили его препаратом «Гумиком»

объемом 0,9 кг, предварительно растворив его в воде объемом 2 л. Тщательно перемешали получившийся субстрат и разделили его на 4 опытных образца.

В образцы 1 и 4 добавили по 0,45 кг или 15% отработанного пивного жмыха.

В образцы 2 и 5 внесли изменения, вместо питательного грунта осуществили замес с отработанным илом с очистных сооружений, также к замесу добавили по 0,45 мл/кг или 15%, отработанного пивного жмыха

Контрольные образцы 3 и 6 оставили без изменений.

Образцы 1,2,3 были накрыты полиэтиленовой крышкой, что создавало парниковый эффект. Образцы 4,5,6 находились без какого-либо укрытия, что полностью повторяло условия содержания, обезвреживаемого нефтешлама на технологической площадке (рисунок 22):



Рисунок 22 – Замешанные образцы исследуемых отходов нефтешлама

Процесс обезвреживания нефтешлама был разделен на два этапа. Включающих в себя 60 суток биологического обезвреживания отходов нефтешламов и 30 суток этапа фиторемедиации (рисунки 23 и 24):



Рисунок 23 – Засев исследуемого субстрата фиторемедиантами



Рисунок 24 – Прорастание фиторемедиантов в исследуемом субстрате

По истечению первого этапа, проводимого на протяжении 90 суток, в течение которых проводились замеры изменения биомассы в субстрате. На рисунках 25 представлен субстрат на 60 и 90 сутки исследований, начало и окончание этапа фиторемедиации, соответственно:

По истечению второго этапа биоремедиации, данные исследования показаны в таблице 18, визуально, образцы также изменились. Грунт стал более рыхлым, воздухопроницаемым, при «буртовании» исчез ранее ощущаемый запах нефтепродуктов, влагоёмкость субстрата увеличилась в два раза, что также свидетельствует о качественных изменениях грунта.

Таблица 18 – Результаты проведенных экспериментов

Наименование показателей в нефтешламе	Методика	Показатели исходного продукта	Результат после первого этапа обезвреживания нефтешлама						Результат после второго этапа обезвреживания нефтешлама					
			№ пробы						№ пробы					
			1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
Содержание мехпримесей, %	ГОСТ 6370	43,34	44,00						46,50					
Содержание нефтепродукта, %	ПНД Ф16.1:2:2:2:2.3:3.64-10	39,89	22,97	20,43	24,64	24,46	22,95	27,38	9,89	8,13	11,45	12,37	10,58	15,74
Класс опасности	ПНД Ф Т 14.1:2:3:4.1 0-04 ; Т 16.1:2:2.3:3.7-04	3	3	3	3	3	3	3	4	4	3-4	3-4	4	3-4
Расход воды на технологический процесс, мл/кг	-	-	5	5	5	10	10	10	4	4	4	10	10	10

Из таблицы видно, что в процессе обезвреживания отходов нефтешлама, находящихся в активе АО «Самаранефтегаз» биологическим методом наиболее эффективными стали образцы 1,2, 4 и 5, в которые были внесены помимо аборигенных почвенных микроорганизмов дополнительные виды бактерий, применяемых для компостирования почв и выгребных ям, а также пивной жмых.

Вывод: в работе проведен качественный и количественный анализ иловых донных отложений нефтешламных амбаров. Которые показали наличие в отходах нефтешлама механические примеси, воду, тяжелые металлы, содержание нефтепродуктов составило 38,00 и 39,89 г/кг, в которых также присутствуют смолы, асфальтены, парафины, определена высокая вязкость нефтесодержащей эмульсии. Следует отметить, что качественный состав отходов нефтешлама изменяется из года в год, что обусловлено влиянием расположения амбара и погодными условиями.

В работе был проведен анализ существующих технологий, подобрана и доказана эффективность предлагаемых методов обезвреживания отходов нефтешлама биологическим методом. А именно, использование в процессе обезвреживания отработанного пивного жмыха в лабораторных условиях, что сокращает процесс биоремедиации на один сезон (год), с трех до двух лет. Отработанный пивной жмых, являясь источником дополнительных микроорганизмов, способных синтезировать нефтепродукты в более простые вещества, а также питательной средой увеличивают скорость разложения углеводородных соединений, гуминовые кислоты и питательные вещества, входящих в состав сула, являются питательными для аборигенной почвенной биоты. Замена в рецептуре плодородного грунта на отработанный ил с очистных сооружений, а также применение геотуб увеличивает эффективность метода и сокращает количество выбросов в атмосферу, что положительно влияет на качество окружающей среды и сокращает экономические потери.

## Заключение

Проанализирован жизненный цикл отходов нефтешламов, показавший, что биологическое обезвреживание в геобуртах является более экологически безопасным способом обезвреживания в сравнении с компостированием.

Изучен процесс деструкция отходов нефтешламов при использовании биологических штаммов.

Предприятия применяют разнообразные пути решения по утилизации и вовлечению отходов в качестве вторичного ресурса производства. Широко применяются методы физико – химического, термического и биологического обезвреживания отходов нефтешламов, что обуславливается либо экономическими показателями, либо требованием законодательства по необходимости уменьшения количества отходов имеющих в активах предприятий на протяжении многих лет. Одними из самых востребованных методов утилизации считается применение пиролиза, сепарации и термодесорбции. После всех перечисленных методов остается кек, твердый остаток с небольшим содержанием нефтеотходов, который используют либо в качестве инертного материала для получения вторичных продуктов переработки, либо дообезвреживают остаток биологическим методом.

Методы, когда привлекают дополнительные микроорганизмы, используя биопрепараты или же аборигенные микроорганизмы, присутствующие в плодородном грунте, считают биологическими, это самый распространённый метод. Согласно ИТС НДТ биологический метод обезвреживания отходов нефтешлама используется на 20 площадках их 43 респондентов, собственников нефтяных отходов. Несмотря на всю простоту, у данного метода есть ряд недостатков: нерентабельность утилизации, так и причинение вреда окружающей среде.

Применяемый на технологической площадке метод обезвреживания отходов нефтешлама с использованием препарата «Гумиком» позволяет обезвредить донные иловые отложения нефтешламовых амбаров за период в



три сезона (года). Данный способ утилизации отходов нефтяной промышленности весьма зависит от погодных условий, занимает значительные территории полигона, а также наносит значительный урон окружающей среде.

В связи с этим возникает необходимость более детально рассмотреть возможные варианты обезвреживания отходов нефтешлама и поиска эффективной технологии утилизации отхода. В работе рассмотрены методы, позволяющие снизить вязкость отходов нефтешлама, что позволит осуществлять более качественный замес обезвреживания, рассмотрены варианты замены используемого сейчас плодородного грунта, а также возможность привлечения дополнительных микроорганизмов.

Проведен расчет применяемой на полигоне существующей технологии по обезвреживанию отходов нефтешлама, а также была предложена технология эффективного обезвреживания отходов нефтешлама.

В работе исследуются отходы нефтешлама собранные на месте добычи нефти в амбарах открытого типа – природные отстойники. Затем, согласно технологии обезвреживания отходов нефтешлама препаратом «Гумиком» из амбара удаляются легкие фракции углеводородов, удаляется вода, содержащая углеводороды, и проводят замес нижних донных иловых отложений отходов нефтешлама с плодородным грунтом, добавляют гуминосодержащий препарат и размещают получившуюся смесь на технологической площадке в виде буртов. Однако, в связи с высокой вязкостью донных иловых масс, содержащих нефтепродукты осуществить качественный замес весьма сложно. В связи с этим, был предложен более эффективный метод по обезвреживанию отходов нефтешлама, с точки зрения экономических и практических показателей.

Для обезвреживания рассматриваемого нами отхода нефтешлама было принято решение применить комбинированный метод. Это позволит нам максимально обезводить донные иловые шламы, и получить ценные углеводородные фракции, которые возможно применить в процессе

получение нефтехимической продукции, а также воду, содержащую углеводороды.

На основании проведенных расчетов составили материальный баланс по обезвреживанию отходов нефтешлама из расчета на 1 тонну донных иловых отложений и были сделаны выводы, что, применяя физико – химический метод обезвреживания отходов нефтешлама, предприятие получит от 48 –55% товарной нефти, что позволит получить доход со статьи ранее не числящихся доходов. Удалив из технологического процесса этап замеса, получим возможность сэкономить на отсутствии спецтехники, что позволит сократить затраты до 860000 рублей в год, а доход от выделенных углеводородных фракций, может составить до 93000 руб/м<sup>3</sup>. В расчетах не учитывается случае поломки техники и простоя процессов биоремедиации.

В работе рассматривается метод обезвреживания отходов нефтешламов биологическим методом. В связи с тем, что лабораторные испытания достаточно долгий процесс, применяют метод математического моделирования, который подтвердил ускорение процесса обезвреживания на основе предлагаемого биологического обезвреживания отходов нефтешлама.

В работе проведен качественный и количественный анализ иловых донных отложений нефтешламовых амбаров. Которые показали наличие в отходах нефтешлама механические примеси, воду, тяжелые металлы, содержание нефтепродуктов составило 38,00 и 39,89 г/кг, в которых также присутствуют смолы, асфальтены, парафины, определена высокая вязкость нефтесодержащей эмульсии. Следует отметить, что качественный состав отходов нефтешлама изменяется из года в год, что обусловлено влиянием расположения амбара и погодными условиями.

В экспериментальной части работы был проведен анализ существующих технологий, подобрана и доказана эффективность предлагаемых методов обезвреживания отходов нефтешлама биологическим методом. А именно, использование в процессе обезвреживания отработанного пивного жмыха в лабораторных условиях, что сокращает

процесс биоремедиации на один сезон (год), с трех до двух лет. Отработанный пивной жмых, являясь источником дополнительных микроорганизмов, способных синтезировать нефтепродукты в более простые вещества, а также питательной средой увеличивают скорость разложения углеводородных соединений, гуминовые кислоты и питательные вещества, входящих в состав сула, являются питательными для аборигенной почвенной биоты. Замена в рецептуре плодородного грунта на отработанный ил с очистных сооружений, а также применение геотуб увеличивает эффективность метода и сокращает количество выбросов в атмосферу, что положительно влияет на качество окружающей среды и сокращает экономические потери.

## Список используемой литературы и используемых источников

1. Васильченко З.А., Ковалева В.И., Ляшенко А.В. «Критерии отнесения опасных отходов к классам опасности для окружающей природной среды: методическое пособие по применению /– М.». 2018. – С. 153 – 155.
2. Ветошкин А.Г. Основы инженерной экологии: учебное пособие для вузов – 2-е издание. Санкт-Петербург 2021 г.
3. Литвинова, Т.А. Экологические аспекты обезвреживания и утилизации углеводородсодержащих отходов нефтегазового комплекса: автореф. дис. канд. техн. наук: 03.02.08. – Краснодар. 2017. – С. 43 – 46.
4. Сергеев, А. Г. Сертификация : учеб. пособие / Сергеев А. Г. - Москва : Логос, 2008. – 352
5. Скворцов А.П. Способы очистки почвы после аварийных разливов нефти и Политехнический молодежный журнал. 2020. № 02.
6. Водопьянов В.В. Математические модели и методы анализа восстановления биосистем, подверженных антропогенным воздействиям (на примере восстановления нефтезагрязненных почв). [Электронный ресурс] URL: [file:///C:/Users/Nesluhi/Downloads/%D0%9C%D0%B0%D1%82%20%D0%BC%D0%BE%D0%B4%D0%B5%D0%BB%20%D0%BD%D0%B5%D1%84%D1%82%20\(1\).pdf](file:///C:/Users/Nesluhi/Downloads/%D0%9C%D0%B0%D1%82%20%D0%BC%D0%BE%D0%B4%D0%B5%D0%BB%20%D0%BD%D0%B5%D1%84%D1%82%20(1).pdf) Уфа 2008 г (дата обращения 12.01.2023 г.).
7. Чеботарева Э.В. Математические модели изменения концентрации нефти в загрязненных почвах под действием сорбентов и микроорганизмов. [Электронный ресурс] URL: Вестник ТГГПУ. 2011 (дата обращения 12.01.2023 г.).
8. Документы типа ГОСТ Р ИСО. [Электронный ресурс] URL: <https://standartgost.ru/type/119/%D0%93%D0%9E%D0%A1%D0%A2%20%D0%A0%20%D0%98%D0%A1%D0%9E/2> (дата обращения 12.01.2023 г.).
9. ИТС 15-2016 Утилизация и обезвреживание отходов (кроме обезвреживания термическим способом (сжигание отходов). [Электронный

ресурс] URL: <https://library-full.nadzor-info.ru/doc/8820> (дата обращения 12.01.2023 г.).

10. Лаборатория Микробных Технологий. [Электронный ресурс] URL: <https://dop-uni.ru/> (Дата обращения 13.05.2021 г.).

11. Микробиологическое окисление углеводородов нефти и нефтепродуктов. [Электронный ресурс] URL: [https://studbooks.net/913375/ekologiya/mikrobiologicheskoe\\_okislenie\\_uglevodorodov\\_nefti\\_nefteproduktov](https://studbooks.net/913375/ekologiya/mikrobiologicheskoe_okislenie_uglevodorodov_nefti_nefteproduktov) (Дата обращения 13.05.2021 г.).

12. Нефтешламы как вторичное сырьё. [Электронный ресурс] URL: <https://magazine.neftegaz.ru/articles/pererabotka/543315-nefteshlamy-kak-vtorichnosyrye/#:~:text=%D0%9F%D1%80%D0%B8%20%D0%BF%D0%B5%D1%80%D0%B5%D1%80%D0%B0%D0%B1%D0%BE%D1%82%D0%BA%D0%B5%20%D0%BD%D0%B5%D1%84%D1%82%D0%B5%D1%88%D0%BB%D0%B0%D0%BC%20%D0%BF%D1%80%D0%B5%D0%B4%D0%B2%D0%B0%D1%80%D0%B8%D1%82%D0%B5%D0%BB%D1%8C%D0%BD%D0%BE%20%D1%80%D0%B0%D0%B7%D0%BE%D0%B3%D1%80%D0%B5%D0%B2%D0%B0%D1%8E%D1%82,%D1%88%D0%BB%D0%B0%D0%BC%20%D0%BE%D0%B1%D1%80%D0%B0%D0%B1%D0%B0%D1%82%D1%8B%D0%B2%D0%B0%D1%8E%D1%82%20%D1%81%D0%BF%D0%B5%D1%86%D0%B8%D0%B0%D0%BB%D1%8C%D0%BD%D0%BE%20%D0%BF%D0%BE%D0%B4%D0%BE%D0%B1%D1%80%D0%B0%D0%BD%D0%BD%D1%8B%D0%BC%20%D0%B4%D0%B5%D1%8D%D0%BC%D1%83%D0%BB%D1%8C%D0%B3%D0%B0%D1%82%D0%BE%D1%80%D0%BE%D0%BC>. (дата обращения 12.01.2023 г.).

13. Нефть, нефтепродукты и присадки. Метод определения механических примесей. [Электронный ресурс] URL: <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294823/4294823133.pdf> (дата обращения 12.01.2023 г.).

14. Процессы и аппараты химической технологии. [Электронный ресурс] URL: [https://www.studmed.ru/baranov-da-kutepov-am-processy-i-apparatu\\_d2b0f589bf0.html](https://www.studmed.ru/baranov-da-kutepov-am-processy-i-apparatu_d2b0f589bf0.html) (Дата обращения 13.05.2021 г.).
15. Способ микробиологического обезвреживания нефтешламов и нефтезагрязненных грунтов. [Электронный ресурс] URL: <https://findpatent.ru/patent/242/2421290.html> (дата обращения 12.01.2023 г.).
16. Способ микробиологического обезвреживания нефтешламов и нефтезагрязненных грунтов [Электронный ресурс] URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=37472045> (дата обращения 12.01.2023 г.).
17. Способ обезвреживания нефтезагрязненных земель и нефтешламов патент [Электронный ресурс] URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=37478845> (дата обращения 12.01.2023 г.).
18. Способ обезвреживания нефтешлама. [Электронный ресурс] URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=38275346> (дата обращения 12.01.2023 г.).
19. Способ обезвреживания нефтешламов [Электронный ресурс] URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=37798666> (дата обращения 12.01.2023 г.).
20. Способ обработки нефтешлама где много пунктов [Электронный ресурс] URL: <https://findpatent.ru/patent/239/2396219.html> (дата обращения 12.01.2023 г.).
21. Способ переработки нефтяного шлама [Электронный ресурс] <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=39716245> (дата обращения 12.01.2023 г.).
22. Способ переработки нефтяных шламов грибы [Электронный ресурс] URL: <https://www.freepatent.ru/patents/2078740> (дата обращения 12.05.2023 г.).
23. Способы очистки почв загрязненных нефтью и нефтепродуктами [Электронный ресурс] URL: <https://kazatu.edu.kz/assets/i/science/sf16-matematika-301.pdf> (дата обращения 12.01.2023 г.).

24. Технология очистки почвы от нефти и нефтепродуктов [Электронный ресурс] URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/tehnologii-ochistki-pochvy-ot-nefti-i-nefteproduktov> (дата обращения 12.01.2023 г.).

25. Caitlin M. Crombie, Richard J. Lewis, Dávid Kovačič, David J. Morgan, Thomas J. A. Slater, Thomas E. Davies, Jennifer. K. Edwards, Martin Skov Skjøth-Rasmussen, Graham J. Hutchings. The Selective Oxidation of Cyclohexane via In situ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Production Over Supported Pd based Catalysts. *Catalysis Letters* 2021, 151, 2762–2774.

26. Joo, S., Shin, D., Lee, D., Kang, J., Kim, M., Jeon, H., Park, J., Shin, S. The Manufacture of Synthetic Rutile by Solvent Extraction of Tri-Alkyl Phosphine Oxide from HCl Leaching Solution of Soda-Roasted Ilmenite Ore. *Metals* 2020, 10, 588. <https://doi.org/10.3390/met10050588>.

27. Sathya K., Nagarajan K., Carlin Geor Malar G., Rajalakshmi S., Raja Lakshmi P. A comprehensive review on comparison among effluent treatment methods and modern methods of treatment of industrial wastewater effluent from different sources. *Applied Water Science*, 2022, 12, 70.

28. Wang, H., Zhao, X., Zhou, B., Lin, Y., Gao, H. Performance Optimization and Characterization of Soda Residue-Fly Ash Geopolymer Paste for Goaf Backfill: Beta-Hemihydrate Gypsum Alternative to Sodium Silicate. *Materials* 2020, 13, 5604.

29. Widad El Bouaidi, Giovanni Libralato, Mountasser Douma, Abdelaziz Ounas, Abdelrani Yaacoubi, Giusy Lofrano, Luisa Albarano, Marco Guida, Mohammed Loudiki. A review of plant-based coagulants for turbidity and cyanobacteria blooms removal. *Environmental Science and Pollution Research*, 2022.

30. Zhang, Z.; Zhang, S. Indirect Drying and Coking Characteristics of Coking Coal with Soda Residue Additive. *Energies* 2021, 14, 575.