

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
**Український державний університет науки і технологій**

Кафедра Хімія та інженерна екологія

«ДО ЗАХИСТУ»

Завідувач кафедри

\_\_\_\_\_ /Юлія Зеленько/

«\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_\_\_р.

**ДИПЛОМНА РОБОТА**  
на здобуття освітнього ступеня «магістр»

Галузь знань **10 Природничі науки**

Спеціальність **101 Екологія**

Освітньо-професійна програма **Екологія**

Тема **Вивчення методів утилізації технологічних шламів**

Theme **Study of methods of utilization of technological sludges**

Керівник дипломної роботи

Доцент \_\_\_\_\_ Марина Безовська

Нормоконтролер

\_\_\_\_\_

Студент групи ЕО2021

\_\_\_\_\_ Новикова Катерина

Student

Novikova Kateryna

Дніпро – 2021

Міністерство освіти і науки України  
**УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ НАУКИ І ТЕХНОЛОГІЙ**  
**ДНІПРОВСЬКИЙ ІНСТИТУТ ІНФРАСТРУКТУРИ ТРАНСПОРТУ**

Факультет:	«Промислове та цивільне будівництво»
Кафедра:	«Хімія та інженерна екологія»
Спеціальність:	101 «Екологія»
ОП	«Екологія»

**«ЗАТВЕРДЖУЮ»**

Завідувач кафедри  
«Хімія та інженерна екологія»  
д-р техн. наук. професор  
\_\_\_\_\_ **Юлія ЗЕЛЕНЬКО**  
«\_\_» \_\_\_\_\_ 2021 р.

**ЗАВДАННЯ**

до дипломної магістерської роботи студента

**Новикова Катерина Борисівна**

- 1 Тема роботи: «Вивчення методів утилізації технологічних шламів» затверджена наказом по університету № 165-ст від «09» квітня 2021 р.
- 2 Термін подання студентом закінченої роботи - 30 листопада 2021 року.
- 3 Вихідні дані до роботи: Державні статистичні дані, природоохоронні Директиви ЄС, Нормативно-правові акти у сфері екологічної безпеки залізничного транспорту, нормативні документи у сфері природокористування та екології та інш..
- 4 Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань до розробки): Аналіз літературних джерел за проблематикою досліджень, Вивчення принципів ресурсосберігаючих технологій утилізації нафтовміщуючих шламів, Вивчення методів утилізації нафтошламів, Розробка принципової схеми та рекомендацій щодо її впровадження, Еколого-економічні показники запропонованих технологічних рішень
- 5 Перелік демонстраційного матеріалу: мультимедійна презентація за результатами виконання дипломної роботи у обсязі 13 слайдів, які повною мірою відображають актуальність поставленої мети та задач дослідження, методологію та постановку експериментів, практичну та наукову новизну отриманих результатів.

## 6. Консультанти:

Розділ	Консультант	Підпис, дата	
		Завдання видав	Завдання прийняв
Не передбачено			

**КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН**

№ п/п	Назва розділів магістерської роботи	Термін виконання розділів роботи	Кількість слайдів
1.	Аналіз сучасних принципів розробки ресурсозберігаючих технологій утилізації нафтошламів	Січень - Березень	2
2.	Вивчення методів утилізації нафтовмісних шламів	Лютий - Червень	3
3.	Дослідження ресурсного потенціалу нафтовмісних відходів та розробка загальної схеми утилізації нафтошламів залізничних підприємств	Вересень	3
4.	Еколого-економічні показники запропонованої схеми утилізації нафтошламів	Жовтень	1
5.	Висновки, обґрунтування	Листопад	2

## 7. Дата видачі завдання: «09» квітня 2021 р.

Керівник магістерської роботи \_\_\_\_\_ Безовська Марина

Завдання прийняв до виконання \_\_\_\_\_ Новикова Катерина

## РЕФЕРАТ

**Новикова К.Б.** Вивчення методів утилізації технологічних шламів : дипломна робота на здобуття кваліфікаційного ступеня магістра : спец. 101 – екологія / наук. керівник М.С. Безовська; Український державний університет науки і технологій. Дніпро, 2021. 93 с.

НАФТОВІСНІ ВІДХОДИ, НАФТОШЛАМИ, ЗАЛІЗНИЦЯ, УТИЛІЗАЦІЯ, ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНА РЕЧОВИНА, РЕСУРСОЗБЕРЕЖЕННЯ

Об'єкт дослідження – утворення нафтошламів на підприємствах залізничного транспорту та принципи їх утилізації.

Мета роботи - дослідження та розробка принципів і технологічних рішень щодо раціонального поводження з нафтошламами.

Методологія та методи дослідження – бібліографічний метод, методи лабораторного та натурного експериментів, стандартні методи фізико-хімічного аналізу, для побудови графіків і діаграм використовували стандартний програмний пакет MS Office Excel; статистичне опрацювання результатів експериментів виконували за допомогою спеціалізованого програмного продукту SPSS Statistics 17.0.

Наукова новизна одержаних результатів:

1. Отримано залежності ефективності розділу нафтошламів на фракції від типу неіоногенних поверхнево-активних речовин та її концентрації.
2. За результатами експериментальних досліджень запропоновано використовувати у якості флокулянту лаурилсульфат натрію, у кількості 1 % за масою.
3. Запропоновано принциповий підхід до потенційного ресурсозбереження при поводженні з нафтошламами шляхом об'єднанні в групи за принципом спорідненості властивостей, найбільш важливих з точки зору подальшої переробки.

Практичне значення одержаних результатів:

Запропоновано принципову схему та спосіб утилізації нафтошламів з використанням ПАР.

## ABSTRACT

**Novikova K.B.** Study of methods of utilization of technological sludges: diploma work on obtaining a qualification degree of the master: special. 101 - ecology / science. Head ms bezovska; ukrainian state university of science and technology. Dnipro, 2021. 93 p.

OIL-CONTAINING WASTE, OIL SLUDGE, RAILWAY, UTILIZATION, SURFACTANT, RESOURCE SAVING

The object of research - the formation of oil sludge in railway transport enterprises and the principles of their utilization.

The purpose of the work - research and development of principles and technological solutions for the rational management of oil sludge.

Methodology and research methods - bibliographic method, methods of laboratory and field experiments, standard methods of physical and chemical analysis, to build graphs and charts used a standard software package ms office excel; statistical processing of experimental results was performed using a specialized software product spss statistics 17.0.

Scientific novelty of the obtained results:

1. The dependences of the efficiency of separation of oil sludge into fractions on the type of nonionic surfactants and its concentration are obtained.
2. According to the results of experimental studies, it is proposed to use as a flocculant sodium lauryl sulfate, in an amount of 1% by weight.
3. The principled approach to the potential resource saving in the treatment of oil sludge by combining into groups on the principle of affinity of the properties that are most important in terms of further processing.

Practical significance of the obtained results:

The basic scheme and method of oil sludge utilization using surfactants are proposed.

## ЗМІСТ

### ВСТУП

### РОЗДІЛ 1. АНАЛІЗ СУЧАСНИХ ПРИНЦИПІВ РОЗРОБКИ РЕСУРСОЗБЕРІГАЮЧИХ ТЕХНОЛОГІЙ УТИЛІЗАЦІЇ НАФТОШЛАМІВ

1.1. Специфіка утворення нафтовмісних шламів

1.2. Характеристика впливу компонентів нафти на довкілля

1.3. Методи утилізації нафтовмісних шламів

1.3.1 Термічні методи

1.3.2 Біологічні методи

1.3.3 Фізико-хімічні методи

1.3.4 Хімічні методи

1.3.5 Комбіновані методи утилізації

1.4. Аналіз способів переробки нафтошламів, заснованих на отриманні матеріального і енергетичного потенціалу відходів.

### РОЗДІЛ 2. ВИВЧЕННЯ МЕТОДІВ УТИЛІЗАЦІЇ НАФТОВМІСНИХ ШЛАМІВ

2.1. Аналіз основних характеристик нафтошламів залізничних підприємств

2.2. Опис об'єктів дослідження та основних реагентів

2.3. Випробування диференційованих реагентів та методів розділення нафтовмісних шламів на фракції

### РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ РЕСУРСНОГО ПОТЕНЦІАЛУ НАФТОВМІСНИХ ВІДХОДІВ ТА РОЗРОБКА ЗАГАЛЬНОЇ СХЕМИ УТИЛІЗАЦІЇ НАФТОШЛАМІВ ЗАЛІЗНИЧНИХ ПІДПРИЄМСТВ

3.1 Розробка технологічної схеми та вибір обладнання

3.2 Принципи оцінки і дослідження ресурсного потенціалу нафтошламів

## РОЗДІЛ 4. ЕКОЛОГО-ЕКОНОМІЧНІ ПОКАЗНИКИ ЗАПРОПОНОВАНОЇ СХЕМИ УТИЛІЗАЦІЇ НАФТОШЛАМІВ

4.1 Принципи ефективності природоохоронних заходів

4.2 Оцінка капітальних та експлуатаційних витрат схеми утилізації

ВИСНОВКИ

СПИСОК БІБЛЮГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ

## ВСТУП

Актуальність роботи. Нафтошлами різного виду та складу є характерними відходами не тільки для транспортних, але й для енергетичних, хімічних, металургійних виробництв та суміжних з ними металообробних підприємств та компаній. Процеси утворення нафтовмісних відходів у перелічених вище галузях промисловості здебільшого аналогічні таким і у нафтогазовій галузі.

Найбільші обсяги нафтовідходів формуються при зачистці резервуарів теплоелектроцентралей та теплоелектростанцій, об'єктів залізничного та повітряного транспорту, підприємств металургії. У великотоннажних кількостях вуглеводневмісні шлами різного хімічного, групового і фазового складу утворюються у виробничій діяльності залізничних пропарювальних станцій та їх очисних споруд.

Нафтові шлами мають колосальну різноманітність складів і властивостей, вони являють собою багатокomпонентні системи, що складаються з води, механічних домішок (найчастіше, особливо для шламів нафтовидобутку, складові геосередовища - мул, глина, пісок і т.п.), нафти (нафтопродуктів), співвідношення яких коливається у дуже широких межах. Фізико-хімічні характеристики, хімічний, компонентний і груповий склад шламів може істотно змінюватись, оскільки є значна залежність від типу і глибини сировини (нафти), що переробляється, схем переробки, обладнання, типу коагулянту і т.д.

В основному, шлами є важкими нафтовими залишками, що містять в середньому 10 – 55 % нафтопродуктів, 30 – 85 % води, 13 – 45 % твердих домішок.

Зберігання та розміщення цих відходів проводиться, як правило, на спеціалізованих майданчиках або у відповідних накопичувачах без будь-якого поділу за генезою, властивостями або складом. В об'єктах розміщення нафтошламів відбуваються процеси накопичення атмосферних опадів, дощового стоку, розвиток мікрофлори, хімічні, насамперед фотохімічні,



процеси окислення [10, 37, 42], проте через високий вміст нафтопродуктів і солей процес саморегенерації геосередовища йде вкрай повільно, ймовірно, через консервуючої дії зазначених токсикантів в умовах нестачі кисню.

Як показують численні дослідження оцінки токсичності відпрацьованих шламів, ці відходи можуть містити токсичні для флори та фауни органічні та неорганічні сполуки – тобто становлять небезпеку для довкілля.

Традиційні підходи до управління переробкою вуглеводневмісних відходів, засновані на спалюванні, біорозкладанні, високотемпературних процесах виготовлення будівельних матеріалів, припускають втрату цінних компонентів, при цьому частково знижуючи техногенне навантаження на територію (наприклад, розміщення нафтовмісних відходів в коморах, і т.п.). Негативний вплив відходів підприємств хімічної та нафтохімічної промисловості на навколишнє середовище та здоров'я людини становить значну екологічну проблему насамперед через їх високу токсичність.

Організація системи управління відходами на основі процесів рециклінгу високого рівня для корисних компонентів відходів з метою підвищення екологічних та природоохоронних показників сьогодні особливо необхідна для Укрзалізниці та вимагає розробки наукових засад прогнозування напрямів оцінки та використання ресурсного потенціалу існуючих та новостворених технологій утилізації.

Об'єктом дослідження було утворення нафтошламів на підприємствах залізничного транспорту та принципи їх утилізації.

Мета роботи полягала в дослідженні та розробці принципів і технологічних рішень щодо раціонального поводження з нафтошламами.

Методологія та методи дослідження – бібліографічний метод, методи лабораторного та натурного експериментів, стандартні методи фізико-хімічного аналізу, для побудови графіків і діаграм використовували стандартний програмний пакет MS Office Excel; статистичне опрацювання результатів експериментів виконували за допомогою спеціалізованого програмного продукту SPSS Statistics 17.0.

Наукова новизна одержаних результатів полягає в отриманні залежності ефективності розділу нафтошламів на фракції від типу неіоногенних поверхнево-активних речовин та її концентрації, також за результатами експериментальних досліджень запропоновано використовувати у якості флокулянту лаурилсульфат натрію, у кількості 1 % за масою та запропоновано принциповий підхід до потенційного ресурсозбереження при поводженні з нафтошламами шляхом об'єднання в групи за принципом спорідненості властивостей, найбільш важливих з точки зору подальшої переробки.

Практичне значення одержаних результатів полягає у запропонованій принциповій схемі та способі утилізації нафтошламів з використанням ПАР.

Основні результати виконання магістерської роботи опрабовані виступом на 81 міжнародній науково-практичній конференції «Проблеми і перспективи розвитку залізничного транспорту», 22-23 квітня 2021, м. Дніпро.

Магістерська робота складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків та переліку використаних посилань. Робота викладена на 93 сторінках основного тексту, містить 29 рисунків, 7 таблиці та 101 посилання на джерела інформації.

## РОЗДІЛ 1. АНАЛІЗ СУЧАСНИХ ПРИНЦИПІВ РОЗРОБКИ РЕСУРСОЗБЕРІГАЮЧИХ ТЕХНОЛОГІЙ УТИЛІЗАЦІЇ НАФТОШЛАМІВ

### 1.1. Специфіка утворення нафтовмісних шламів

Нафтошлами - це багатокомпонентні фізико-хімічні системи (суміші), що складаються з води, нафтопродуктів і мінеральних добавок (глина, оксиди металів, пісок і т.д.).

Склад і фізичні властивості відпрацьованої і забрудненої нафти, які зазвичай називають просто - нафтошлами, можуть змінюватись в залежності від джерела.

Важливим об'єднуючим чинником є те, що всі нафтошлами містять як воду, так і тверді домішки великого і дрібного діаметру.

Нафтові шлами утворюються в основному при розвідці та видобутку, рідше при переробці та транспортуванні нафти.

Нафтошлами токсичні і становлять велику небезпеку для навколишнього середовища, підлягають захороненню або переробці.

Утворюватися нафтошлами можуть як в результаті природних контрольованих процесів (наприклад, очищення нафти від домішок і води), так і від будь-яких аварій (розливів).

Залежно від способу утворення та, відповідно, фізико-хімічного складу нафтові шлами поділяються на кілька груп або видів:

- 1) Придонні, що утворюються на дні різних водойм після розливу нафти.
- 2) Утворені при бурінні свердловин буровими розчинами на вуглеводневій основі.
- 3) Утворені в процесі видобутку нафти, а, точніше, в процесі її очищення (підготовки).
- 4) Резервуарні нафтошлами - відходи, які утворюються при зберіганні та транспортуванні нафти в резервуарах.
- 5) Грунтові, є продуктом з'єднання ґрунту та розливої на нього нафти (причиною цього може бути як технологічний процес, так і аварія). Приклад утворення наведений на рисунку 1.1.



Рисунок 1.1 – Приклад забруднення ґрунтів (грантових нафтошламів)

Кислі гудрони являють собою смолоподібні високов'язкі маси різного ступеня рухливості, що містять в основному сірчану кислоту, воду та різноманітні органічні речовини. Вміст органічних речовин становить 10-93% [2].

Сирою нафтою називають - нафту, отриману безпосередньо зі свердловин, яка транспортується відразу в найближчі центри переробки нафти. Однак видобута нафта, в більшості випадків, проходить промислову підготовку, часто вона призначена для експорту або для транспортування на нафтопереробні заводи, що знаходяться у віддалених від місця видобутку районах. Всі ці домішки викликають серйозні труднощі при перевезенні і переробці нафтової сировини, корозію обладнання. Перед транспортуванням сира нафта проходить етап підготовки: з неї видаляється велика кількість механічних домішок, вода, вуглець та солі, що випали в осад. Згодом вода знову закачується в нафтовий пласт для підтримання тиску, а механічні домішки з нафтою перетворюються в нафтошлам.

В результаті фізико-хімічної взаємодії нафтових продуктів в ємностях для зберігання нафти у процесі її взаємодії з вологою, механічними домішками, киснем повітря і з матеріалом резервуарних стінок відбувається утворення так званих резервуарних нафтошламів. В результаті цих процесів відбувається окиснення нафтопродуктів, що призводить до утворення смолоподібних речовин і корозії стінок резервуара.

В результаті досліджень співвідношення нафтопродуктів в нафтошламах резервуарного типу, механічних домішок (частки глини, іржі, піску і т.д.) і води відбувається коливання в межах 5-90% вмісту вуглеводнів, 1-52% - вода, 0,8-65 % тверді домішки. Зміна складів нафтошламів як і шкала зміни їх фізико-хімічних характеристик великі. Щільність нафтошламів в межах 830-1700 кг/м<sup>3</sup>, а температура застигання від -3° С до + 80° С, т спалаху від 35° С до 120° С. Утворення емульсій типу вода-олива відбувається при потраплянні води в нафтопродукти, через стабілізацію вмісту в нафтопродуктах природних стабілізаторів: асфальтенів, парафінів і смол.

Верхній шар нафтошламу - це обводнений нафтовий продукт, що містить до 5% тонкодисперсних домішок, і належить до категорії емульсій «вода в оливі». Даний шар містить 70-80% олив, 7-20% смол, 6-25% асфальтенів, 1-4% парафінів, вміст води не більше 5-8%. Органічна частина нещодавно утвореного верхнього шару нафтошламу за властивостями і складом схожа з вихідними нафтопродуктами, які зберігаються в резервуарах. Дана ситуація є типовою в витратних резервуарах АЗС.

Невеликий за обсягом шар, так званий середній, являє емульсію типу «олії у воді». Він містить 1,5-15% механічних домішок і 70-80% води.

Наступний шар утворений відстояною мінералізованою водою, щільність якої 1,01-1,19 г / см<sup>3</sup>.

Придонний шар (донний мул) є твердою фазою, яка включає в себе органіки до 45%, тверді механічні домішки 52-88%, оксиди заліза. Донний мул це гідратована маса, яка містить до 25% води.

Нафтошлами резервуарного походження за складом і властивостями належать до різних типів, тому, в процесі переробки шламів і зачистки застосовуються різні технологічні прийоми. Це залежить від фізико-механічних характеристик нафтошламів. Основна частина їх складається з в'язких рідин з високим вмістом органічних речовин і води та невеликий відсоток механічних домішок. За допомогою різноманітних насосів дані шлами легко евакуюються з відстійників і резервуарів в збірні ємкості. На стінках ємностей утворюються, як правило, гелевидні системи. У випадках, коли внутрішні резервуарні покриття не мають корозійної стійкості та паливного захисту, в них дуже легко утворюються нафтошлами.

## 1.2 Вплив нафтопродуктів на навколишнє середовище

При нафтовому забрудненні тісно взаємодіють три групи екологічних факторів: склад нафти, що знаходиться в процесі постійної зміни; складність, гетерогенність складу і структури будь-якої екосистеми, що знаходяться в процесі постійного розвитку і зміни; різноманіття і мінливість зовнішніх факторів, що впливають на екосистему (температури, вологості, тиску і т.д.) [27]. Якщо розглядати нафту і нафтопродукти, як забруднювачі природного середовища прийнято використовувати наступні критерії:

- вміст легких вуглеводневих фракцій;
- вміст парафінів;
- вміст сірчистих сполук.

Відомо, що поведінка нафти в навколишньому середовищі багато в чому залежить від її в'язкості. Нафта зниженої в'язкості може розтікатися по водній поверхні, покриваючи її тонким мономолекулярним шаром, насправді цього не відбувається, так як через швидке випаровування легких компонентів нафти і їх розчинення у воді в'язкість нафти збільшується і як наслідок, швидкість поширення нафтової плівки зменшується. Якщо товщина плівки складає 0,002 мм, то вона не затримує проникнення кисню в воду і не перешкоджає життєдіяльності організмів у воді, якщо товщина плівки від декількох до 10 мм, то проникнення кисню затримується на 5-10%, що не робить істотного

впливу на життєдіяльність організмів . Тільки в тому випадку, коли темна плівка нафти поглинає кисень на 80-90%, процес фотосинтезу в воді не відбувається, що призводить до зменшення концентрації кисню та може викликати пригнічення життєдіяльності організмів, в гіршому випадку - їх загибель (рисунок 1.2) [119].



Рисунок 1.2 – Утворення плівки нафти на поверхні водойми

Під впливом різних природних факторів нафтова пляма може збільшуватися, випаровуватися, засвоюватися живими організмами, а також піддаватися різним хімічним перетворенням.

Протягом декількох днів до 25% нафтового забруднення випаровується з водної поверхні. В основному це легкі фракції. Вуглеводні поступово втрачають свої первинні властивості, частково розчиняючись у воді. Під дією сонячної радіації процеси деструктивного розкладання нафтовмісних з'єднань значно прискорюються [125]. Найлегше окиснюються алкани нормальної будови; ізоалкани і нафтени також легко окиснюються, а ароматичні вуглеводні ряду бензолу особливо з короткими бічними ланцюгами окиснюються повільно [119]. Після випаровування легких фракцій природний процес руйнування нафтового забруднення значно сповільнюється. Важкі нафтові фракції практично не схильні до розчинення, розкладання та осадження. Згодом вони утворюють з водою стійкі емульсії.

Швидкість процесів природного руйнування нафтових забруднень в значній мірі залежить від температури води. При низьких температурах реакції протікають набагато повільніше.

Таким чином, нафтопродукти що надійшли в природу деградують в результаті хімічного, фотохімічного і бактеріального розкладання, а також діяльності деяких організмів і рослин. Однак процеси природної нейтралізації нафтопродуктів протікають повільно і можуть становити місяці й роки, порушуючи природні рівноваги, викликаючи патологічні зміни в тканинах і органах, порушуючи роботу ферментативного апарату і нервової системи живих організмів.

Наявність нафти і нафтопродуктів в воді зміщує рівновагу природних балансів, екрануючи сонячне випромінювання, змінюючи газообмін, процеси випаровування. При певних умовах нафтові плівки знижують температуру поверхневого шару, що призводить до підвищення її щільності і в результаті верхній шар води занурюється в глибину, заносючи туди нафтове забруднення [24]. Адсорбція зважених часток на нафтовій фазі так само призводить до опускання забруднення на дно водойми.

Вплив нафтовідходів на природні комплекси обумовлений токсичністю вуглеводнів та їх супутників, великою різноманітністю хімічних речовин, які використовуються в технологічних процесах, недостатньою екологічною безпекою процесів. Для забруднюючих речовин, присутніх в нафтошламах, характерна висока розчинність в воді та летючість, крім того, вони самі є розчинниками і можуть концентрувати інші речовини. Все це становить небезпеку контакту нафтошламів з природним середовищем, особливо - з екологічними системами. У санітарно-гігієнічному відношенні нафтошлами слабо акумулюються в організмі, тому викликають незначні пошкодження клітин печінки і серця [58].

В результаті техногенного впливу нафтошламів відбувається суттєва зміна природного стану геоекологічного середовища, зниження природної захищеності підземних вод, активізація геохімічних і геомеханічних процесів, зміна природного мікробіоценозу [1, 5, 22, 69, 70, 78, 116, 148].

Нафта, що містить мало ароматичних вуглеводнів, діє подібно сумішам парафінів і нафтенів - їх пари в певній концентрації викликають наркоз і



судоми. Високий вміст ароматичних вуглеводнів може загрожувати хронічними отруєннями зі змінами крові та кровоносних органів. Сірчисті сполуки можуть бути причиною гострих хронічних отруєнь, головну роль при цьому відіграє сірководень. Гостре отруєння на підприємствах, де видобувається багата на сірку нафта, представляє велику небезпеку при переробці, коли спостерігається комбінована дія сірководню та вуглецю.

Основну частину легкої фракції складають метанові вуглеводні (алкани) з числом вуглецевих атомів  $C_5$ - $C_{11}$ . Нормальні алкани, особливо з коротким вуглецевим ланцюгом, мають наркотичну і токсикологічну дію на живі організми. Ці вуглеводні легко проникають в клітини організмів через мембрани, дезорганізують цитоплазмові органели [1].

З вмістом легкої фракції корелюють інші характеристики нафти: вуглеводневий склад, кількість смол і асфальтенів. Зі зменшенням вмісту легкої фракції її токсичність знижується, але зростає токсичність ароматичних сполук, відносний вміст яких зростає. Основна частина легкої фракції розкладається і зникає ще на поверхні ґрунту або змивається водними потоками.

Більш високомолекулярні вуглеводні ( $C_{12}$  –  $C_{17}$ ) нетоксичні для живих організмів, але внаслідок високих температур застигання ( $+ 18^{\circ}C$  і вище) в умовах земної поверхні вони переходять в твердий стан позбавляючи нафту рухливості. Щодо токсичності нафтенів відомостей майже немає, але нафтенові вуглеводні з насиченими зв'язками окиснюються дуже важко.

Смоли і асфальтени визначають фізичні властивості і хімічну активність нафти. До складу смол і асфальтенів входять канцерогенні поліциклічні ароматичні структури, що містять сірку, кисень, азот, мікроелементи. З екологічних позицій мікроелементи нафти поділяють на дві групи: нетоксичні та токсичні, що діють на живі організми як отрута. Ванадій і нікель входять до складу порфіринових комплексів і їх вміст може досягати 40% на золу (0,04% на нафту) [2].

Шкідливий вплив на навколишнє середовище смолисто-асфальтенових сполук на ґрунт полягає не стільки в хімічній токсичності, скільки в зміні водно-фізичних властивостей ґрунтів. Зазвичай смолисто-асфальтенові компоненти сорбуються в верхньому гумусовому горизонті. При цьому зменшуються пори в ґрунті. Гідрофобні смолисто-асфальтенові компоненти, ніби огортають коріння рослин, різко погіршують надходження до них вологи, в результаті чого рослини швидко засихають.

Потрапляючи в ґрунт, нафта опускається вертикально вниз під впливом гравітаційних сил, і поширюється вшир під дією поверхневих та капілярних сил. Вертикальне просування нафти вздовж ґрунтового профілю створює хроматографічний ефект, що призводить до диференціації складу нафти: в верхньому, гумусовому горизонті сорбується високомолекулярний компонент нафти, що містить багато смолисто-асфальтенових речовин і циклічних сполук; в нижні горизонти проникають, в основному, низькомолекулярні сполуки. Ці сполуки мають більш високу розчинність в воді і більш високу дифузійну здатність, ніж високомолекулярні компоненти. Розчинність нафтопродуктів за рахунок молекулярної дифузії протікає досить повільно, і рівновага не встановлюється навіть після п'ятидобового контакту нафтопродуктів з водою. При цьому розчинність дизельного палива складає 0,78 мг / л, сирої нафти -1,46 мг / л, бензину-34 мг / л [116].

Легкі вуглеводні високотоксичні, важко засвоюються мікроорганізмами, тому довго зберігаються в нижніх частинах ґрунтового профілю. Швидкість просування нафти залежить від її властивостей, властивостей ґрунту і співвідношення нафти, повітря і води в багатофазній рухомій системі. Чим менша частка нафти в такій системі, тим важче її фільтрація в ґрунті. В ході цих процесів насиченість ґрунту нафтою (при відсутності нових надходжень) у безперервний спосіб знижується. При вмісті в ґрунті 10-12% (рівень залишкового насичення) нафта стає нерухомою. Рух припиняється також при досягненні нафтою рівня ґрунтових вод. Легкі фракції її концентруються на верхньому рівні води. Тенденція до поширення нафти, обумовлена

капілярними силами, зберігається. Нафта починає переміщатися в напрямку грантових вод [78].

Тривалість всього процесу трансформації нафти в різних ґрунтово-кліматичних зонах різна: від декількох місяців до декількох десятків років [147]. Накопичення рідких відходів на виробничих територіях може привести до інтенсивного забруднення ґрунту, повітря і грантових вод.

Забруднення повітря відбувається в результаті випаровування вуглеводнів, ґрунт забруднюється за рахунок зливу з комор надлишку мінералізованої води з великою концентрацією хлоридів і сульфатів, що небезпечно для верхніх прісноводних горизонтів. З речовин, що входять до складу шламів, найбільшу небезпеку для ґрунтів представляють мінеральні солі, нафта і нафтопродукти.

### 1.3 Методи утилізації нафтовміщуючих шламів

Переробка та утилізація нафтошламів проводиться із застосуванням різних технологічних прийомів, залежно від складу відходів. Основні методи:

1. Термічні – спалювання (утворюється твердий сухий продукт, який використовується в якості добрив).
2. Біологічні - використання біологічно активних препаратів
3. Фізико-механічні - поділ на фракції(легку і тверду, які знешкоджуються і утилізуються), зневоднення і сушка.
4. Хімічні - використання хімічних реагентів (екстракційний: за допомогою розчинників із шламу виділяють органіку; гідрофобізований: шлам обробляють високомолекулярними сполуками, що знижує токсичність в 20 раз).
5. Комбіновані – використання декількох методів у циклі переробки.

Є сучасний шлях утилізації нафтошламів - створення регіональних шлампереробних комплексів, які забезпечують збір нафтошламів з навколишніх місць нафтовидобутку і з НПЗ – нафтопереробних заводів з подальшою їх переробкою [3].

Методи утилізації нафтошламів, їх переваги та недоліки наведені у спрощеному вигляді в таблиці 1.1.

Таблиця 1.1 – Теоретичний аналіз методів утилізації нафтошламів

Метод	Принцип	Переваги	Недоліки
1	2	3	4
Термічний	Спалювання в печах різних конструкцій	Висока ефективність знешкодження, може бути застосовано для багатьох видів відходів	Великі витрати для очищення та нейтралізації димових газів
	Піроліз	Високий ступінь розкладання, можливість використання продуктів розкладання	Високі матеріальні і енергетичні витрати
	Електровогне спалювання	Створюються практично ідеальні умови горіння полум'я спалюваних відходів, високий ступінь очищення димових газів	Високі матеріальні і енергетичні витрати
Фізичний	Гравітаційне відстоювання	Не вимагає великих капітальних та експлуатаційних витрат	Низька ефективність поділу
	Поділ у відцентровому полі	Можливість інтенсифікації процесу	Потрібне спеціальне дороге обладнання (гідроциклони, сепаратори, центрифуги)
	Поділ фільтруванням	Порівняно низькі витрати, високий ступінь надійності, висока якість цільових продуктів, менш вимогливий до якості сировини	Необхідність зміни і Регенерації фільтрувальних матеріалів, утворення неутілізованих залишків
	Кавітаційне зневоднення	Економічно ефективний, зниження вмісту залишкової води в 2-3 рази	Необхідність підтримки перепаду тисків на апараті не нижче певних значень
	Віброкавітаційне подрібнення	Низькі енерговитрати, високий ступінь ефективності, утилізація різних за складом нафтошламів	Витрати на обладнання

## Продовження таблиці 1.1

Хімічний	Хімічне капсулювання забруднюючих речовин гідрофобними реагентами на основі оксиду кальцію	Простота технології, швидкість утилізації, висока ефективність процесу, можливість використання продуктів утилізації, як вторинних матеріальних ресурсів	Значні витрати реагентів на тонну нафтошламу, вартість реагентів
Фізико-хімічний	Застосування спеціально підібраних ПАР (деемульгатора, диспергаторів)	Можливість інтенсифікації процесів при введенні невеликих кількостей добавок	Висока вартість реагентів, потрібно спеціальне обладнання для дозування та перемішування, утворюються не утилізовані залишки
	Віброкавітаційна екстракція (промивка з ультразвуком)	Вихід товарної нафти, можливість утилізації ґрунтів	Високі експлуатаційні витрати, необхідність використання реагентів
Біологічний	Біорозпад з застосуванням спеціальних штамів бактерій	Можливість інтенсифікації процесу, потрібні незначні капітальні та енергетичні витрати	Потрібна підготовка земельних ділянок і спеціальне обладнання
	Біоремедіація	Відновлення ґрунтового покриву	Необхідність організації полігонів, залежність від температурних умов
	Засівання рослинами	Відновлення ґрунтового покриву	Тривалість процесу, залежність від природних умов

Далі розглянемо кожен з методів більш детально.

### 1.3.1 Термічні методи

Суть термічного процесу видалення вуглеводнів із твердих нафтовідходів полягає в тому, що матеріал піддають непрямому нагріву (через стінку), що забезпечує досягнення температури 50 випаровування вуглеводнів та їх перехід в газову фазу. Одночасно з випаровуванням при температурі, починаючи з 340 °С, відбуваються процеси термічного розкладання важких вуглеводневих фракцій (термокрекінг) з утворенням коксу і легших

вуглеводневих фракцій. Тому спосіб термічної утилізації нафтового шламу реалізують при температурі 450-480 °С, що гарантує видалення з вихідного матеріалу вуглеводнів будь-якої природи і хімічного складу. На рис. 3.1 зображують спосіб утилізації нафтового шламу, який реалізують у кілька стадій:

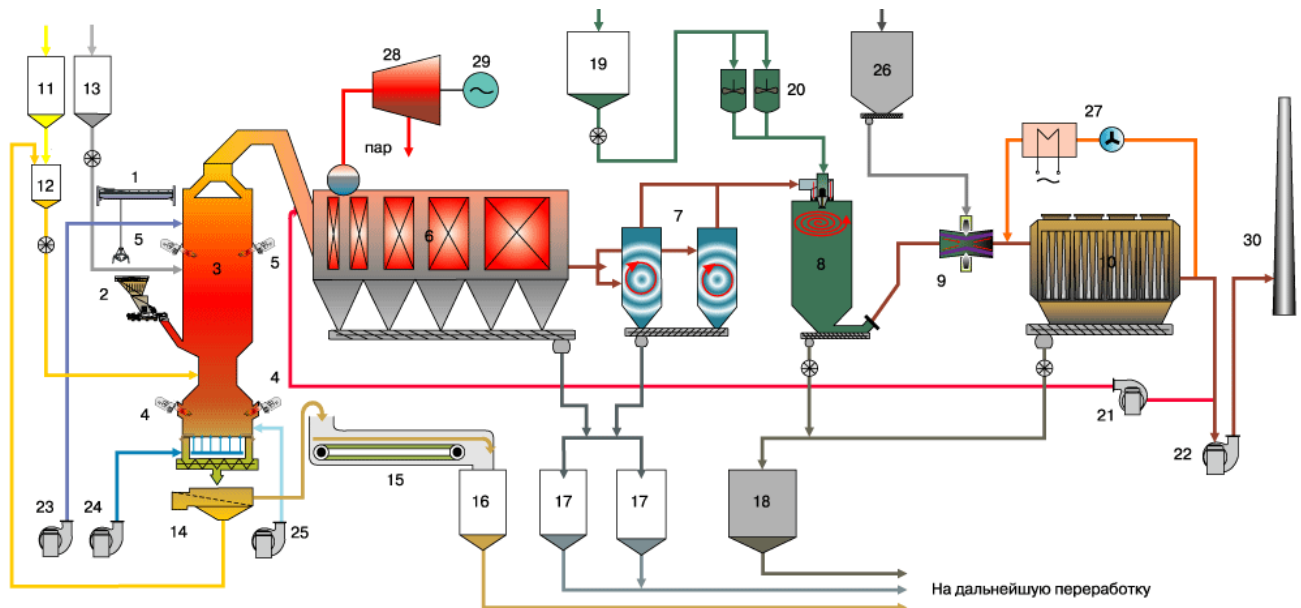


Рисунок 1.3 - Приклад термічної утилізації нафтового шламу

Стадія 1 - підготовка нафтового шламу до термічної деструкції.

Вміст води та вуглеводнів у нафтовому шламі коливається в широких межах, проте вода - це основний компонент, що споживає тепло в ході термічного знешкодження, оскільки процес випаровування води дуже енергоємний (теплота пароутворення води - 539 ккал/кг). Тому для стабільної роботи системи термічної деструкції небажані великі коливання вмісту води і вуглеводнів, що в першу чергу і зумовлює необхідність використання блока підготовки 20 нафтового шламу. Пропонована система на першій стадії забезпечує практично повне випаровування води та летких вуглеводнів. Використання непрямого нагріву вихідного нафтового шламу за допомогою димових газів та електричних тенів, встановлених в кожусі сушарки дозволяє забезпечити термоізоляцію вузла осушування і виключити викид в атмосферу великих кількостей гарячих 25 газів. У сукупності ці два фактори дозволяють досягати високого теплового ККД на стадії осушування. Витрата

електроенергії для нагріву тенів залежить від температури вихідного нафтового шламу, кількості води і вуглеводнів у сировині та регулюється автоматично. Основний нагрів сировини здійснюють димовими газами, які покидають сушарку з температурою 180-220 °С, а електричні тени слугують для доведення температури нафтового 30 шламу до 270 °С перед їх надходженням до камер термічної деструкції. Утворені в сушарці поз. Сш-1 пари води та вуглеводнів по трубопроводу проходять крізь холодильник-конденсатор поз. Х-1, температурний режим якого регулюють таким чином, щоб в ежектори поз.Еж-1А/Б потрапив потік з температурою 50-60 °С, а вода та важкі фракції вуглеводнів конденсують у сепараторі поз.Е-1.

Стадія 2 - термічна деструкція вуглеводневої складової нафтових шламів.

На другій стадії процесу проводять утилізацію попередньо висушеного нафтового шламу шляхом непрямого нагріву димовими газами (через стінку) камер термічної деструкції поз. Р-1, Р-2 до температури 450-480 °С. При цій температурі відбувається остаточне випаровування і термокрекінг вуглеводнів. Кек на виході з камер термічної деструкції практично не містить 40 водорозчинних вуглеводнів, а залишковий вміст вуглеводнів, не розчинних у воді, не перевищує 0,5-1,5 % і за цим показником є повністю безпечним для навколишнього середовища. Перед вивантаженням кек охолоджують до температури 50 °С за рахунок циркуляції води через водоохолоджуючу сорочку камер термічної деструкції. Перед кожною стадією завантаження осушеного нафтового шламу до камер термічної деструкції здійснюють продувку камер азотом.

Стадія 3 - регенерація вуглеводневої пари та очищення технологічних газів. Пари та газів розкладення після камер термічної деструкції надходять в холодильник-конденсатор поз. Х-2 та сепаратор поз. Е-1, де відбувається конденсація найбільш важких вуглеводнів та водяної пари. Несконденсовану суміш пари та газів з температурою 50-60 °С засмоктують газоструменевими ежекторами поз. Еж-1А/Б (1 робочий і 1 резервний), які встановлюють на сепараторі поз. Е-2, де розділяють робочу рідину (дизельне паливо) та

стиснений вуглеводневий газ. Подачу робочої рідини в ежектори здійснюють відцентровими насосами Н-1А/Б (1 робочий і 1 резервний). Періодично передбачають підживлення системи циркуляції свіжою робочою рідиною. Надлишок робочої рідини, попередньо очищений від механічних домішок на фільтрах поз. Ф-1,2, виводять із системи та використовують як добавку 55 до сировини установок первинної переробки нафти НПЗ. З метою зменшення підживлення свіжою робочою рідиною і забезпечення безкавітаційної роботи насосів поз. Н-1А/Б подачі рідини до ежектора передбачають ємність дегазації робочої рідини поз. Е-3. Для цього частину насиченої робочої рідини, що виводять з надлишковим тиском з сепаратора поз.Е-2, редукують за допомогою регулюючого клапана поз. РV-1 і направляють до сепаратора поз.Е-3 для 60 розділення газу і рідини. Відокремлений газ повторно подають до сепаратора поз. Е-1, а UA 115495 U 3 дегазовану рідину відкачують насосами поз. Н-2А/Б (1 робочий і 1 резервний), попередньо охолоджуючи до температури 35-40 °С для забезпечення безкавітаційної роботи насосів поз. Н2А/Б. Несконденсовані гази термокрекінгу та пари вуглеводнів направляють до пальника поз.П1 камери спалювання поз. К-1, а утворені димові гази з температурою 950 °С використовують в 5 подальшому для обігріву камер термічної деструкції поз. Р-1, Р-2. Після камер термічної деструкції тепло димових газів, які мають температуру 550 °С рекуперують у сушарці нафтового шламу поз. Сш-1 та теплообміннику поз. Т-1 шляхом підігріву повітря, яке нагнітають до камери спалювання вентилятором поз. В-1, а відпрацьовані димові гази димососом поз. Д-1 з температурою 150-200 °С скидають в атмосферу [4].

### 1.3.2 Біологічні методи

Сучасна екологічна політика України спрямована на перехід від ліквідації до профілактики техногенного забруднення, а також до мінімізації виникнення ризику для навколишнього середовища і розвитку надзвичайної ситуації та катастрофічних ситуацій. Для вирішення екологічних проблем розробляються методи біологічного очищення стічних вод, ґрунтів, біопереробки



промислових відходів, біодеградації нафтових забруднень та інших нафтопродуктів у ємностях різної конструкції. Основними компонентами біопрепаратів є екологічно безпечні бактеріальні біомаси природних сапрофітних штамів (продуцентів) *Acinetobacterbicosum*, *Acinetobactervalentis*, *Arthrobactersp.*, *Rhodococcussp.*, а також їхніх різних сполучень. Штами бактерій виділені з активного мулу нафтопереробного заводу й забруднених нафтопродуктами зразків ґрунту, що усуває проблему адаптації мікроорганізмів до реальних умов забруднення. Всі штами, використані для створення біопрепаратів, непатогенні, нетоксичні й не чинять вплив на хід природних процесів.

Утилізація нафтопродуктів біопрепаратами триває до максимального вичерпання забруднювача, при цьому ні в якості кінцевих, ні як проміжні продукти токсичні речовини не утворюються. Кінцевими продуктами розкладання нафтопродуктів є вуглекислий газ і вода. Біомаса мікроорганізмів відмирає й перетворюється в гумус [5].

Сьогодні рекомендовані біопрепарати, створені на базі селекціонованих мікроорганізмів-деструкторів: «Олеворін», «Unirem», «Валентіс», «Bіо-rem», «Нафтокс», «Мікроміцест», «Путідойл», «Десна» та ін. [7].

У даній роботі представлені результати досліджень з розробки технології переробки комірних шламів розвідувальних свердловин з подальшою утилізацією бурового шламу вермікомпостуванням. Процес ліквідації комори можна розділити на наступні технологічні стадії:

- відділення рідкої фази і біотехнологічна обробка води з подальшим поверненням її в технологічний процес або скиданням на рельєф;
- зневоднення і знешкодження бурового шламу вермікомпостуванням;
- утилізація бурового шламу в якості добрива [8].

Схема переробки відходів представлена на рис.1.4.

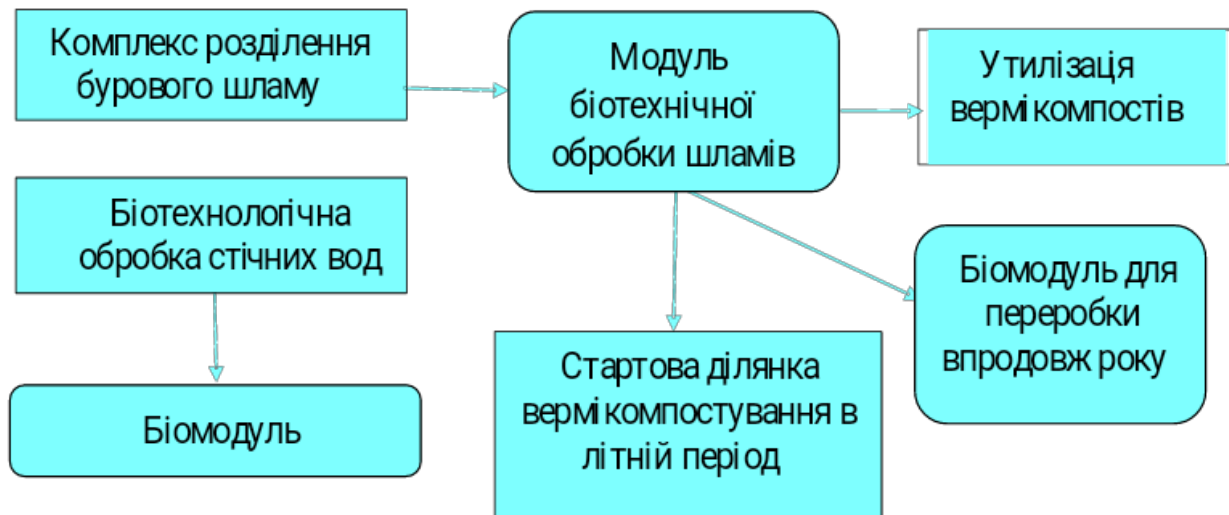


Рисунок 1.4 - Схема переробки відходів біологічним методом

### 1.3.3 Фізико-хімічні методи

В основі методу полягає використання поверхнево-активних речовин (ПАР), які змінюють фізико-хімічні властивості шламів, далі відбувається переробка на спеціальному обладнанні.

В якості ПАР використовують деемульгатори, диспергатори та розчинники.

Дуже часто для вилучення з нафтошламів вуглеводневої складової використовують екстракцію. Екстрактор є порожнистим апаратом, що обігрівається, забезпечений люком для завантаження сировини і розчинника, манометром і вентилем для вивантаження одержуваних продуктів. В якості розчинника використовувався прямогінний бензин (НК 28 – 30°C, КК 62 – 70°C).

Екстракційні методи виділення ароматичних вуглеводнів засновані на виборчій розчинності в полярних розчинниках. Ці вуглеводні мають високу щільність, мають найбільш високу розчинювальну здатність по відношенню до емульгаторів, краще адсорбуються полярними адсорбентами і розчиняються в більшості полярних розчинників, в тому числі в воді. Зазначені властивості пов'язують з більш високими, ніж у насичених вуглеводнів, силовими полями, що характеризується відношенням теплоти випаровування або вільних енергій взаємодії до обсягу або площі поверхні

молекул. Найменша розчинна здатність у парафінових вуглеводнів, нафтові займають проміжне положення [5].

Також для інтенсифікації процесу осадження часток нафтової суміші використовують флокулянти та коагулянти.

Коагуляція – це процес злипання часточок колоїдної системи при їхньому зіткненні у процесі броунівського руху та подальшого змішування або переміщення.

Флокуляція – вид коагуляції, під час якого дрібні частинки, які знаходяться в завислому стані у рідкому середовищі, утворюють пухкі скупчення (флокули).

Головним недоліками даного методу є те, що під час зміни хімічного складу нафто шламів процес осадження часточок складно контролювати, а також усі флокулянти неможливо регенерувати [6].

#### 1.3.4 Хімічні методи

Суть методу хімічного капсулювання полягає в хіміко-механічному перетворенні нафтовміщуючих відходів в порошкоподібний нейтральний для зовнішнього середовища матеріал, кожна частинка якого покрита гідрофобною водонепроникною оболонкою. Спосіб заснований на властивостях оксиду мінеральних сорбентів ( $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  і ін.) при гасінні збільшувати питому поверхню в 15-30 разів і перетворюватися на об'ємну речовину з високою здатністю адсорбувати вуглеводні нафти. Реакція гасіння супроводжується виділенням великої кількості тепла.

Існують наступні способи застосування даної технології:

- у спеціалізованій установці, доцільній для утилізації великих об'ємів нафтовміщуючих відходів на об'єктах здобичі нафти з системами електропостачання;

- використання перемішуючих пристроїв, актуальний для невеликих об'ємів нафтовміщуючих відходів, утилізація яких економічно доцільна на місці утворення;

– у земляних коморах, найбільш зручний для утилізації пастоподібних закоксованих нафтопродуктів на місці «старих» проривів промислових нафтопроводів.

На основі хімічного методу розроблена установка для переробки нафтошламових дренажних емульсій та емульсій із вловлювачів (Патент RU 2116106), яка наведена на рис. 1.5.

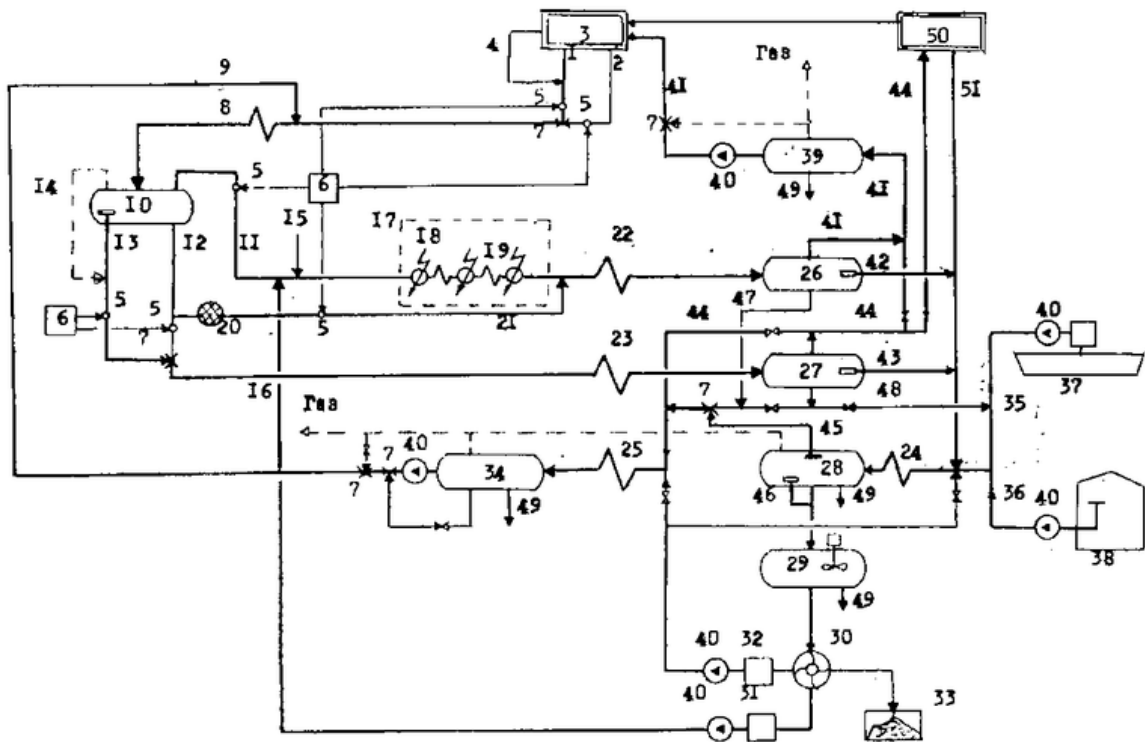


Рисунок – 1.5 – Устаткування для переробки нафто-шламових дренажних емульсій та емульсій із вловлювачів.

Устаткування складається з обладнання: 1 - трубопровід виведення дренажних емульсій проміжних шарів; 2 -трубопровід виведення води; 3 - установка підготовки нафти; 4 - трубопровід легкоуглеводневої фракції; 5 - пристрої для введення реагентів; 6 - блок реагентів, 7 - ежекторні змішувачі, 8 - змішувальний трубопровід зі штуцером; 9 – трубопровід введення нафтошламових та емульсій із вловлювачів, 10 - трифазний сепаратор-концентратор емульсії, 11 - виведення нафтової фази, 12 – трубопровід подачі дренажної води, 13 - трубопровід концентрату емульсії проміжного шару; 14 - трубопровід газу, 15 - трубопровід подачі прісної води, штуцер для з 16 -

трубопровід виведення нафти від центрифуги в трубопровід 11; 17 - електрокоалесційна установка, що складається з 18 - послідовно з'єднані низьковольтні електрокоалесцери, 19 - гідродинамічні змішувачі, 20 - фільтр води; 21 - трубопровід подачі частини потоку дренажної води з трифазного сепаратора-концентратора в змішувальний трубопровід на вихід електрокоалесційної установки, 22 – 25 - змішувальні трубопроводи, 26 - відстійник, 27 - трифазний роздільник, 28 - сепаратор шламових емульсій, 29 - усереднювач-помішувач, 30 - центрифуга, 31 - збірник нафтової фази; 32 - збірник води, 33 - збірник твердої фази, 34 - проміжна ємність-сепаратор, 35 - нафтошламу і 36 - трубопроводи подачі емульсії із вловлювачів з 37 – шламонакопичувачі; 38 - збирач емульсії із вловлювачів із змішувального трубопроводу 24, 39 - буферна ємність, 40 - насоси, 41 - трубопровід нафти, підключений до установки підготовки нафти 3, 42 і 43 - трубопроводи виведення концентрату емульсії проміжних шарів з відстійника і трифазного роздільника, 44 - трубопроводи виведення нафтової фази, 45 - трубопроводи виведення "легкої" нафтової фази; 46 - трубопроводи виведення "важкої" нафтової фази і складових нафтошламових емульсій, 47 - трубопроводи виведення дренажної води з відстійника, 48 - трифазний роздільник, 49 - трубопроводи скидання надлишків дренажної води на очисні споруди; 50 - блок переднього зневоднення нафти, 51 - трубопровід подачі концентрату проміжного шару на установку.

Установка містить лінію змішення дренавальних і нафтових емульсій, вузли обробки емульсії легковуглеводневої фракцією, реагентами, промивною водою, трифазного сепаратора-концентратора, сполученого за лінією виведення нафтової фази з установкою електрокоалесценції і відстійником і далі за лінією нафти з установкою підготовки нафти, а за лінією виведення концентрату емульсії проміжних шарів – з лінією виведення газу і дренажної води і далі з трифазним роздільником емульсії, сполученим за лінією виведення проміжного шару з вузлом змішення і промивки нафтошламових емульсій, підключеним через сепаратор, що розділяє емульсію на «легку» і

«важку» складові, до центрифуг, на які поступає «важка» складова, оснащеної збірками нафтової фази, води і твердої фази.

Компанія «VEST ALPIN» розробила установку для хімічного затвердіння відходів, що містять нафту, лаки, фарби, смоли і т. д.. В результаті змішення відходів з реагентом на основі вапна виходить порошковий гідрофобний матеріал. Установка складається з бункера для відходів, реактора-змішувача, місткості для реагенту, дозатора і шнекового конвеєра [8].

### 1.3.5 Комбіновані методи утилізації

Під час переробки нафти на нафтопереробних заводах (НПЗ) утворюється значна кількість нафтових шламів. Явище утворення нафтошламів є негативним з двох причин.

По-перше, вуглеводні, які входять до складу нафтошламів, відносять до втрат вуглеводнів на НПЗ, що в свою чергу знижує глибину переробки нафти.

По-друге, відкриті ємкості для зберігання нафтошламів є значною загрозою для навколишнього середовища через постійне випаровування вуглеводнів і забруднення повітряного простору, а також через забруднення ґрунтів і ґрунтових вод небезпечними компонентами.

Властивості виділених органічних частин наведені в табл. 1.2.

Верхній шар нафтошламу НШ-1 характеризується низьким вмістом води і механічних домішок, а за своїми експлуатаційними характеристиками наближається до нафтового мазуту з підвищеним вмістом газойлевих фракцій. Нафтові шлами НШ-2 і НШ-3 суттєво відрізняються вмістом води: в нафтошламах тривалого зберігання вміст води значно вищий. А органічні частини цих нафтошламів мають схожі властивості, хоча в нафтошламах тривалого зберігання (НШ-3) вона дещо важча і в'язкіша.

\ Ще одним методом переробки нафтошламів є їх термічна деструкція. Однак на сьогодні він вивчений недостатньо, зокрема не вивчали термічного розкладу найважчих придонних шарів органічної частини нафтошламів. З метою встановлення температурного інтервалу термічного розпаду компонентів органічної частини нафтошламів та вивчення їхньої поведінки

при високих температурах проводили дериваторгафічні дослідження проби придонного шару нафтошляму Туркменбашинського НПЗ (НШ-2).

Вивчено вплив температури процесу термічної деструкції органічної частини нафтошлямів на вихід продуктів і характеристику залишку за тривалості процесу в 10 хвилин (табл. 1.3). Встановлено, що з підвищенням температури термообробки нафтошлямів вихід дистилятних фракцій збільшується.

Таблиця 1.2 – Компонентний склад нафтошлямів та властивості їх органічної частини

Показник	Значення показника для нафтошляму		
	НШ-1	НШ-2	НШ-3
Склад нафтошляму, % мас.			
Вода	2,5	6,1	55,7
Механічні домішки	0,3	28,7	23,0
Органічна частина	97,2	65,2	21,3

Характеристика вуглеводневої частини шляму			
Густина при 20°C, г/см <sup>3</sup>	912	958	1028
В'язкість умовна при 100°C, ВУ <sub>100</sub>	1,2	3,8	7,4
Вміст сірки, % мас.	0,91	1,34	1,74
Температура застигання, °C	-7	21	34
Температура спалаху, °C	79	195	215
Коксивність, % мас.	2,3	8,9	18,4
Зольність, % мас.	0,18	0,38	0,59
Фракційний склад:			
до 200 °C википає, % мас.	4,2	0,3	0,1
до 350 °C википає, % мас.	25,7	8,2	2,3

Таблиця 1.3 - Вихід продуктів і характеристика залишку термодеструкції  
органічної частини нафтошламів

Показник	Значення показника при температурі процесу		
	420 °C	440 °C	460 °C
Сировина – органічна частина НШ-2			
Вихід продуктів, % мас.			
бензин	1,9	2,7	3,3
газойль	19,7	26,4	31,2
залишок	74,5	66,5	60,5
газ і втрати	3,9	4,4	5,0
Характеристика залишку			
в'язкість умовна при 100°C, ВУ <sub>100</sub>	3,1	2,6	2,2
коксивність, % мас.	10	7	5
температура застигання, °C	12,1	12,8	13,2
Сировина – органічна частина НШ-3			
Вихід продуктів, % мас.			
бензин	1,6	2,3	3,1
газойль	17,3	24,3	33,7
залишок	77,6	59,5	58,6
газ і втрати	3,5	3,9	4,6
Характеристика залишку			
в'язкість умовна при 100°C, ВУ <sub>100</sub>	6,5	5,7	4,8
коксивність, % мас.	20	16	13
температура застигання, °C	24,1	25,7	26,9

Вивчення складу і властивостей різних типів нафтошламів, а також дослідження процесів термічної конверсії органічної частини нафтошламів і окиснення отриманих залишків лягли в основу вибору технології їх подальшої переробки. Принципова поточна схема комплексної переробки нафтошламів наведена на рис. 1.6 [7].





Рисунок 1.6 - Принципова поточна схема комплексної переробки нафтошламів

#### 1.4. Аналіз способів переробки нафтошламів, заснованих на отриманні матеріального і енергетичного потенціалу відходів.

В даний час розвиток отримують численні технології переробки нафтовміщуючих відходів (НВВ), спрямовані на використання їх ресурсного потенціалу з отриманням різних товарних продуктів, таких як: шляхобудівельні матеріали, вторинну вуглеводневу сировину різних технологічних процесів нафтопереробки, вторинні нафтопродукти.

Часткове ресурсовідтворення нафтошламів сприяє значному екологічному та економічному ефекту.

За деякими оцінками з економічної точки зору вартість хімічного знешкодження НВВ нижча, ніж термічного. Технологічно хімічне знешкодження нафтошламів також має ряд переваг в порівнянні з термічним

методом, аж до можливості організації пересувних пристроїв, які не потребують будівництва спеціальних будівель [124].

Утилізація нафтошламів (НШ), що містять в своєму складі компоненти сирої нафти, є перспективною для потреб дорожнього господарства [8]. Експериментально досліджена можливість зміцнення мінеральних матеріалів і ґрунтів додаванням рідких і твердих нафтошламів. Було встановлено, що введення добавок НШ дозволяє поліпшити будівельно-технічні властивості мінеральних матеріалів: знизити водонасичення та набрякання матеріалу, збільшити міцність в 1,50-2,55 рази при зниженні витрати цементу до 50% [8].

Додавання нафтошламу до в'язучого підвищує якість асфальтобетонної суміші за рахунок підвищення міцності, зниження водопоглинання і зменшення вартості дорожнього покриття [48].

При прокладанні доріг, відсипання земляних насипів пропонується використовувати продукти отримані шляхом утилізації НВВ хімічним методом, знешкодження препаратом "Еконафт" (мінеральний сорбент - негашене вапно і хімічний модифікатор) [124], змішування з модифікатором (синтетичні ПАР на основі октілсульфатів і сульфанола) і негашеного вапна [38,39].

В роботі [7] пропонується використання нафтошламу як гідроізоляційного шару при створенні дорожнього полотна. Смоли, асфальтени, важкі ароматичні та парафінові вуглеводні нафтошламів окислюються на повітрі, тверднуть, утворюючи гідроізоляційний шар, і забезпечують міцність зв'язку частинок мінерального матеріалу. Дослідження показали, що оптимальна кількість нафтошламу, що наноситься на земляне полотно, становить  $0,3-0,7 \text{ м}^3 / \text{м}^2$ , а на щебінь -  $0,5-1,1 \text{ м}^3 / \text{м}^2$ , при вмісті 20% ваги нафтопродуктів.

Нафтошлами твердої і в'язкої консистенції відносяться до числа низьковитратних гідрофобізаторів ґрунтів. Дослідження показали доцільність використання в'язучих на основі НВВ для стабілізації і зміцнення ґрунтів в конструктивних шарах дорожнього покриття [107, 113].

Використання нафтошламів без попередньої переробки в якості добавки до мінеральних в'язучих веде до втрати ресурсного потенціалу нафтових відходів [36]. Актуальність даного методу відзначається при низькому вмісті нафтопродуктів в НВВ, а так само для застарілих нафтошламів і відходів вилучення вторинної вуглеводневої сировини з нафтошламів.

Відмиті за допомогою миючої композиції на основі біорозкладаючих ПАР і лужної буферної системи нафтошламу і ґрунтів не вимагають додаткового очищення і можуть бути перероблені в будівельні матеріали або використані для підсипки кузових майданчиків і доріг [3, 4].

Для реагентного знешкодження нафтошламів запропоновані різні сорбенти: відпрацьований силікагель, вуглецевий сорбент, термічно оброблена рисова лузга, негашене вапно і відпрацьований сорбент ОДМ-2Ф оборотного водопостачання НПЗ [52]. Можливе використання продукту знешкодження для поліпшення технічних характеристик одержуваних продуктів в якості комплексної органо-мінеральної добавки при виробництві керамзиту, асфальтобетонних сумішей.

Спосіб поділу нафтового шламу на основні компоненти з подальшою утилізацією нафтозабрудненого осаду реагентним методом на основі знежирюючої композиції, що включає оксид кальцію, сорбент і модифікатор, дозволяє отримати екологічно безпечний продукт [47, 86]. Як вуглецевий сорбент використовували продукт піролізу зношених автомобільних шин і обробленої рисової лузги. Запропоновано застосування продуктів утилізації НШ як активованого мінерального порошку при виробництві асфальтобетону.

Запропоновано способи утилізації вуглеводневих відходів нафтопереробки для отримання будівельних матеріалів (тротуарної плитки) [84]. При додаванні відходів нафтопереробки в кількості 0,5-0,6% від загальної маси компонентів збільшується міцність на стиск тротуарної плитки, поліпшується адгезія та гідроізоляційні властивості.

Високий вміст ароматичних і ненасичених вуглеводнів в НВВ передбачає їх використання в якості агенту для спучення у виробництві

керамзиту і пластифікатора для гумових сумішей. Запропоновано використання нафтошламу установок «Альфа-Лаваль» в якості твердого емульгатора для виробництва бітумних паст, які застосовуються в дорожньому будівництві, в якості пороутворюючої добавки у виробництві керамзиту замість дизельного палива, як багатофункціонального інгредієнта у виробництві гуми [22].

Утилізація нафтошламів і нафтовідходів широкого спектру вмісту та співвідношень з додатковим отриманням нафтоподібного піролізного масла можлива шляхом газифікації конденсованих палив в режимі зверхадіабатичного горіння[57].

Застосування віброкавітаційної технології дозволяє отримати стійкі водопаливні емульсії на основі нафтошламів [116]. Використання водопаливних емульсій дозволяє поліпшити екологічні характеристики палива: знижується утворення оксидів азоту, сажі і чадного газу.

Важкі фракції нафтових відходів пропонується спалювати в теплогенераторах. Тепло, що виділяється при спалюванні використовується для отримання пари або електроенергії [115].

Вилучення вуглеводневих фракцій з нафтових відходів з подальшим отриманням вторинних нафтопродуктів є найбільш актуальним напрямком *ресурсовідновлення* [30]. На вилучення нафтової частини спрямовані методи механічного зневоднення, екстракції, ультразвукової обробки, піролізу, термодесорбції і дистиляції.

Фізична і фізико-хімічна обробка використовується для переробки та знешкодження НВВ з низьким вмістом механічних домішок [121].

Найбільшого поширення в Україні та країнах СНД отримав метод відцентрового поділу нафтових відходів з використанням декантерів і сепараторів [15]. Метод реагентного поділу нафтошламових емульсії в полі відцентрових сил захищений патентом [79]. JohnKeithTooley [75] розробив сепаратор нафтових шламів, який крім традиційної центрифуги доповнений системою відпарювання і вакуумування шламу.

Технологія утилізації нафтошламів, описана в роботі [88], заснована на методі деемульсації водоорганічних систем, що базується на ефекті різкої інтенсифікації процесів масообміну в умовах інверсії фаз. Здійснення багаторазової інверсії фаз в процесі обробки емульсійного воднонафтового потоку, забезпечує досягнення якісних показників продуктів, що відбираються - води і вуглеводневої фази (нафти або нафтопродуктів).

Рекуперація палив при переробці нафтошламів в системах електрокінетичних осередків вивчена авторами [132].

Проблемі переробки донного шару нафтошламів у шламосховищах присвячена робота [43]. Вивчений спосіб обробки нафтошламу підігрітою водою, що містить низькокиплячі вуглеводні, дозволяє ліквідувати шламосховища і вилучити нафтопродукти з ґрунту. Запропоновано спеціальний бункер, що дозволяє проводити процес безпосередньо в шламосховищах.

У Великобританії [76] запатентований метод і апарат для конверсії осаду резервуарів сирої нафти в рідке паливо. В основу методу покладено процес подрібнення механічних домішок, що входять до складу шламу, з подальшою екстракцією вуглеводневої складової.

Показана ефективність утилізації НВВ методом впливу ультразвуку [110,130,131,133] і мікрохвильового випромінювання [128] з отриманням товарної нафти. Видалення нафти з нафтошламів досягається за допомогою механічної вібрації, спричиненої ультразвуковою або акустичною кавітацією [115].

В роботі [13] пропонується попередня високоенергетична обробка (кавітаційна, електроімпульсна, гідродинамічна) нафтових відходів. Дана обробка дозволяє отримувати мазут, пічне паливо і шляхобудівельні матеріали при переробці важких нафтових відходів, попередньо розведених легкими (масла, промивні рідини, мастила), а також для збільшення виходу (до 60%) світлих фракцій при атмосферній перегонці вуглеводневої фази НВВ. При

комбінованій високоенергетичній обробці відбувається диспергація механічних частинок, асоціати руйнуються, а в'язкість зменшується.

Описана [117] переробка вуглеводеньвміщуючих відходів, розміщених на полігонах, із застосуванням технології мікрохвильового нагріву розроблена Уфімським університетом. В основу технології покладено обробка НШ мікрохвильовим випромінюванням 2450 МГц. При цьому відбувається конверсія шламоподібних вуглеводеньвміщуючих відходів, в результаті якої з них вилучаються ненасичені і ароматичні вуглеводні, а бітумінозний залишок використовується у виробництві дорожніх покриттів. Для інтенсифікації процесу нагріву як речовини-приймача і трансформатора мікрохвиль в тепло використовуються відпрацьовані каталізатори нафтохімічного виробництва.

Розроблено («Imperial Petroleum Recovery Corp» США) мікрохвильова система для переробки таких, що важко руйнуються стійких емульсійних нафтошламів. Нагрітий до 26-65°C емульсійний НШ надходить на устаткування, піддається обробці мікрохвилями для створення відмінностей в поверхневому натягу і в'язкості фаз. Внаслідок цього прискорюється подальше розділення емульсії на фази центрифугуванням і відстоюванням. Відокремлена нафтова фаза направляється на подальшу переробку, водна фаза надходить на очисні споруди. Ступінь вилучення нафти становить близько 98% [117].

Піроліз у псевдозрідженому шарі є одним із способів отримання з нафтошламу вторинних нафтопродуктів з високим виходом. При піролізі нафтошламу від зачистки резервуарів можна відокремити 70-84% нафтопродуктів [115].

Фракцію вуглеводнів з температурою кипіння 200 - 440°C запропоновано отримувати методом термічної деструкції НВВ (в суміші з надмірно активним мулом) в інертному середовищі (сухого піролізу). Метод сухого піролізу дозволяє досягати високих показників ресурсовідновлення. Крім вуглеводневого компонента нафтошламу виділяють так само піролізат,

застосовуваний для видобування нафти і нафтопродуктів з води, і газ, який використовується в якості палива для підтримки температури печі [11].

В роботі [74] показано що, проведення процесів піролізу суміші нафтошламу і гумової крихти є більш перспективним способом переробки таких відходів, в порівнянні з індивідуальним піролізом. Ефективність спільного піролізу не поступається каталітичним процесам, так як крім збільшення виходу продукту (до 66% рідкого продукту (паливо пічне побутове) можлива і зміна його вуглеводневого сполучення, що дозволяє підвищувати якість палива.

Утилізація шламу зачистки резервуарів методом піролізу при 450-650 °C дозволила забезпечити отримання низькокиплячих нафтових фракцій з виходом 70-84% [127]. В роботі [129] виконано вивчення кінетики піролізу нафтошламів для цілей рекуперації нафтопродуктів.

При коксуванні нафтошламу вихід рідких продуктів (бензинової і дизельної фракцій і газойлю) може досягати 88,23%. Рідкі продукти коксування можна використовувати як паливо або сировину для глибокої переробки. На ефективність процесу впливають тривалість реакції, температура, швидкість нагрівання і наявність продувки реакційної маси азотом [115].

Процес рідкофазної обробки термолізостійких НВВ з високим вмістом механічних домішок дозволяє отримати вторинні вуглеводневі фракції. Гасові фракції можуть бути використані в якості компонентів товарних дизельних палив або судового мало в'язкого палива, газойлеві фракції - важкого котельного палива. Введення твердого залишку термолізу в цементні композиції в якості мінерального наповнювача підвищує міцність цементних структур. Автори підтвердили можливість створення паливних композицій мазуту з залученням нафтошламу (вміст нафтопродуктів - 34,5% ваги) Методом гідроакустичної обробки. Запропоновано комплексну технологію утилізації рідких і твердих нафтошламів (рисунк 1.7) [24].

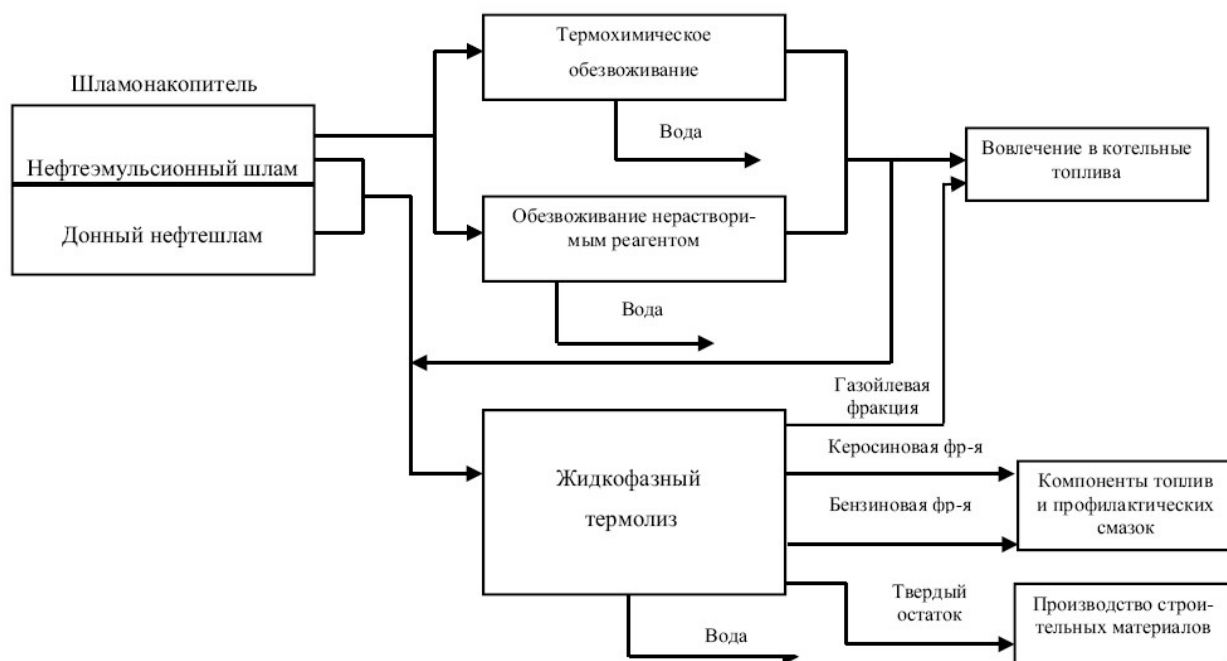


Рисунок 1.7 - Схема комплексної технології утилізації нафтошламів [73]

Методи прямої термодесорбції нафтошламів забезпечують можливість подальшого використання виділених вуглеводнів. Однак даний метод є енерговитратним і характеризується малою економічною ефективністю [88].

Метод термодесорбції покладено в основу технології, запропонованої в статті [40]. Метод заснований на десорбції з твердих НВВ вуглеводневої фракції при температурі 500-550 °С без доступу кисню. У реакційній зоні підтримується відновна атмосфера. Запропоновано схему (рисунок 1.8), що включає систему забору НШ зі ставків-накопичувачів і їх підготовки, систему переробки низько концентрованого НВВ, термодесорбції з подальшим брикетуванням твердих залишків.

Переробка НШ шляхом крекінгу з метою отримання моторних і котельних палив описана [118]. Температура реактора змінювалася від 500 до 730 °С, час крекінгу становить 40-200 хв, витрата каталізатора - 10 г на 150 г сировини. В якості каталізатора використовують природний алюмосилікат. У складі продуктів крекінгу НШ переважали алкани.



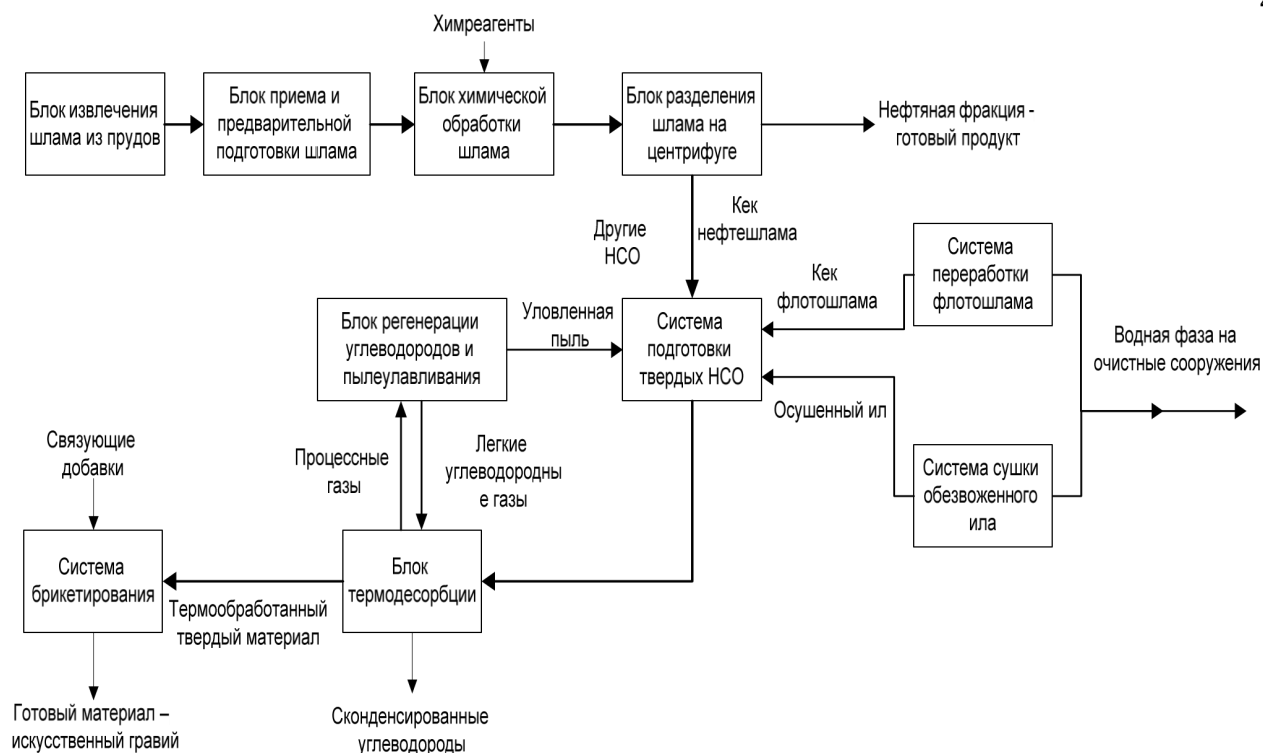


Рисунок 1.8 - Принципова технологічна схема переробки НВВ [40]

Згідно з даними [28] отримана в результаті обробки гарячою парою в умовах вихрових потоків і подальшого високотемпературного випалу знешкоджена вибурена порода може бути використана в сільському господарстві для отримання комплексних добрив і будівництві, при рекультивації.

Для отримання бензинових і гасових фракцій з нафтошламів можливе застосування процесу ректифікації зібраної з поверхні нафтошламів нафти [122]. Методи переробки нафтових відходів, засновані на ректифікації і перегонці нафтошламу [81-83,85], набули широкого поширення завдяки можливості отримання вторинних нафтопродуктів різного фракційного і групового складу.

Запропонована [81] обробка НШ шляхом зневоднення, змішання з соляним розчином, відстоювання і розділення. Оброблений НШ подається під тиском в гідроциклон, де розділяється на рідку і парогазову фази. Парогазові фази шламу, відповідної світлої (легкої) і темної (важкої) фракцій, збираються. Темна фракція шламу (мазут) видається споживачеві у вигляді готової

продукції. Легка фракція шламу, що знаходиться в рідкій фазі, через нагрівач подається в колону ректифікації, звідки у вигляді різної продукції (наприклад, бензин, гас і т.п.) за різними виходами видається споживачеві.

В роботі [85] для збільшення продуктивності ректифікаційної колони пропонується попередня обробка НШ з використанням гідроциклону. Завдяки цьому, тарілки ректифікаційної колони не забиваються темною (важкою) фракцією-мазутом, що важко піддається очищенню.

Метод [82] застосуємо для рідких і в'язких НШ і нафтопродуктів, отриманих при обробці стічних вод. Нафтошлами з вмістом води до 10 ваги % диспергуються до утворення гомогенної водонафтової емульсії з розміром крапель не більше 30 мкм. Поділ здійснюють під тиском 0,15-0,5 МПа в залежності від вмісту води в емульсії. Поділ попередньо нагрітого в печі до температури 320-385 °С потоку на бензинову, дизельну і залишкову фракції здійснюють в ректифікаційній колоні.

Компанією HughesDrillingFluids запропонована автономне устаткування для переробки шламу в разі застосування бурових розчинів на нафтовій основі. Шлам попередньо подрібнюється в гідроприводному млині. Подрібнений шлам (частки розміром 100-200 мкм) нагрівають в роторній печі до 350 °С. У перегінній секції створюється вакуум. З теплообмінника сконденсована рідка фаза у вигляді вуглеводневих фракцій і хімреагентів повертається до циркуляційних систем [125].

В [77] було запропоновано спосіб переробки нафтошламів, що утворюються при перевезенні нафти в танкерах, заснований на обробці паром. При температурі до 350 °С випарюють важку фракцію.

Залучення фракцій, отриманих при розгоні вловлених нафтопродуктів, до складу важких палив описано в роботі [50]. При цьому спостерігалось поліпшення практично всіх властивостей мазуту, за винятком вмісту води і механічних домішок, а отже і зниження температури спалаху.

В роботі [134] розроблено метод окислювального термічного впливу на нафтошлам при різних концентраціях кисню в повітрі з використанням

динамічної термогравіметричної реакційної системи. Запропоновані варіанти реалізації процесу дозволяють отримувати продукти, близькі за характеристиками до бензинів, дизельних палив і олив, моторних мастил.

Термічний метод дистиляції води з нафтошламів в умовах високих тисків захищений патентом [78].

Однією з областей застосування нафтошламів є дорожнє будівництво, де вони використовуються як добавка для підвищення якості асфальтобетонної суміші [35].

У ВНИИСПТнефть розроблена технологія окислення шламу. Її перевага полягає у використанні механічних домішок шламу в якості наповнювача бітуму. Спосіб складається з двох основних стадій:

- термохімічного зневоднення нафтошламу до залишкового вмісту води 3-5%;
- власне окислення зневодненого 1-3% нафтошламу в бітумний матеріал.

Вуглеводневі фракції, отримані з НШ, з температурою кінця кипіння 250°C після конденсації використовуються в якості розчинника при зневодненні нафти, а також як паливо для теплопарогенераторів. Вихід цільових продуктів з шламу проектного складу становить: в'язучого бітумного матеріалу - 30% ваги, вуглеводневого конденсату (чорного соляру) - 12% ваги [35].

При окисленні шламу НГВУ «Первомайскнефть» було отримано бітумний в'язучий матеріал, показники якості якого близькі до нафтових дорожніх бітумів (ГОСТ 22245-90), крім низької розтяжності при 25°C. Асфальтобетони, приготовані на сумішах гудронів (50-75%) і нафтошламів (25-30%), повністю задовольняють вимогам ГОСТ 9128-84 за всіма показниками. Вуглеводневий конденсат (чорний соляр) за своїм складом підходить до літнього дизельного палива, може використовуватися як паливо або закачуватися в нафту [35].

Аналіз публікацій і патентів в даній сфері показав, що технології переробки нафтошламів добре розвинені як в апаратній, так і в методичному

відношенні. Найбільшою мірою це відноситься до свіжих і містить малу кількість механічних домішок НВВ. Для даних відходів успішно реалізовані в промисловому масштабі технології поділу на вуглеводневу і водну фазу. Базовими принципами поділу вуглеводневої і водної компонент нафтошламів є азеотропна відгонка водної фази, вплив фізичних факторів (поле відцентрових сил, електромагнітні поля та ін.) на нафтовміщуючі відходи, попередньо оброблені хімічними агентами (деемульгатора, розчинниками та ін.).

У той же час, актуальній проблемі переробки застарілих нафтових відходів присвячено невелику кількість публікацій, по технологічній суті аналогічних відомим методам переробки свіжих нафтошламів. Фізико-хімічний склад застарілих, особливо донних нафтошламів, істотно відрізняється від складу свіжих нафтових відходів.

Основним недоліком існуючих установок термічного знешкодження НВВ є їх орієнтація на 1-2 види нафтових відходів. Наприклад, багато установок, що працюють на принципі азеотропного відгону води, не здатні переробляти шлами з високим вмістом механічних домішок. А в тому випадку, якщо передбачена система попереднього відділення механічних домішок, наприклад, в полі відцентрових сил, - вона вимагає попередньої обробки відходів деемульгатора, що істотно збільшує собівартість утилізації.

Для ефективного вилучення вторинної вуглеводневої сировини зацікавленість викликають технології, що завдають мінімальний екологічний збиток навколишньому природному середовищу, мають низькі капітальні витрати і дозволяють отримувати прибуток.

Таким чином, розробка комплексної системи оцінки та створення технологій використання ресурсного потенціалу нафтогазопромислових відходів і нецільових продуктів є актуальною проблемою.

## РОЗДІЛ 2. ВИВЧЕННЯ МЕТОДІВ УТИЛІЗАЦІЇ НАФТОВІСНИХ ШЛАМІВ

### 2.1. Аналіз основних характеристик нафтошламів залізничних підприємств

Нафтовмісні шлами лінійних підрозділів залізниць накопичуються у стічних водах підприємств після обмивки вагонів, тепловозів та їх деталей, тому найбільша їх кількість утворюється у вагонних і пасажирських депо залізниць, т. я. саме тут проводять обмивку рухомого складу при проведенні ремонтних робіт.

Наприклад, утворення шламів може відбуватись при проведенні великого періодичного ремонту рухомого складу ТР-2, який виконується в спеціальних цехах ремонтно-експлуатаційних депо (рис. 2.1). Під час цього ремонту виконується піднімання кузова, викочування візка, розбирання окремих вузлів, знімання кожухів і кришок, фарбування тепловозів, фарбування кузовів електровозів, а також промивка деталей.



Рисунок 2.1 – Ремонтний цех

Також утворення нафтошламів можливе при підйомному ремонті ТР-3. У цьому випадку виконується зняття тягових двигунів, викочування колісних

пар, демонтаж і розбирання вузлів для надійної перевірки й ремонту, фарбування внутрішньої й зовнішньої поверхні з попередньою обов'язковою ретельною промивкою (рис. 2.2) [127-129].



Рисунок 2.2 – Процеси фарбування вагонів

Наприклад, утворенням шламів супроводжується робота візкової, колісної, редукторної дільниць депо, де здійснюється миття машин, букс, колісних пар, редукторів (рис. 2.3).

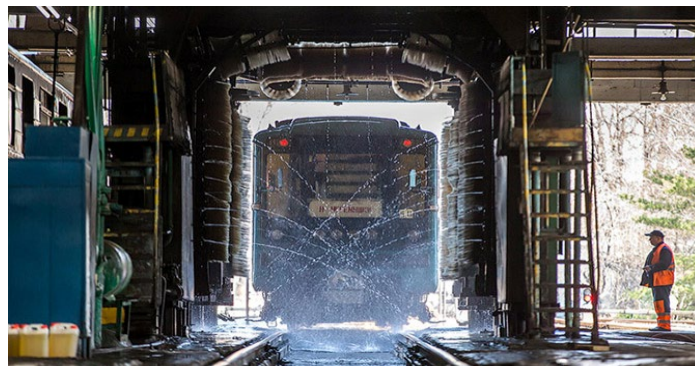


Рисунок 2.3 – Процеси миття рухомого складу

Зовні промислові відходи технологічних шламів представляють собою масу коричневого кольору, що має грудкувату структуру. Найчастіше технологічні шлами відносяться до третього класу небезпеки та є помірно небезпечними.

Після аналізу літературних джерел ми прийшли до висновку, що для подальшої утилізації нафтовмісних шламів, у першу чергу необхідне розділення шламів на фракції (воду, твердий залишок та вуглеводні). Для цього будемо використовувати поверхнево-активні речовини та АБСК (алкілбензолсульфофосфат). У наступному пункті наведена більш детальна інформація щодо реагентів, які будуть використовуватись.

## 2.2. Опис об'єктів дослідження та основних реагентів

Алкілбензосульфокислота (або АБСК) – замітник сульфатної кислоти. Вміст сульфатної кислоти в АБСК складає 10 %.

Поверхнево-активні речовини - це хімічні сполуки, здатні накопичуватися на поверхні зіткнення двох тіл або двох термодинамічних фаз (так званою - поверхнею поділу фаз), які призводять до зниження поверхневого натягу речовин, що утворюють ці фази. На міжфазній поверхні поверхнево-активні речовини утворюють шар підвищеної концентрації - адсорбційний шар.

Дуже багато речовин при відповідних умовах можуть проявити поверхневу активність, тобто адсорбуватись під дією міжмолекулярних сил на тій чи іншій поверхні, знижуючи її вільну енергію. Однак поверхнево-активними зазвичай називаються лише ті речовини, присутність яких в розчинах вже при досить малих концентраціях (десяті та соті частки відсотка) призводить до різкого зниження поверхневого натягу речовини цих розчинів.

Завдяки своїм якостям ПАР можуть використовуватися в миючих засобах або стабілізаторах емульсій.

Виробництво ПАР постійно зростає у Світовому масштабі, причому частка неіонних і катіонних речовин в загальному випуску постійно збільшується.

Залежно від призначення і хімічного складу ПАР випускають у вигляді твердих продуктів (шматків, пластівців, гранул, порошків), рідин і напіврідких речовин (паст, гелів).

Особливу увагу все більше і більше приділяється виробництву ПАР з лінійною будовою молекул, які легко піддаються біохімічному розкладанню в природних умовах і не забруднюють навколишнє середовище.

ПАР знаходять широке застосування в промисловості, сільському господарстві, медицині, побуті. Найважливіші області споживання ПАР: виробництво миючих засобів для технічних і санітарно-гігієнічних потреб;

текстильно-допоміжних речовин, тобто речовин, які використовуються для обробки тканин і підготовки сировини для них; лакофарбова продукція.

ПАР використовують в багатьох технологічних процесах хімічних, нафтохімічних, хіміко-фармацевтичних, харчовій промисловості. Їх застосовують:

- як присадки, що поліпшують якість нафтопродуктів;
- як флотореагенти при флотаційного збагачення корисних копалин;
- компоненти гідроізоляційних і антикорозійних покриттів і т.д.

ПАР полегшують механічну обробку металів та ін. матеріалів, підвищують ефективність процесів диспергування рідин і твердих тіл. Незамінні як стабілізатори висококонцентрованих дисперсних систем (суспензій, паст, емульсій, пін).

Крім того, вони відіграють важливу роль у біологічних процесах і виробляються для «власних потреб» живими організмами. Так, поверхневою активністю володіють речовини, що входять до складу рідин кишково-шлункового тракту та крові тварин, соків і екстрактів рослин.

Неіоногенні ПАР розкладаються легше, ніж аніонактивні, але їх здатність до біорозкладання знижується зі збільшенням числа приєднаних груп етиленоксиду та розгалуженості гідрофобної частини молекули.

Сульфати неіоногенних ПАР, отриманих на основі жирних спиртів, легко розкладаються, і довжина етиленоксидного ланцюга не впливає на ступінь і швидкість розкладання.

Далі розглянемо кожен реагент (ПАР) та АБСК, що використовувались у досліді, більш детально.

### 2.2.1 Алкілбензосульфокислота (АБСК)

Клас небезпеки АБСК – 3, сульфатної кислоти – 2. Багато хімічних речовин органічної хімії є рідкими. За зовнішнім виглядом АБСК являє собою в'язку рідину від коричневого до чорного кольору в залежності від марки. Має класифікацію А, Б, В. Її отримують в процесі сульфування лінійного алкілбензолу.



Компоненти, що отримують за допомогою АБСК:

- тріетаноламінова сіль;
- алкілбензолсульфо кислота (ТЕА-АБСК);
- сульфол порошокоподібний (натрієва сіль алкілбензолсульфо кислоти);
- кальцієва сіль алкілбензолсульфо кислоти та деякі інші.

Миючі засоби, виготовлені на основі компонентів отриманих з використанням АБСК, не викликають корозію на поверхні виробів. Нерідко його застосовують і для піноізолу, адже він добре утворює піну.

Лінійна алкілбензолсульфо кислота має такі властивості: більшу частину речовини займає основа, близько 96%, вода займає від 0,5 до 1%, вільні оливи - близько 2,5% і сульфатна кислота - 1%. Речовина в'язкого стану має колір від коричневого до чорного, з їдким, занадто гострим запахом.

Температура займання речовини становить 100 °С. Легко перемішується з водою. Кожна марка лінійної алкілбензолсульфо кислоти має свою масову частку. Марка А - 96%, Б - 90%, В - 80%. Миюча здатність речовини не втрачається з посиленням жорсткості води.

Крім того, що АБСК є незамінною в миючих засобах, у неї є деякі недоліки. Алкілбензолсульфо кислота може чинити негативний вплив на здоров'я людини, викликає отруєння і подразнення шкіри, аж до опіків, тому варто якнайшвидше промити уражену ділянку великою кількістю проточної води. При вдиханні речовина не спричиняє на організм негативного впливу.

Якщо речовина потрапила на одяг, то її потрібно видалити. На уражену ділянку шкіри треба накласти бинтову пов'язку і відправитися до лікаря. Аналогічно слід вчинити при попаданні речовини на слизову оболонку очей. Якщо вийшло так, що речовина було випито, замість чаю, помилково, то промити порожнину рота і випити велику кількість води, і відразу - до лікаря.

Як і багато хімічних речовин, алкілбензолсульфо кислота схильна до горіння. Якщо так сталося, що речовина почала горіти, то її легко можна загасити будь-якими засобами, які будуть безпечними в даному випадку. При

горінні сама речовина і продукти згоряння не несуть небезпеки, головне уникати потрапляння палаючої АБСК на шкіру і в очі.

Також слід уникати витоку в каналізаційні системи. Якщо АБСК була випадково пролита, то її потрібно зібрати м'якою ганчіркою і промити це місце водою, щоб змити залишки речовини. У процесі використання АБСК потрібно уникати відкритого вогню, а перемішувати речовину потрібно тільки з проточною водою.

Зберігати речовину слід в пластиковому контейнері, який не піддається корозії, тільки в закритому вигляді (рис. 2.4). При роботі з речовиною не потрібно якихось спеціальних засобів захисту, достатньо лише захистити руки гумовими рукавичками, щоб уникнути подразнення шкіри рук. Очі можна захистити окулярами.



Рисунок 2.4 – Основні види тари для зберігання та перевезення АБСК

Так як речовина органічна, то вона достатньо добре та швидко розкладається. Якщо потрібно її утилізувати, то слід просто нейтралізувати вільну кислоту, що входить до її складу.

### 2.2.2 Лаурилсульфат натрію

Етоксильований лаурилсульфат натрію (його називають також лауретсульфатом натрію та сульфоексидатом натрію).

Хімікати SLES 70 (SPOLAPONAES 70, лауретсульфат натрію 70%, сульфоексидат натрію 70%, Sodium Laureth Sulfate 70%) Texapon N 70

Технічні характеристики лаурилсульфату натрію наступні (рис. 2.5):

- 1) Зовні рухома паста від каламутного до жовтого відтінка;
- 2) Майже без запаху;
- 3) Вміст аніонних ПАВ не менше 68 %;
- 4) pH 3-% розчину складає 7-9;
- 5) Вміст несультанних сполук не більше 3,5 %;
- 6) Вміст 1,4-діоксану не більше 10 ppm.



Рисунок 2.5 – Основні види тари для зберігання та перевезення лаурилсульфату натрію

Лауретсульфат натрію отримують шляхом безперервного плівкового сульфування газоподібним триоксидом сірки відповідних дваєтоксидетильованих жирних спиртів з подальшою нейтралізацією продуктів сульфування. Жирні спирти, що використовуються у виробництві лауретсульфатів, одержують із жирних кислот рослинних олій (кокосової, пальмоядрової) або синтетичним шляхом.

1. Спосіб отримання лаурилсульфату натрію, що включає сульфатування лаурилового спирту хлорсульфоною кислотою, видалення хлористого водню, нейтралізацію розчином лугу, фільтрацію і сушіння, який відрізняється

тим, що десорбцію хлороводню здійснюють шляхом вакуумування при 35-40°З мм і поступово . рт.ст. протягом 15 хв, нейтралізацію здійснюють водно-ацетоновим розчином їдкого натру з вмістом води 18-24% при температурі 55-57°С, фільтрацію гарячого водно-ацетонового розчину проводять при температурі не нижче 45-50°З подальшою кристалізацією лаурилсульфату натрію три етапи при поступовому зниженні температури та постійному перемішуванні, причому на першому етапі кристалізації охолодження ведуть зі швидкістю 2-3° за хвилину до температури 20-25°С, на другому етапі - при введенні для затравки кристалізації кристалічного лаурилсульфату натрію в кількості 0,15 -0,20% від відфільтрованого водно-ацетонового нейтралізату, знижують швидкість охолодження до 0,5-0,7° за хвилину, на третьому етапі - після досягнення мінус 4-7°С проводять дво-тригодинну витримку, після чого здійснюють промивання кристалів лаурилсульфату натрію ацетоном за температури 30-35°С.

2. Спосіб отримання лаурилсульфату натрію за п.1, який відрізняється тим, що промивний ацетон, з'єднаний з матковою рідиною, виділеною після сушіння готового продукту, регенерують і використовують для проведення стадії нейтралізації, а розведену соляну кислоту направляють в абсорбер для поглинання сульфатування, що виділяється при сульфатуванні .

3. Спосіб отримання лаурилсульфату натрію за п.1, який відрізняється тим, що підтримання температури нейтралізації в межах 55-57°С здійснюють, завдяки використанню теплоти екзотермічного процесу, відсутності на нейтралізаторі охолоджуючих елементів і поверненню в нейтралізатор сконденсованих у виносному холодильнику-дефлегматорі парів ацетону.

### Властивості

Розчинний у воді, утворює прозорі розчини за будь-яких співвідношень; відрізняється хорошими піноутворюючими властивостями навіть у твердій воді; володіє високими властивостями, що чистять; добре сумісний з аніоноактивними, неіоногенними та амфотерними ПАР.

### Основні галузі та способи застосування

Завдяки відмінній миючій та чистильній здатності SLES використовується для виробництва рідких побутових та технічних засобів для чищення. Через хорошу піноутворювальну здатність застосовується як основна поверхнево-активна речовина для косметичних засобів для чищення, таких як шампуні, гелі для душу і піни для ванни. Може застосовуватися для концентрованих засобів із нижчим вмістом води.

При розведенні водою SLES утворює гелеподібні розчини, типові ефір-сульфатів. Після додавання води в'язкість спочатку досить швидко зростає, але після зменшення вмісту SLES до рівня 30% і нижче значно зменшується. Рідкі, стабільні розчини можуть містити до 28% активної речовини. При вищих концентраціях продукт стає пастоподібним.

В'язкість розведених розчинів, що містять від 5 до 28%% активної миючої основи (SLES і алканоламід/вставити посилання на CDEA) може бути легко збільшена шляхом внесення розчину хлориду натрію.

Застосування лаурилсульфату натрію при використанні бензолу як органічної фази супроводжується значним збільшенням молекулярної ваги полімеру (в 6 разів) при використанні метиленхлориду молекулярна вага полікарбонату незначно збільшується.

У присутності невеликих кількостей (0,05% водної фази) олеату натрію при застосуванні бензолу як органічної фази молекулярна вага зростає. Збільшення добавок емульгатора до 0,4% викликає зниження молекулярної ваги з 30 000 до 10 000. Таке ж зниження молекулярної ваги спостерігається при застосуванні метиленхлориду [17].

Швидкість гідролізу фосгену при цьому значною мірою залежить від природи емульгатора та органічної фази. При отриманні полімеру витрати фосгену в деяких випадках сильно зростають. Так, наприклад, при застосуванні н-гептану як органічна фаза в присутності лаурилсульфату натрію витрата фосгену зростає в 3,5 рази. Крім того, при застосуванні бензолу та метиленхлориду як органічна фаза емульгатор змінює кількість розчиненого в органічній фазі полімеру.

Таблиця 2.1 - Порівняльна характеристика лаурилсульфату натрію, отриманого за різними технологіями

№ з/п	Найменування показника	ТУ Харківської парфумерної фабрики	ТУ 6-09-07-1563-86 «ХЧ»	За заявленим способом
1	Зовнішній вигляд	Стружка кремового кольору	Білий порошок	Білі кристали
2	Масова частка лаурилсульфату натрію, мас.%, не менше	84,0	99,0	99,5
3	Масова частка сульфату натрію, мас.%, не більше	7,0	0,2	0,0005
4	Масова частка хлориду натрію, мас.%, не більше	1,5	0,1	0,0003
5	Масова частка несольованих речовин, мас.%, не більше	2,5	0,007	0,03
6	Масова частка важких металів (у перерахунку на свинець) мас.%, трохи більше	0,001	0,005	0,004
7	Масова частка фосфатів, мас.%, не більше	—	0,001	0,001
8	Оптична щільність 10%-ного розчину ( $\delta$ кювети - 1 см.)	2,9	0,3	0,15

### 2.2.3 Кокамідопропіламіноксид

Кокамідопропіламіноксид (рис. 2.6) – це катіонне, неіоногенне ПАВ. Ефективний піноутворювач, стабілізатор піни і модифікатор в'язкості, зі зниженням рН посилюються його властивості, що загущають. Застосування при виробництві шампунів удосконалює кондиціонування якості. Застосовується як розчинник для виготовлення рідкого відбілювача на основі

загущеного гіпохлориту натрію. В автохімії - недефективний компонент складів, що чистять (як гіпохлоритних, так і лужних).

Речовина є прозорою або жовтуватого відтінку рідиною з масовою активною часткою не менше 32% та рівнем кислотності від 6 до 8.



Рисунок 2.6 – Основні види тари для зберігання та перевезення  
кокамідопропіламіноксиду

Його застосовують у якості піноутворювача, стабілізатора піни, загущувача в рідких, пастоподібних, косметичних засобах та засобах для прибирання. Наприклад, у його часто можна побачити у складі кондиціонерів для волосся.

Поверхнево-активна неіоногенна катіонна речовина 33% концентрації.  
Виявляє властивості:

- загусника
- активатора біологічно-активної піни
- стабілізатора хімічних складів
- каталізатора низки реакцій
- антисептика, що вражає більшість вірусів, бактерій, штамів.

Катіонна, неіоногенна поверхнево-активна речовина сприяє зменшенню напруги між гідроскладами та жиром. Це сприяє його легкому витягу з поверхні води.

Неіоногенний сурфактант надає в'язкості біологічно активної піни, що володіє великим рівнем проникнення у важкодоступні місця та видалення частинок бруду з запобіганням їх повторній появі.

Є другорядним компонентом у хімічних складах і є стабілізацією дії основних компонентів, допомагає їм розчинитися у воді.

Жирна кислота з кокосової олії термодинамічно стійка. Вона впливає на характер змочування, поширення і структурування інших речовин.

М'яке ПАР неіоногенного типу може прискорювати перебіг низки реакцій.

Відмінно впорається із завданнями антисептика. Він протистоїть негативному впливу всіх типів мікробів, виникнення грибкових захворювань, герпесу та застуди. CocamidopropylAminoxide має антиоксидантні та заспокійливі властивості. У деяких випадках використовується для лікування шлункових виразок та гастритів.

Спосіб застосування:

Катіонний неіоногенний сурфактант використовується на підприємствах з виготовлення побутової хімії.

Його основне призначення – надання густоти та в'язкості рідкому милу, гелю для душу, піни для ванн, а також шампуні та зубної пасти.

Катіонний ПАР є незамінним засобом для лосьйонів і гелів до/після гоління.

Біологічно активний компонент рослинного походження знайшов своє місце у кремах для всіх ділянок тіла та дитячої косметики.

В автохімії є активною добавкою в лужних і реагентах, що містять хлор.

Кокамідопропіламіноксид виступає в ролі гербіцидів (знищує шкідливих комах) у сільському господарстві та приватному будівництві.

Широке застосування жирна кислота знайшла у косметології.

Одним із найякісніших технологічних аналогів Cocamidopropylamine Oxide є - Oxidet L-75.



Має неіоногенний/катіонний характер (залежно від рН). Використовується як со-ПАВ, що підсилює піноутворюючу та миючу здатність. Зі зниженням рН посилюються його загущуючі властивості.

Таблиця 2.1 - Основні характеристики кокамідопропіламіноксиду

Показники	Норматив	Випробування
Зовнішній вигляд/Стан	Чиста низьков'язка рідина	Відповідає
Колір	Блідо-жовтий	Відповідає
Запах	Характерний	Відповідає
Колір по Ловібонду 5.1/4 (жовтий)	5.000	0.600
Колір по Ловібонду 5.1/4 (червоний)	1.000	0.300
рН	6.500-8.500	7.850
Активна рідина, % від маси	34.000-36.000	35.060
Вільне число аміну, % від маси	500.000	0.100
Вільне число перекису водню, % від маси	250.000	0.160
Мікробне число, TVC, подекуди/мл	10.000	<10.000

### 2.3. Випробування диференційованих реагентів та методів розділення нафтовмісних шламів на фракції

Практичні дослідження показують, що для оптимального розділення трьох фаз технологічних шламів потрібні різні типи флокулянтів для кожного конкретного випадку. Залежно від типу устаткування, що використовується для обробки нафтошламів (центрифуг, фільтрпресів, вакуум-фільтрів)

підбирається найбільш прийнятний тип реагентів і використовується в подальшій обробці.

Із досвіду застосування катіонні флокулянти найефективніше діють на органічні сполуки, тоді як аніонні більш прийнятні для неорганічних речовин. У зв'язку з різноманітністю складу і властивостей шламів, підбір ефективних флокулянтів у кожному окремому випадку повинен проводитися за попередніх лабораторних і дослідно-промислових випробуваннях [134].

Відомі результати досліджень можливості очищення шламів у присутності флокулянтів марок *Zetag-89*, *Praestol 853* і поліакриламід у дозуванні 10 г на тону шламу. Отримані результати показали, що при малих витратах флокулянта можна досить чітко відокремити механічні домішки від нафтопродуктів. Вміст нафтопродуктів в нижньому шарі-осаді із застосуванням флокулянтів марок *Zetag-89* і *Praestol 853* склало 6-10 %, а в осаді без застосування флокулянтів 18%.

Для проведення досліду з розділення нафтошламу на фракції за допомогою ПАР та АБСК використовували шлами локомотивного депо, які утворюються там в невеликих кількостях (до 0,5 т на рік). Тому запропоновану методику краще використовувати, наприклад, у вагонному депо, де кількість шламів складає до 10 т на рік, і високовартісне устаткування окупиться швидше. Далі опишемо хід роботи.

У якості реагентів-флокулянтів нами випробувані поверхнево-активні речовини (кокамідопропіламіноксид, лаурилсульфат натрію, АБСК).

Випробування проходило наступним чином: технологічний шлам наливали в колбу у кількості 50 мл та нагрівали до температури 85°C.

Потім розливали нагрітий шлам в чотири скляні ємкості по 10 мл в кожену, далі до кожної ємкості (проби) додавали поверхнево-активну речовину у кількості 1 % за масою нафтового шламу та перемішували протягом 5 хвилин. Пізніше проби центрифугували протягом 30 хвилин зі швидкістю 3000 об./хв., потім спостерігали за розділенням суміші.

Нами були отримані наступні результати:

1. У ємкості з кокамідопропіламіноксидом утворилась найбільша кількість осаду, тому відділилось менше нафтової фракції.
2. У пробі з лаурилсульфатом натрію в результаті протікання реакції отримали невеликий осад та найбільшу кількість вуглеводнів у порівнянні з іншими зразками.
3. У пробі з АБСК відбулось розділення нафтошляму на фракції, проте результат був дещо гіршим, ніж попередній.

Далі ваговим методом визначали процентне співвідношення фракцій, що утворилися.

Отримані результати наведені на рисунку 2.7.

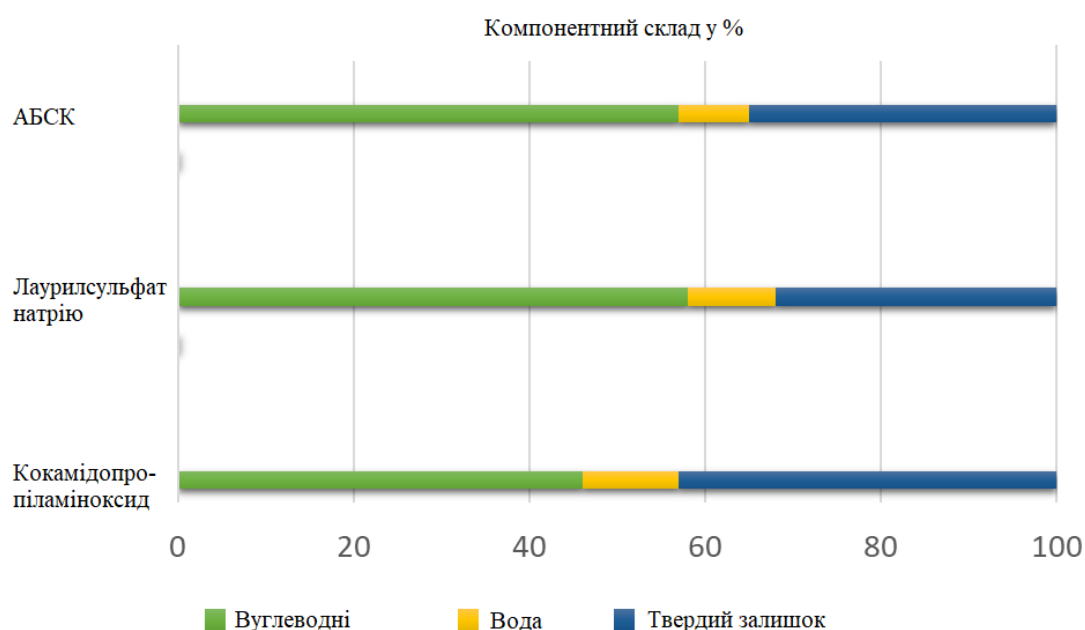


Рисунок 2.7 – Аналіз ефективності розділення технологічного шляму на фракції після додавання різних ПАР та АБСК

Як видно з рисунку, найкращий результат, тобто ефективне розділення суміші на три фракції – твердий залишок, воду та вуглеводні, був отриманий при випробуванні з лаурилсульфатом натрію. Тому нами пропонується використовувати у якості флокулянту саме цей реагент, у кількості 1 % за масою.

Отримана нафтова фракція, з метою раціонального використання нафтопродуктів, може використовуватись в депо як легкий мастильний матеріал.

Вода, що залишається після очищення нафтошламів, відправляється на доочистку і згодом може бути використана для приготування розчину реагентів, включена до технологічного циклу підприємства у якості технічної або скинута у водні об'єкти.

Для позбавлення від осаду зі значним вмістом механічних домішок та важких металів зазвичай пропонується декілька варіантів:

- їх утилізація на полігоні;
- спалювання;
- поступове їх розкладання за допомогою біологічно активних сорбентів на спеціально підготовлених майданчиках.

В умовах депо можливе поступове накопичення та вивезення таких відходів на полігон для утилізації.

У наступному розділі запропонуємо схему для розділення шламу на фракції та устаткування для цієї схеми.

### РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ РЕСУРСНОГО ПОТЕНЦІАЛУ НАФТОВІСНИХ ВІДХОДІВ ТА РОЗРОБКА ЗАГАЛЬНОЇ СХЕМИ УТИЛІЗАЦІЇ НАФТОШЛАМІВ ЗАЛІЗНИЧНИХ ПІДПРИЄМСТВ

#### 3.1 Розробка технологічної схеми та вибір обладнання

На основі проведених експериментальних досліджень нами запропоновано наступну схему розділення нафтошламів залізничних підприємств (рис. 3.1):

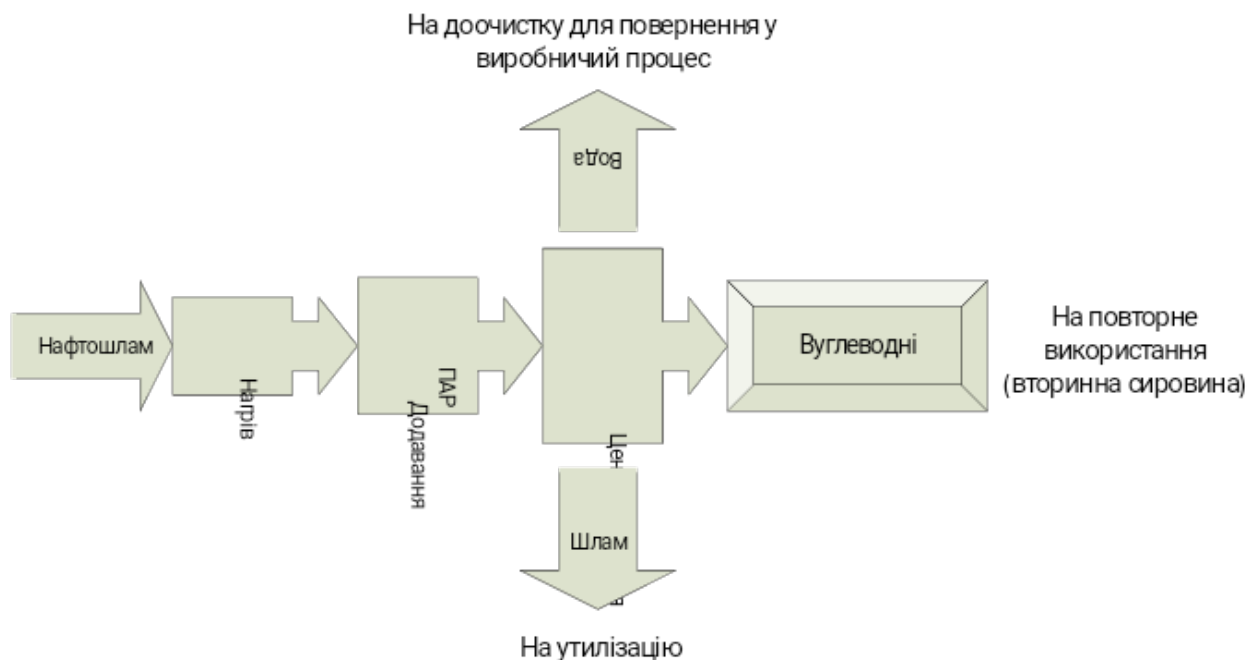


Рисунок 3.1 – Загальна схема розділення нафтошламів, що пропонується.

На базі цієї блок-схеми запропонуємо схему з устаткуванням (рис. 3.2):

Схема працює наступним чином: нафтошлам потрапляє до ємкості 1, де нагрівається, потім до нагрітого нафтошламу за допомогою насоса-дозатора 3 з ємкості 2 потрапляє ПАР, отримана суміш за допомогою насоса 4 потрапляє до центрифуги 5 та відбувається розділення нафтового шламу на фракції. З центрифуги 5 шлам відправляється на подальшу утилізацію, а вуглеводні можуть використовуватись у якості мастила на підприємстві, забруднена нафтопродуктами вода насосом 6 подається на очистку до фільтра 7, після очистки вона повертається у виробничий процес.

Детальніше опишемо устаткування для даної схеми.

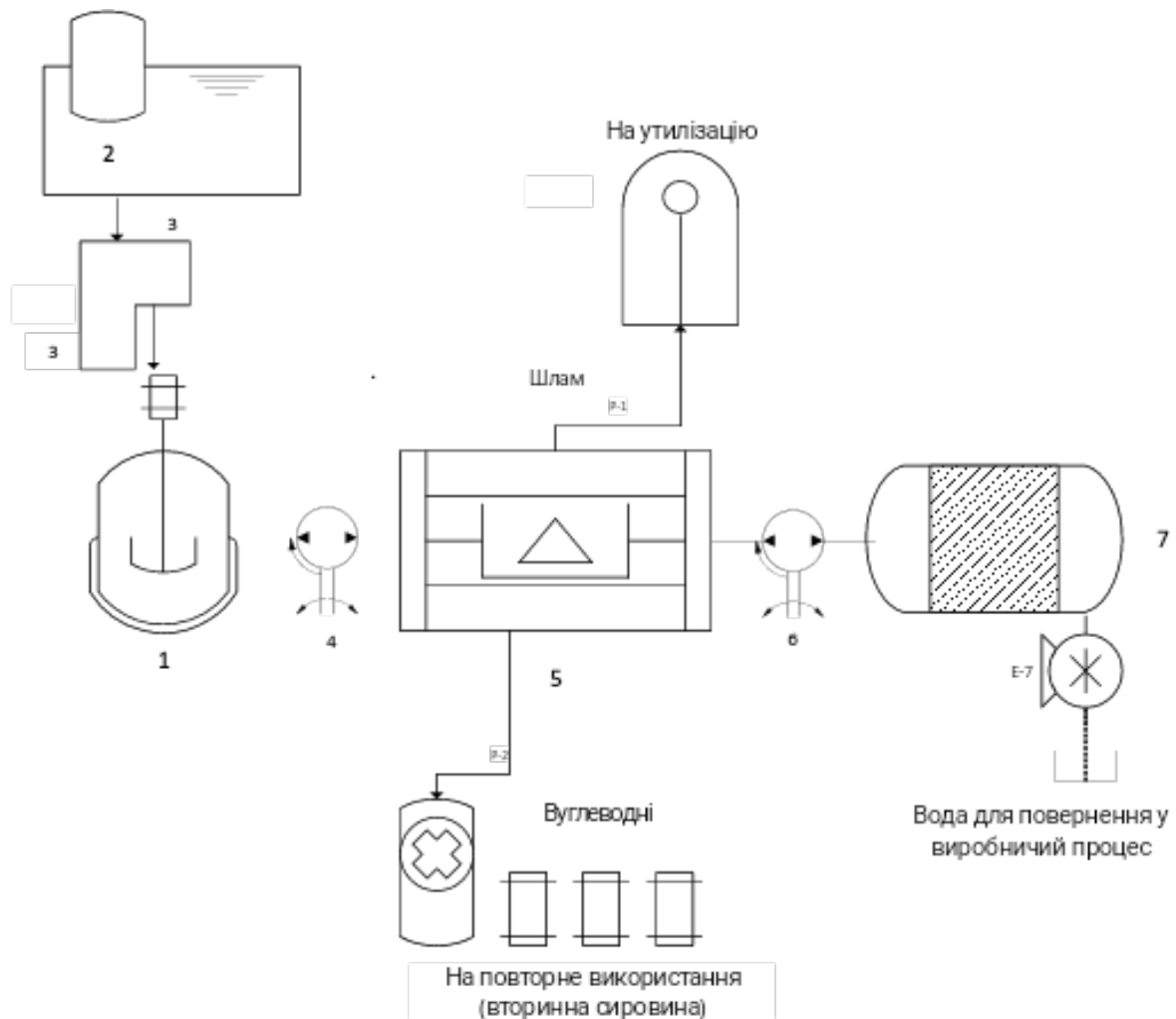


Рисунок 3.2 – Схема розміщення устаткування:

1 – ємкість з нагрівальним елементом та мішалкою; 2 – ємкість для зберігання ПАР; 3 – насос-дозатор; 4 – насос подачі нагрітої суміші до центрифуги ; 5 – центрифуга; 6 – насос подачі води на доочистку; 7 – блок доочистки води.

1) Для розділення нафтошламу на фракції можна використовувати мобільну компакту установку на базі декантерної центрифуги DSD серії виробництва *WSENERGY* (рис. 3.3). Перевагами устаткування є:

- переробка до 170.000 м<sup>3</sup> нафтошламу за рік;
- висока ефективність вилучення вуглеводнів, що міститься в нафтошламі (до 95%);
- майже на 90% скорочення витрат на утилізацію нафтошламу (транспортування, депонування або спалювання);

- успішний досвід застосування в СНД на парафіновмісних нафтошламах;
- надійна, відпрацьована технологія, що застосовується на великій кількості нафтопереробних підприємств;
- поставка безпосередньо з Німеччини без посередників.

Області застосування:

- переробка нафтошламів після очищення нафтових резервуарів;
- очищення стічних вод, що містять нафтопродукти;
- переробка нафтових шламів з лагун та відстійників;
- переробка відпрацьованих олив;
- переробка нафтовмісних осадів після очищення танкерів.

До складу установки з переробки рідких і твердих нафто шламів входять:

1. Ємкість для підготовки нафтошламу : попереднє очищення, нагрівання та перемішування нафто шламу.

2. Контейнер з декантерною центрифугою, в якій відбувається розділення нафтошламу на фази сепаратором для тонкої очистки нафтофази та сенсорною панеллю управління всією установкою.

3. Контейнер управління з шафою керування та модулем підготовки та дозування реагенту для поліпшення якості поділу фаз.

4. Додатковий контейнер для зберігання комплектуючих установки, таких як, шланги, фланці, інструменти і тому подібне.

Також для розділення нафтошламів на воду, вуглеводні та твердий залишок можна використовувати декантери виробництва *Flottweg* (рис. 3.4) та *Siebtechnik* (рис. 3.5).

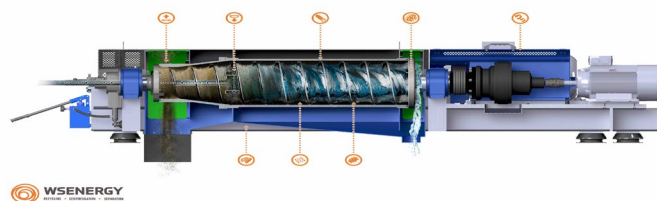


Рисунок 3.3 – Будова центрифуги DSD серії виробництва *WSENERGY*  
[<https://www.wsenergy.org/dekanter-funktion>]



Рисунок 3.4 – Декантер *Flottweg Z-1L*

[<https://www.flottweg.com/ru/product-lines/decanter/z-series>]



Рисунок 3.5 – Декантер *Siebtechnik TEMA* [<https://www.siebtechnik-tema.nl/gb>]

2) Для утилізації шламів, що утворюються після обробки вихідних шламів за допомогою ПАР та центрифугування, пропонуємо використовувати комплекс мобільних установок з термічного знешкодження шламів нафтохімічних виробництв (рис 3.6), який призначений для відпрацювання технологічного процесу переробки та знешкодження рідких, твердих і змішаних нафтошламів і забруднених нафтопродуктами ґрунтів, з різним вмістом вуглеводнів, механічних домішок та води.





Рисунок 3.6 – Комплекс мобільних установок з термічного знешкодження шламів нафтохімічних виробництв

Устаткування з переробки рідких і твердих шламів складається з двох установок:

1. Установа для термічного знешкодження забруднених ґрунтів, твердих нафтошламів, бурових шламів та твердих горючих нафтовмісних відходів.
2. Установа для переробки рідких нафтошламів, які зберігались в шламосховищах, ставках-накопичувачах, резервуарах і т.д.

Устаткування розміщується на 40 футових платформах і в контейнерах, які перебувають на напівпричепах.

Комплекс установок є повноцінною технологічною лінією переробки широкого спектра нафтошламів з автономним енергозабезпеченням, автоматизованим управлінням і засобами безпеки.

Обладнання дозволяє:

- відпрацьовувати технологічні процеси переробки нафтових відходів (відходи зі вмістом нафтопродуктів більше 50%) з отриманням на виході установки нафтопродуктів, які є сировиною для повторного використання в

господарських потребах, очищеного ґрунту, що підлягає захороненню або використанню в ландшафтних цілях;

- здійснювати термічне знешкодження неутилізованих нафтошламів (нафтошламу, що містять менше 15% нафтопродуктів і утворюються при очищенні ємкостей, резервуарів, ділянок конденсатопроводів, в результаті реагентної очистки стічних вод і т.д.) і забруднених нафтопродуктами ґрунтів які в подальшому підлягають захороненню.

Також можна запропонувати установки для компанії ФОРТАН переробки нафтошламу Фортан (рис. 3.7) і Фортан-М (рис. 3.8) з різною продуктивністю. Процес переробки нафтошламу полягає в методі переробки відходів - піролізі.

Нафтошлам завантажують в реторту (ємкість з жаростійкого металу). У модулі піролізу розміщується реторта. Модуль піролізу оснащений високотемпературною теплоізоляцією на основі керамічного волокна і вогнетривким бетоном - під час роботи температура зовнішньої стінки модуля безпечна для обслуговуючого персоналу.

Сировина не піддається прямому впливу вогню, теплопередача здійснюється через стінки реторти.

Граничні робочі температури - 450-520°C. Кришка реторти виготовляється з затвором спеціальної конструкції, який забезпечує повну герметизацію простору всередині реторти і виключає ймовірність виділення диму.

Парогазова суміш виходить з реторти трубопроводом, охолоджується в конденсаторі-холодильнику, пари конденсуються та отримана рідина відокремлюється від газів.

Рідина накопичується в збірнику рідкого продукту, газ використовується для підтримки процесу піролізу - направляється на пальник і спалюється в печі.



Рисунок 3.7 – Установа для переробки нафтошламу Фортан

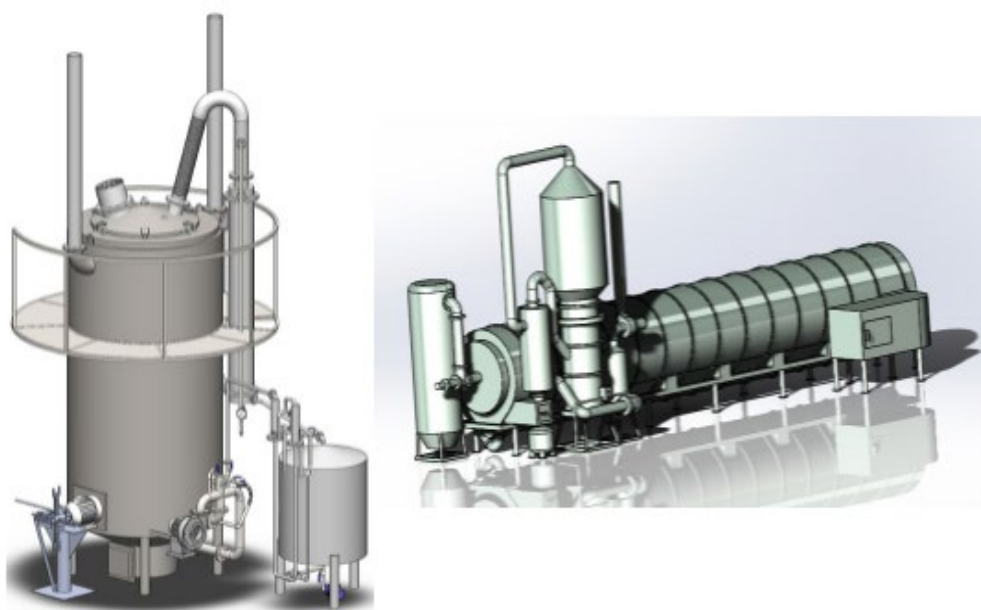


Рисунок 3.8 – Установа для переробки нафтошламу Фортан-М

Кількість тих чи інших продуктів залежить від вихідного складу нафтошламів. Результати переробки нафтошламу на установках Фортан наведені в таблиці 3.1.

Обладнання дозволяє ліквідувати нафтошламіві озера і комори, очистити забруднений нафтопродуктами ґрунт, переробити бурові відходи в будь-якому місці видобутку та переробки нафти. Устаткування виключає негативний вплив на навколишнє середовище, а викиди в атмосферу практично відсутні.

Таблиця 3.1 – Результати переробки нафтошламу на установках Фортан

Рідке пічне паливо – 15-90%	Використовується як паливо в котельних установках. Переробляють на НПЗ для отримання нафтових фракцій - бензинової, дизельної та мазуту.
Технічний ґрунт - в повному обсязі від вихідного складу	Використовується для дорожнього будівництва.
Газ - 10-12%	Використовується для підтримки технологічного процесу піролізу всередині печі та опалення приміщень.
Тепло	Теплова енергія акумулюється в котлах-утилізаторах для підігріву води та опалення

Існують також установки *Pirol* (рис. 3.9), які призначені для утилізації рідких і твердих нафтошламів методом піролізу.

Рисунок 3.9 – Установка *Pirol* компанії *TT Group*

Технології компанії *TT Group* унікальні та ґрунтуються на новітніх наукових досягненнях.

Компанія виробляє обладнання для отримання:

- пічного палива з гуми та пластика;
- біодизеля з рослинних олій та тваринних жирів;
- бензинової та дизельної фракції з піролізної оливи або нафти.

3) Для очищення води від нафтопродуктів можна використовувати сорбційні фільтри виробництва компанії «ЕКОВОД» (рис. 3.10) призначені для забезпечення доочистки поверхневих і близьких до них за складом виробничих стічних вод від тонкодисперсних зважених речовин і розчинених

нафтопродуктів до ГДК скиду у водойми рибогосподарського призначення. Вони встановлюються тільки після очисних споруд, в якості додаткового обладнання до піско- і нафтовловлювачів.

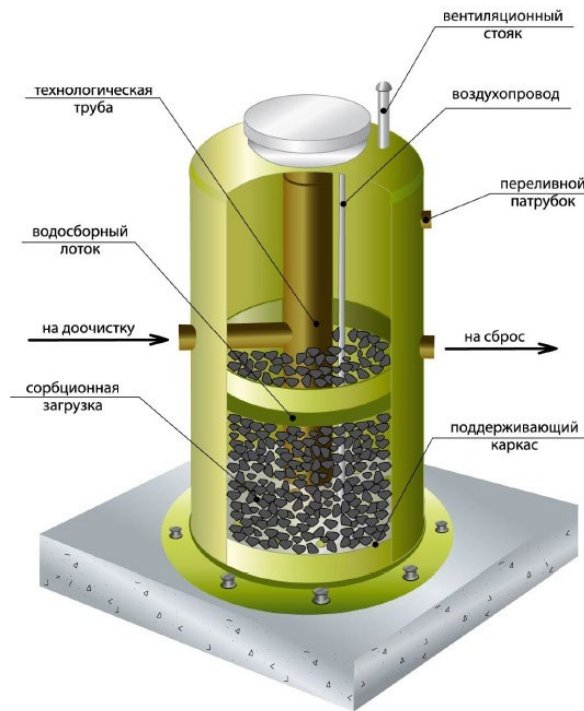


Рис. 3.10 - Сорбційний фільтр виробництва компанії «ЕКОВОД»

Також можна використовувати автоматичні сорбційні фільтри *Aqualix 3672 SA* (рис. 3.11) призначені для видалення з води органічних сполук, хлору, хлорорганіки, запахів, присмаків. В якості фільтруючого завантаження використовується активоване вугілля на основі кокосів 207°C.

Основні характеристики:

- Номінальна продуктивність - 15 м<sup>3</sup> / год
- Кількість фільтруючого матеріалу - 375 л
- Об'єм фільтра: 999 л

В процесі роботи системи - фільтруючий матеріал накопичує забруднення. Для відмивання (вимивання) матеріалу від забруднень і відновлення його властивостей періодично проводиться автоматична зворотна промивка.

Промивання включає, як правило дві стадії:

- зворотна промивка (знизу-вгору)



- пряма промивка (зверху-вниз)

Брудна вода при промиванні скидається в каналізацію. Після завершення всіх циклів промивки фільтр переходить в режим звичайної фільтрації. Початок промивання може призначатися таймером, зовнішнім сигналом і водолічильником. Початок регенерації має заводську установку на 2.00 ночі.



Рис. 3.11 - Автоматичні сорбційні фільтри *Aqualux*

Для своєї технологічної схеми утилізації я обрала мобільну компактную установку на базі декантерної центрифуги DSD серії виробництва *WSENERGY*, установку Фортан для кінцевої утилізації шламу методом піролізу та сорбційний фільтр виробництва компанії «ЕКОВОД» для доочистки води.

### 3.2 Принципи оцінки і дослідження ресурсного потенціалу нафтошламів

З метою прагнення до раціонального ресурсоспоживання та впровадження ресурсозберігаючих технологій в рамках сучасних ринкових умов виробництва, необхідним стає пошук альтернативних економічно ефективних рішень щодо утилізації відходів, які можуть бути задіяні, як вторинна сировина для різних виробничих та енергетичних процесів.

Початковим етапом оцінки ресурсного потенціалу нафтошламів, на прикладі відходів нафтогазової галузі - є інформаційний етап. Від того, з якою старанністю і глибиною проведені пошуково-інформаційні роботи, залежить не тільки обсяг наступних лабораторних і технологічних досліджень, а й сам напрямок технічних розробок.

Кваліфіковані успішні роботи на інформаційному рівні можуть мати результатом вирішення питання утилізації відходу в цілому без організації будь-яких досліджень і виробництв. Дійсно, передача або продаж промислових відходів на сторону є найкращим варіантом результату пошуково-інформаційних і наступних маркетингових робіт.

Для успішного проведення пошуково-інформаційних досліджень слід визначити:

1. Об'єкт пошуку.
2. Ареал пошуку.
3. Інформаційні джерела.
4. Критерії відбору інформації.

Склад робіт інформаційно-технологічного рівня включає технологічні дослідження, розробку історичного та інших аспектів об'єкта вилучення ресурсного потенціалу, пошук підприємств-споживачів або переробників відходів, пошук існуючих технологій переробки необхідних або аналогічних відходів.

Визначальними властивостями відходів, за якими оцінюється подібність об'єктів і шляхів трансформування, при пошуку інформації можуть бути фазовий і хімічний склад, агрегатний стан, токсичність і т.д. Аналіз і, можливо, подальше поєднання декількох відомих технологій, які враховують ті чи інші специфічні властивості відходу, є основою вибору, як напрямку трансформування, так і методу переробки.

Відповідно до вищесказаного, слід зробити висновок, що об'єктами пошуку виступатимуть:

1. Складові історичного аспекту джерела ресурсного потенціалу.

2. Підприємства - споживачі відходів для виробництва продукції.
3. Підприємства - переробники відходів.
4. Технології переробки необхідних або аналогічних відходів.

Для якнайшвидшого отримання найбільш повної інформації про об'єкти, що належать до відходів і технологій переробки, необхідно обмежити ареал пошуку. Ареал пошуку - це інформаційний простір, що містить потрібну інформацію. Ареал пошуку, також як і весь процес організації переробки промислових відходів, має багаторівневу структуру, сформовану за територіально-виробничою ознакою.

Першим інформаційним простором, відпрацювання якого слід починати в процесі реалізації інформаційно-пошукових досліджень є підприємство, де утворюється промисловий відхід, планований до переробки або ліквідації. Цілком ймовірно, що на такому підприємстві є відомості про технології та обладнання, призначені для переробки власних відходів. Якщо мова йде про відходи основного виробництва, то ймовірність отримання позитивних результатів пошуку багаторазово зростає.

Рішення проблеми утилізації великотоннажних гетерофазних відходів виробництва в цьому випадку полягає в підборі обладнання з резервних фондів, які практично завжди має в своєму розпорядженні підприємство для переробки, придбання відсутніх позицій і адаптації відомих технологій до нової сировини, в якості якого будуть виступати промислові відходи. Безумовно, створення таких процесів також має на увазі напрацювання експериментального і теоретичного матеріалу на всіх етапах створення технологій, але технічна задача в даному випадку істотно спрощується. Так, наприклад, на Сизранському нафтопереробному заводі (Росія) вдалося з використанням резервного обладнання, відомих технологічних процесів і мінімальними витратами на нові апарати налагодити виробництво високоякісних бітумів [80].

Однак не завжди інформаційно-пошукові роботи на відходоутворюючому підприємстві призводять до бажаного результату. Про



це, зокрема, свідчить існування великої кількості нафтошламонакопичувачів і комор бурового шламу в регіонах нафтовидобутку. Також це може бути пов'язано з відсутністю того чи іншого дорогого резервного обладнання, обмеженістю асортименту продукції, що випускається і т.д. Тоді наступним об'єктом інформаційного пошуку стають інші підприємства галузі або споріднених галузей промисловості.

Зазначені підприємства можуть володіти необхідним обладнанням, технологічними процесами та іншими необхідними умовами. У цьому випадку вирішення питання про кваліфіковане використання відходів (нецільових продуктів) нафтогазової галузі (НГГ) залежить від успішного встановлення міжвиробничих зв'язків, які є основою купівлі-продажу, переробки відходів, передачі технологій і т.д.

Переробка промислових відходів в товарну продукцію, споріднену або аналогічну продуктам, що випускається підприємствами галузі, в цілому, характерна для нафтопереробної і нафтохімічної промисловості [92].

При відсутності подібних виробничих можливостей переробки галузева ознака втрачає свою актуальність і основним ареалом інформаційного пошуку стає регіон. Внутрішньорегіональні виробничі зв'язки, територіальна близькість підприємств виробників і переробників відходів, можливих споживачів виробленої з відходів продукції, є основою успішної організації процесу переробки або ліквідації відходів (нецільових продуктів).

Важливою частиною інформаційно-пошукових робіт є визначення джерел необхідної інформації. Відповідно до рівнів формування ареалу пошуку, проводиться відбір і вибудовується послідовність вивчення певних інформаційних джерел. Перш за все слід піддати аналітичній обробці технічну документацію, що знаходиться в розпорядженні відходоутворюючого підприємства, галузевих науково-дослідних і проектних інститутів, з якими, як правило, у великих підприємств встановлені довголітні міцні виробничі зв'язки.

Оскільки в існуючій економічній ситуації і промпідприємства і науково-дослідні інститути є в основній своїй масі комерційними структурами, головні труднощі інформаційно-пошукових робіт, що проводяться на рівні підприємства і галузі, лежать в області забезпечення відкритого і повного доступу до інформаційних джерел, що містить відомості про обладнання, технології, процеси переробки сировини і відходів.

Особливе місце серед інформаційних джерел займають фондові матеріали і банки даних органів державної влади, спеціально уповноважених в області охорони навколишнього середовища.

Будь-яке інформаційно-пошукове завдання при кваліфікованому підході до його вирішення має на увазі обробку значного обсягу інформації про об'єкти пошуку. Тому важливою складовою частиною процесу збору необхідних даних з перерахованих вище джерел є визначення критеріїв відбору інформації. Критерії відбору необхідної інформації повинні бути визначені на самому початку виконання робіт на інформаційному етапі оцінки ресурсного потенціалу. Для вирішення питання про утилізацію промислових відходів інформація повинна бути відібрана у відповідності з наступними критеріями, кожен з яких є визначальним:

- технічна відповідність об'єкту вилучення ресурсного потенціалу;
- екологічна обґрунтованість;
- економічна доцільність.

Необхідно відзначити, що для розробки історичного аспекту об'єкта ресурсовідродження актуальний тільки перший критерій, в той час як для всіх інших об'єктів пошуку необхідно враховувати всі критерії в комплексі.

Під технічною відповідністю знайденої інформації про конкретний відхід (нецільовий продукт) слід розуміти тотожність або подібність в частині його деяких властивостей з об'єктом, опис якого міститься в інформаційному джерелі. Оскільки створення ресурсовідроджуючих технологій є складним технічним завданням, будь-яка інформація про аналогічні об'єкти і застосовані

для їх переробки технології може корисно доповнити інформаційні блоки, формовані в процесі пошукових робіт.

Особливе місце серед критеріїв відбору інформації займає критерій екологічної обґрунтованості. Організація переробки аналогів відходів НГГ не повинна призводити до вторинного більш сильного забруднення навколишнього середовища. Тому при відборі технологій утилізації особливу увагу слід приділяти наявності позитивного висновку державної екологічної експертизи. Технології, які мають такі висновки в першу чергу повинні розглядатися як потенційні об'єкти для подальшого використання, звичайно, за умови їх технічної відповідності об'єкту трансформування. Якщо вищевказані висновки відсутні, то початковий аналіз екологічної обґрунтованості на етапі інформаційного пошуку, проте необхідно провести. Він повинен включати в себе попередню оцінку методу, технології, обладнання або виробничої лінії на предмет їх впливу (стічними водами, викидами, відходами, фізичними факторами) на компоненти навколишнього середовища.

Третім найважливішим критерієм відбору інформації є критерій економічної доцільності. Строго кажучи, економічна доцільність організації або застосування того чи іншого способу переробки промислових відходів визначається розрахунковим шляхом. Однак, проведення трудомістких розрахунків на інформаційному етапі пошукових робіт не є необхідним.

На даному етапі слід обмежитися оцінкою економічної доцільності, яка дозволить відкинути методи, технології і процеси, використання яких свідомо недоцільно з економічної точки зору для даних видів відходів. При застосуванні економічного критерію відбору інформації слід враховувати складові економічного критерію об'єкта ресурсовідновлення.

Інформація, що відповідає всім критеріям відбору служить основою для подальшого процесу створення нових або застосування відомих методів, технологій і процесів. Отже, склад і структура інформаційно-пошукових робіт запропонована на рисунку 3.12.



Рисунок 3.12 - Принципи збору інформації про відходи та нецільові нафтопродукти.

Для вибору того чи іншого напрямку, а потім створення перспективної технології переробки відходу, необхідно в комплексі проаналізувати всі аспекти, пов'язані з відходами, утилізація яких планується. Аспекти, що стосуються безпосередньо до відходів (нецільових продуктів) НГГ як субстанцій, а також аспекти, пов'язані з виробничими процесами поводження з ними, тісно пов'язані один з одним. Більш того, велика частина виробничих аспектів визначається властивостями відходів. Тому для вибору шляхів їх утилізації необхідно провести теоретичний аналіз об'єктів системи.

Як об'єкти системного аналізу слід виділити:

- 1) власне об'єкт ресурсовідновлення;
- 2) шлях вилучення вторинного ресурсу (спосіб утилізації).

Основою системного аналізу є розробка аспектів, які стосуються нафтових відходів і нецільових продуктів. Зіставлення різних аспектів, дозволяє виявити внутрішні взаємозв'язки між характеристиками базового процесу і якістю відходів, між компонентами і властивостями, між складом і динамікою стану і т.д. Комплексний аналіз внутрішніх взаємозв'язків об'єктів дослідження дозволяє вийти на створення максимально раціональної, екологічно обґрунтованої технології ресурсовідновлення.

## РОЗДІЛ 4. ЕКОЛОГО-ЕКОНОМІЧНІ ПОКАЗНИКИ ЗАПРОПОНОВАНОЇ СХЕМИ УТИЛІЗАЦІЇ НАФТОШЛАМІВ

### 4.1 Принципи ефективності природоохоронних заходів

Впровадження комплексу природоохоронних заходів потребує детального еколого-економічного обґрунтування та оцінки орієнтовних строків окупності. Розрізняють одно - і багатоцільові природоохоронні заходи.

Заходи одноцільового спрямування направлені в основному на зниження забруднення навколишнього природного середовища, тобто призначені для досягнення однієї конкретної природоохоронної цілі. Наприклад, вони можуть мати на меті:

- утилізацію відходів;
- будівництво очисних споруд;
- заходи з рекультивації земель;
- заходи щодо боротьби з ерозією ґрунтів.

Багатоцільові заходи направлені не тільки на зниження забруднення навколишнього природного середовища, але і на поліпшення економічних результатів діяльності підприємств та досягнення соціальних результатів. Такі заходи можуть мати на меті:

- економію природних ресурсів;
- раціоналізацію розміщення підприємств;
- упровадження маловідходних технологій;
- зміну обсягів і структури виробництва;
- орієнтацію на випуск екологічно чистої продукції;
- регулювання транспортних потоків.

### 4.2 Оцінка капітальних та експлуатаційних витрат схеми утилізації

Для оцінки капітальних витрат необхідно врахувати оціночні вартості запропонованого обладнання. Слід відзначити, що вартісні показники різних видів обладнання окрім технологічних параметрів та виробника також залежать і від ринкових умов, які постійно змінюються.

Отже, до основного обладнання запропонованої технологічної схеми належить:

1. Модульний комплекс декантерної центрифуги, до складу якого входить:

- ємкість для підготовки вихідного шламу, в якій відбувається попереднє очищення, нагрівання та перемішування нафтошламу;
- контейнер з декантерною центрифугою, в якій відбувається розділення нафтошламу на фази сепаратором для тонкої очистки нафтофази та сенсорною панеллю управління всією установкою;
- контейнер управління з шафою керування та модулем підготовки та дозування реагенту для поліпшення якості поділу фаз;
- додатковий контейнер для зберігання комплектуючих модульного комплексу, таких як, фланці, інструменти, шланги і таке подібне.

2. Піролізна установка для кінцевої утилізації шламу.

3. Блок сорбційних фільтрів для доочистки води.

Показники орієнтовної усередненої вартості основного обладнання запропонованої схеми утилізації наведено в таблиці 4.1.

Таблиця 4.1 – Орієнтовна усереднена вартість запропонованого обладнання

Обладнання	Середня вартість, грн
Комплекс з декантерною центрифугою	Порядку 1000 000
Піролізна установка	100 000
Блок сорбційних фільтрів	116 000
Насос подачі води на доочистку	10 000

Витрати на обладнання складають: 1226 000 грн.

Крім того, розрахуємо вартість лаурилсульфату натрію, необхідного для здійснення процесу розділення нафтошламу. При необхідній кількості 5 % за

масою нафтошламу на 1 т використовується 50 кг реагенту, вартість якого складає 18 грн/кг, тому:

$$50 \text{ кг} \times 18 \text{ грн/кг} = 900 \text{ грн}$$

Враховуючи, що на 8,5 т нафтошламу знадобиться порядку 4,25 т реагенту «Лаурилсульфат натрію», загальні витрати на реагент складатимуть 3825 грн.

Отже, загальні витрати на впровадження технологічної схеми для повної утилізації шламів складає: 1229 825 грн.

Також розрахуємо податок за розміщення відходів.

У відповідності до статті 246 Податкового Кодексу України ставки податку за розміщення відходів встановлюються залежно від класу небезпеки та рівня небезпечності відходів.

Ставки податку наведені у таблиці 4.2.

Таблиця 4.2 – Ставки податку за розміщення відходів

Клас небезпеки відходів	Рівень небезпечності відходів	Ставка податку, гривень за 1 тону
I	надзвичайно небезпечні	1405,65
II	високонебезпечні	51,2
III	помірно небезпечні	12,84
IV	малонебезпечні	5
-	малонебезпечні нетоксичні відходи гірничої промисловості	0,49.

Оскільки нафтошлами належать до третього класу небезпеки (помірно небезпечні), ставка податку за 1 т складатиме 12, 84 грн. Якщо впроваджувати запропоновану схему на реальному підприємстві, наприклад у вагонному депо РФ «Придніпровська залізниця», то відомо, що на даному підприємстві за рік утворюється орієнтовно 8,5 т відходів, отже податок за їх розміщення розрахуємо за формулою 4.1:

$$\Pi_{\text{рв}} = \sum_{i=1}^n (H_{\text{мі}} \times M_{\text{лі}} \times K_{\text{т}} \times K_{\text{о}}), \quad (4.1)$$

де  $H_{\text{мі}}$  - ставки податку в поточному році за тонну  $i$ -того виду відходів у гривнях з копійками;

$M_{\text{лі}}$  - обсяг відходів  $i$ -того виду в тонах (т);

$K_{\text{т}}$  - коригуючий коефіцієнт, який враховує розташування місця розміщення відходів (якщо в межах населеного пункту або на відстані менш як 3 км від таких меж коефіцієнт дорівнює - 3, якщо на відстані від 3 км і більше від меж населеного пункту, то - 1);

$K_{\text{о}}$  - коригуючий коефіцієнт, що дорівнює 3 і застосовується у разі розміщення відходів на звалищах, які не забезпечують повного виключення забруднення атмосферного повітря або водних об'єктів.

Проводимо розрахунки за формулою 4.1:

$$\Pi_{\text{рв}} = (12,84 \times 8,5 \times 1) = 109,14 \text{ грн}$$

Таким чином, розрахункова ставка податку за розміщення відходів складатиме 109,14 грн на рік.



## ВИСНОВКИ

1. Аналіз літературних джерел та статистичний аналіз показав, що технології переробки нафтошламів добре розвинені як в апаратній, так і в методичному відношенні. Але найбільшою мірою це відноситься до свіжих і таких нафтошламів, що містить малу кількість механічних домішок. Для даних відходів успішно реалізовані в промисловому масштабі технології поділу на вуглеводневу і водну фазу. Базовими принципами поділу вуглеводневої і водної компонент нафтошламів є азеотропна відгонка водної фази, вплив фізичних факторів (поле відцентрових сил, електромагнітні поля та ін.) на нафтовміщуючі відходи, попередньо оброблені хімічними агентами (деемульгаторами, розчинниками та ін.).
2. У той же час, актуальній проблемі переробки застарілих або багатокомпонентних нафтових відходів присвячено невелику кількість публікацій, по технологічній суті аналогічних відомим методам переробки свіжих нафтошламів. Фізико-хімічний склад застарілих, особливо донних нафтошламів, істотно відрізняється від складу свіжих нафтових відходів.
3. Основним недоліком існуючих установок термічного знешкодження нафтошламів є їх орієнтація на 1-2 види нафтових відходів.
4. Для утилізації нафтовмісних шламів, у першу чергу необхідне розділення шламів на фракції (воду, твердий залишок та вуглеводні). Для цього запропоновано використовувати поверхнево-активні речовини та АБСК (алкілбензолсульфокислоту).
5. З метою вибору оптимальних реагентів для ефективного фракційного розподілу нафтошламів було досліджено поверхнево-активні речовини різних технологічних груп: Кокамідопропіламіноксид, Лаурилсульфат натрію, АБСК.
6. За результатами експериментальних досліджень запропоновано використовувати у якості флокулянту Лаурилсульфат натрію, у

кількості 1 % за масою. Саме цей реагент у якості флокулянту демонструє найкращий результат, тобто ефективне розділення суміші на три фракції – твердий залишок, воду та вуглеводні.

7. На основі проведених експериментальних досліджень запропоновано схему розділення нафтошламів залізничних підприємств до якої входять: блок реагентної підготовки, декантер, центрифуга та блок доочищення води.
8. У якості основних принципових елементів системи управління відходами для вибору стратегії використання основних ресурсних складових відходів запропоновано принципи фізико-хімічної комплементарності фаз і компонентів відходів, засновані на їх об'єднанні в групи за принципом спорідненості властивостей, найбільш важливих з точки зору подальшої переробки. Застосування розроблених принципів, що визначають цінність відходів (залишків) як вторинних ресурсів та їх негативний вплив на навколишнє середовище, сприяє ефективному використанню основних ресурсних складових відходів та мінімізації антропогенного забруднення навколишнього середовища.
9. За результатами економічних розрахунків визначено, що загальні витрати на впровадження технологічної схеми для повної утилізації шламів складає: 1229 825 грн., розрахункова ставка податку за розміщення відходів складатиме 109,14 грн. на рік. Отже впровадження запропонованої системи утилізації нафтошламів надає еколого-економічної ефективності підрозділам залізниці.

## СПИСОК БІБЛІОГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ

1. Азнаурьян М.П., Тырсин Ю.А., Мещеряков С.В. и др. Использование отходов масло-жирового производства для приготовления пластичных смазок. // Известия вузов. Пищевая технология. – 1993. – № 1-2.
2. Алтунина Л. К., Сваровская Л. И. Композиции на основе поверхностно-активных веществ для рекультивации нефтешламов // Нефтехимия. – 2012. – Т. 52 – № 2 – С. 150-153.
3. Алтунина Л. К., Сваровская Л. И., Филатов Д. А. Комплексный метод рекультивации нефтешламов с целью восстановления нарушенной природной среды нефтедобывающих территорий // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2011. – № 2. – С. 38-41.
4. Биккинина А. Г., Логинов О. Н., Силищев Н. Н. Биорекультивация промышленных отвалов отбеливающей земли, содержащей нефтепродукты // Экология и промышленность России. – 2007. – №2 – С. 8-9.
5. Биккинина, А. Г., Логинов О.Н., Силищев Н.Н. Повышение эффективности процесса биоремедиации отработанной отбеливающей земли, загрязненной углеводородами, при совместном использовании комплекса биопрепаратов Ленойл и Азолен // Биотехнология. – 2006. – №5 – С. 57-62.
6. Боковикова Т. Н., Шпербер Д. Р. Использование нефтешламов при строительстве дорог // Экология и промышленность России. – 2010. – №4. – С. 34-35.
7. Брехман А. И., Ильина О. Н., Трифонов А. А. Органоминеральные смеси на основе нефтяных шламов // Изв. КГАСУ. – 2010. – № 1. – С. 264-267.
8. Бусленко Н.П. Моделирование сложных систем. – М.: Наука, 1978. – 399 с.
9. Быков Д.Е. Разработка комплексной многоуровневой системы исследования и технологий переработки гетерофазных промышленных

- отходов : диссертация доктора технических наук : 03.00.16. - Самара, 2004. - 303 с.
10. Вайсман Я. И., Глушанкова И.С., Рудакова Л.В., Дьяков М.С. Исследования физико-химических свойств и термической деструкции отходов нефтеперерабатывающих предприятий // Научные исследования и инновации, Научный журнал. – 2010. – Т. 4. – № 3. – С 21-28.
  11. Васильев Б.Т., Отвагина М.И. Технология серной кислоты. – М.: Химия, 1985. – 385 с.
  12. Викарчук А. А., Растегаева И. И., Чернохаева Е. Ю. Технология и оборудование для обработки нефти и переработки твердых нефтешламов и жидких нефтеотходов // Вектор науки ТГУ. – 2012. – № 3. – С. 70-75.
  13. Водный кодекс Российской Федерации от 18.10.1995 г.
  14. Гарабаджиу, А. В. Кластер технологических установок переработки многотоннажных накоплений кислых гудронов и нефтешламов // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2012. – Вып. 9. – С. 37-48.
  15. Гиндес Я.П. Технология переработки шлаков. – М.: Стройиздат, 1991. – 280с.
  16. Гладышев Н.Г. Разработка научных основ рециклинга в техноприродных кластерах обращения с отходами: автореф. дис. ... докт. техн. наук: 03.00.16. – Самара, 2008. -24 с.
  17. Глушанкова И. С., Калинина Е. В., Рудакова Л. В., Белоногова О. А., Кочкина А. Г. Возможные направления использования остатков после термообработки нефтесодержащих отходов // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Охрана окружающей среды, транспорт, безопасность жизнедеятельности. – 2013. – №1. – С. 46-56.
  18. Гриценко А.И., Максимов В.М., Самсонов Р.О., Акопова Г.С. Экология. Нефть и газ. М., ИКЦ «Академкнига», 2009. 680 с.

19. Гурылева, Н. Л. Снижение техногенной нагрузки на окружающую природную среду путем переработки нефтешламов: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 03.02.08. – Иваново, 2013. – 16 с.
20. Десяткин, А. А. Разработка технологии утилизации нефтяных шламов: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.07 –Уфа, 2004 – 24 с.
21. Десяткин, А. А. Разработка технологии утилизации нефтяных шламов: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.07 –Уфа, 2004 – 24 с.
22. Евдокимов А.Ю. Экологические проблемы утилизации отработанных смазочных материалов: Автореф. дис. д-ра.техн. наук: 11.00.11, 05.17.07./ Государственная академия нефти и газа им. И.М. Губкина. – Москва, 1997. – 52 с.
23. Евдокимов А.Ю., Фукс И.Г., Мещеряков С.В., Тырсин Ю.А. Химическая переработка жиров с целью их использования в качестве компонентов топлив и смазочных материалов.// Нефтепереработка и нефтехимия. – 1992. – № 5.
24. Елошвили Н.Т. Разработка способов комплексной утилизации отходов масло-жировой промышленности: Автореф. дис. канд. хим. наук. – М.: МГАПП, 1994.
25. Ефремов И. В., Гамм А. А., Гамм Т. А. Технология утилизации отходов при добыче нефти и газа // Экология и промышленность России. – М., 2012. – № 5. – С. 19-21.
26. Жаров О. А., Лавров В. Л. Современные методы переработки нефтешламов // Экология производства. – 2004. – №5. – С. 43-51.
27. Жаров О. А., Лавров В. Л. Современные методы переработки нефтешламов // Экология производства. – 2004. – №5. – С. 43-51.
28. Железная Л.Л., Магадов Р.С., Мещеряков С.В. и др. О бифункциональном характере сульфокатионитов на основе полимеров с системой сопряженных связей.// Нефтепереработка и нефтехимия. – 1986. – №10.

29. Заббаров Р. Р. Новые методы разрушения высокоустойчивых водоуглеводородных эмульсий: автореф. дис. ... канд. техн. наук:02.00.13. – Казань, 2009. – 16 с.
30. Закгейм А.Ю. Введение в моделирование химико-технологических процессов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1982. – 288 с. (серия «Химическая кибернетика»).
31. Заявка РФ №2376083. Способ переработки нефтешламов и очистки замазученных грунтов / Бурлака В. А. , Бурлака Н. В. , Быков Д. Е. , Бурлака И. В. – 2008.
32. Зубрев Н. И. Теория и практика переработки отходов на железнодорожном транспорте: учеб.пособие: в 2 ч. – М.: ФГБОУ «Учебно-методический центр по образованию на железнодорожном транспорте», 2012. – 296 с.
33. Ибатулин Р. Р., Мутин И. И., Исхакова М. Н., Сахабутдинов К. Г. Исследование свойств нефтешламов и способы их утилизации // Нефтяное хозяйство. – 2006. – № 11. –С. 116-118.
34. Исмаилов Н.М., Ахмедов А.Г., Ахмедов В.А. Восстановление нефтезагрязненных почвенных экосистем. – М.: Наука, 1988. – 222 с.
35. Ишков А. Г., Аكوпова Г. С., Козлов С. И., Попов П. Б., Прыскалов И. Н. Установки для утилизации нефтешламов // Экология и промышленность России. – 2012. – № 9. – С. 18-23.
36. Ишков А. Г., Аكوпова Г. С., Стрекалова Л. В., Пантелеев Д. В. Новые технологические решения для переработки нефтешламов в нефтегазовом секторе России // Экология и промышленность России. – 2012. – №9. – С. 14-17.
37. Калинин Н. Ф., Якунин В. И., Ходяшев М. Б. Комплекс по переработке нефтесодержащих отходов // Нефтехимия и нефтепереработка. – 2008. – №8. – С. 37-42.
38. Ермаков В.В. Классификация нефтешламонакопителей и прогнозирование процесса биодеструкции отходов при их ликвидации:

- Дис. канд. техн. наук: 03.00.16 / ГОУ ВПО «СамГТУ». – Самара, 2010. – 132 с.
39. Киреева Н.А., Новоселова Е.И., Хазиев Ф.Х. Изменение свойств серолесной почвы при загрязнении нефтью и в процессе рекультивации. // Башкирский экологический вестник. – 1998. – № 3. С. 3-7.
  40. Клыков М. В., Куцуев К. А. Извлечение нефтепродуктов из донного нефтешлама // Экология и промышленность России. – 2009. – № 5. – С. 12-13.
  41. Комплексное исследование сырья и отходов. / Б.М. Равич, В.П. Окладников, В.Н. Лыгач и др. – М.: Химия, 1988. – 288 с.
  42. Кондращенко В.Я., Самойлов В.Д. Автоматизация моделирования сложных теплоэнергетических установок. – Киев: Наук.думка, 1987. – 184 с.
  43. Кононенко, Е. А. Утилизация промышленных отходов нефтегазовой отрасли и применение обезвреженных отходов в качестве вторичных материальных ресурсов: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 03.02.08. – Краснодар, 2012. – 24 с.
  44. Косулина Т.П., Кононенко Е.А. Повышение экологической безопасности продукта утилизации нефтяных шламов // Научный журнал КубГАУ. – 2012. – №78 .
  45. Красногорская Н. Н., Магид А. Б., Трифонова Н. А. Утилизация нефтяных шламов // Нефтегазовое дело. – 2004. – Т. 2. – С. 217-222.
  46. Крестовских, Т.С. Комплексная оценка эффективности инновационных проектов переработки нефтесодержащих отходов // Корпоративное управление и инновационное развитие севера: Вестник научно-исследовательского центра корпоративного права, управления и венчурного инвестирования Сыктывкарского государственного университета. – 2011. – №4. – С. 13.
  47. Кудинов А. В., Братчиков В. В., Федотов К. В., Рябов В. Г., Журавлев А. В. Утилизация ловушечных нефтепродуктов путем вовлечения их в

- производство котельных топлив // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2012. – № 7. – С. 55-58.
48. Лагутенко М. А., Литвинова Т. А., Косулина Т. П. Направления совершенствования технологии термического обезвреживания нефтесодержащих отходов // Научный журнал КубГАУ. – 2013 – №93. <http://ej.kubagro.ru/2013/09/pdf/113.pdf>
49. Литвинова Т. А., Цокур О. С., Зубенко Ю. Ю., Косулина Т. П. Решение проблемы утилизации нефтесодержащих отходов с вовлечением их в ресурсооборот // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 6. <http://www.science-education.ru/pdf/2012/6/395.pdf>
50. Литвинова, Т. А. Экологические аспекты обезвреживания и утилизации углеводородсодержащих отходов нефтегазового комплекса: автореф. дис. канд. техн. наук: 03.02.08. – Краснодар, 2011. – 24 с.
51. М Фаизов Р. Ш., Петров В. А. Усовершенствование техники и технологии переработки нефтешлама // Материалы 38-й научно-технической конференции молодых учёных, аспирантов и студентов. – Уфа. – 2011. – Т. 3. – С. 233-239.
52. Мадумарова З.Р. Изучение влияния химического состава сырьевых компонентов на физико-химические свойства окисленных битумов и кинетику процесса: автореф. дис. ...канд. хим. наук: 02.00.13 – Самара, 2006. – 24 с.
53. Мазлова Е.А., Мещеряков С.В. Проблемы утилизации нефтешламов и способы их переработки. – М.: Издательский дом «Ноосфера», 2001. – 56 с.
54. Малая Энергетика. Мини-ТЭЦ на альтернативных видах топлива с использованием метода фильтрационного горения в сверхадиабатических режимах: <http://www.nwicpc.ru/mini-tec.htm>
55. Малкин В.П., Кузин В.И. Промывочно-пропарочные станции для очистки подвижного состава.// Экология и промышленность России, сентябрь, 2000. – С. 26-29.



56. Меньшикова И. А., Мазлова Е.А. Управление отходами бурения на Бованенковском месторождении // Тезисы докладов IX Всероссийской наuchнотехнической конференции «Актуальные проблемы развития нефтегазового комплекса России». – М., 2012. – С. 233.
57. Мхитаров, Р. А. Технологии и оборудование для переработки отходов нефтепереработки, нефтешламов и загрязненных углеводородами грунтов // Нефть. Газ. Новации. – 2013. – №10. – С. 72-76.
58. Наркевич И.П. Классификация промышленных отходов./ Химическая промышленность. – 1987. – № 4. – С. 51-54.
59. Наркевич И.П., Печковский В.В. Утилизация и ликвидация отходов в технологии неорганических веществ. – М.: Химия, 1984. – С. 20-41.
60. Охрана окружающей среды в нефтеперерабатывающей и химической промышленности./ Под.ред. Мокрого Е.Н. – Львов: Издательство при Львовском университете, 1989. – 248 с.
61. Пальгунов П.П., Сумароков М.В. Утилизация промышленных отходов. – М.: Стройиздат, 1990. – 352 с.
62. Папынов, Е. К. Экологически перспективные процессы термической переработки отходов полимерной природы: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 03.00.16. – Владивосток, 2009. – 23 с.
63. Патент GB2294218 (A) UK. Oil sludge separator / John Keith Tooley // – 1996.
64. Патент №2322681 (A) GB. Method and apparatus for recovering the fuel value of crude oil sludge / Miyasaki Mace I // – 1998.
65. Патент №52012757 Япония. Clarification of petroleum oil sludge/ Amada Yasumasa, Andou Hisamitsu, Nakano Yoshio // – 1977.
66. Патент WO2006122560 (A2) DK. A plant for purification of oil sludge / Rasmussen Allan H. // – 2006. – 3 с.
67. Патент WO2010101965 (A2) US. Method to recover crude oil from sludge or emulsion / Nahmad David Gandhi // – 2010.

68. Патент РФ № 2537593 Способ очистки резервуара / Субботин В.А., Грабовец В.А., Шабанов К.Ю., Неретин Д.А. Красников П.Е., Пименов А. А., Быков Д.Е. – Заявл. 25.06.2013. Опубл. 10.01.2015, бюл. № 1.
69. Патент РФ №100186, Устройство для автоматического регулирования загрузки шаровой мельницы / Крицкий Е. Л // – 1954.
70. Патент РФ №2194738. Способ переработки ловушечной нефти / Фомин В. Ф., Гольдштейн Ю. М., Зязин В. А., Пилипенко И. Б., Федоринов И. А. // – 2002.
71. Патент РФ №2360947. Способ очистки тяжелых углеводородных топлив и нефтешламоотходов и устройство для осуществления указанного способа / Лысов А. Н. , Казаков А. Ю // Бюл. № 19. – 2008. –7с.
72. Рециклинг пластмасс и волокон: Экспресс-информация «Ресурсосберегающие технологии». – М.: ВИНТИ, 1992. – № 4. – С. 2-8.
73. Роздин И.А. О классификации производственных отходов. // Труды МИТХТ им. Ломоносова. – 1979. – Вып. 1. – Т. IX. – С. 175.
74. Ручкина О. И. Стратегия экологически безопасного обращения с твердыми отходами нефтедобычи // Тезисы доклада на 5-ом международном конгрессе по управлению отходами и природоохранным технологиям «ВэйстТэк2007». – Москва, 2007. – С. 159.
75. Ручкина, О.И. Разработка ресурсосберегающих технологий безопасной утилизации твердых отходов нефтедобычи: автореф. дис. ... док.техн. наук: 03.00.16. – Пермь, 2004. – 34 с.
76. Самарина, О. А Совершенствование технологии обработки высококонцентрированных сточных вод накопителей нефтехимических предприятий: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.23.04. – Пенза, 2011. – 20 с.
77. Сафиулина А. Г. Разработка технологии обезвоживания жидких нефтяных отходов и высокоустойчивых водонефтяных эмульсий: автореф. дис. ... канд. техн. Наук: 02.00.13. – Москва, 2013. – 24 с.

78. Сафронов В.С. Разработка научных основ и реализация малоотходной технологии арилолефинов (стиролов). Автореф. дис. д-ра.техн. наук: 05.17.04. / Моск. химико-технологический ин-т им. Д.И. Менделеева. – М., 1984. – 46 с.
79. Сидоров Д. Г., Борзенко И. А., Милехина Е. И., Беляев С. С., Иванов М. В. Микробиологическая деструкция мазута в почве при использовании биопрепарата "Деворойл" // Прикладная биохимия и микробиология. – 1998. – Т. 34. – №3. – С. 281-286.
80. Силин М. А., Учаев А. Я., Гладкова Н. Х. Разработка эффективных композиционных реагентов для обезвоживания нефтешлама ОАО «САМАРАНЕФТЕГАЗ» // Труды РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина. – № 2
81. Соловьянов, А. А. Переработка нефтешламов с использованием химических и биологических методов // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2012. – № 5. – С. 30-39.
82. Суфиянов Р. Ш. К проблеме обезвреживания нефтяных шламов// Известия вузов. Нефть и газ. – 2005. – № 6. – С. 117-120.
83. Фатхутдинова, Р. М. Комбинированные способы разрушения устойчивых эмульсионных систем высоковязких нефтей: автореф. дис. ... канд. техн. Наук: 02.00.13. – Казань, 2013. – 22 с.
84. Фердман, В.М. Комплексная технология утилизации нефтешламов и ликвидация нефтешламовых амбаров в промысловых условиях: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 03.00.16. – Уфа, 2002. – 24 с.
85. Фетисов Д. Д. Утилизация нефтешламов и древесных опилок путем их использования в производстве топливных брикетов. Автореф. дисс. ... канд. техн. наук: 03.02.08. – Пенза, 2013. – 23 с.
86. Филатов Д. А., Сваровская Л. И., Алтунина Л. К. Отмыв нефтешлама композициями ПАВ, с последующей биодеструкцией нефти в отработанном растворе // Вода: химия и экология. – 2011. – № 2. – С. 41-46.

87. Хабибуллина И. Н., Бешенов М. Е., Гелеверя Т. И. Использование укрепленных грунтов для устройства противопучинистых слоев на автомобильных дорогах // Известия КазГАСУ. – 2011. – № 2. – С. 257-261.
88. Химия жиров./ Тютюнников Б.Н. и др. – М.: Колос, 1992. – 448 с.
89. Цзин Голинь, Луань Минмин, Чень Тинтин. Перспективы развития процессов переработки нефтешламов // Химия и технология топлив и масел. – 2011. – № 4. – С. 44-54.
90. Черкасов Е. В., Пименов Ю. А., Мазур А. С., Ефимова Н. Л., Улыбин В. Б., Украинцева Т. В. Получение устойчивых водотопливных эмульсий на основе нефтешламов с использованием виброкавитационной // Известия СПбГТИ. – 2013. – №18.
91. Шавшукова С. Ю. Исторические этапы развития микроволновой техники для научных исследований и промышленных процессов: автореф. дис. ... дра техн. наук: 07.00.10. – Уфа, 2008. – 48 с.
92. Шапкин Н. П., Гардионов С. В., Папынов Е. К. Утилизация различных отходов путем каталитического крекинга // Сотрудничество для решения проблемы отходов. Материалы 3-й международной конференции. – Харьков, 2006. – С. 128-129.
93. Шевченко Т. И. Оценка эффективности восстановления ресурсов из отходов // Механизм регулирования экономики. – 2010. – №2. – С. 176-184.
94. Шорникова, Е. А. Некоторые возможные способы утилизации отходов бурения и нефтедобычи // Биологические ресурсы и природопользование. – Сургут. – 2002. – Вып. 5. – С. 99-109.
95. Шпербер Е. Р., Боковинова Т.Н., Шпербер Д.Р. Источники образования нефтешламов и методы их утилизации // Химия и технология топлив и масел. – 2011. – № 2. – С. 53-56.
96. Ягафарова Г.Г., Насырова Л.А., Шахова Ф.А., Балакирева С.В., Барахнина В.Б., Сафаров А.Х. Инженерная экология в нефтегазовом комплексе:

- учебное пособие для студентов, аспирантов и научных сотрудников, изучающих экологию – Уфа: Изд-во УГНТУ, 2007. – 334 с.
97. H. Schmidt, W. Kaminsky. Pyrolysis of oil sludge in a fluidised bed reactor // *Chemosphere*. – 2001. – Vol. 45. – Issue 3. – P. 285-290.
98. Hua Yi Jiang, Xu Wang, Ai Jun Wei, Si Jia Zheng, Fang Liu, Cheng Ji A. Study on the Mechanism of Harmless and Resourceful Treatment of Oil Sludge with Microwave // *Advanced Materials Research*. – 2011. – P. 356-360.
99. Je-Lueng Shie, Ching-Yuan Chang, Jyh-Ping Lin, Chao-Hsiung Wu, DuuJong Lee. Resources recovery of oil sludge by pyrolysis: kinetics study // *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. – 2000. – P. 443-450.
100. Ju Zhanga, Jianbing Lia, Ronald W. Thringa, Xuan Hub, Xinyuan Songa. Oil recovery from refinery oily sludge via ultrasound and freeze/thaw // *Journal of Hazardous Materials*. – 2012. – Vol. 203–204. – P. 195-203.
101. Kim Y.U., Wang M.C. Effect of ultrasound on oil removal from soils // *Ultrasonics*. – 2003. – Vol. 41. – Issue 7. – P. 539-542.