

**И.С. Глушанкова, Е.В. Калинина, Л.В. Рудакова,  
О.А. Белоногова, А.Г. Кочкина**

Пермский национальный исследовательский  
политехнический университет, Россия

## **ВОЗМОЖНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОСТАТКОВ ПОСЛЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ**

Представлены результаты экспериментальных исследований по определению оптимальных технологических режимов процесса брикетирования остатков после термообработки нефтесодержащих отходов. Приведены физико-химические и токсиколого-гигиенические характеристики остатков после термообработки нефтесодержащих отходов. Показано, что брикеты на основе остатков после термообработки нефтесодержащих отходов могут быть использованы как материал для технической рекультивации техногенно-нарушенных территорий и материал для пересыпки отходов на полигоне твердых бытовых отходов.

**Ключевые слова:** нефтесодержащие отходы, термическая деструкция, кека после центрифугирования жидких нефтесодержащих отходов, флото- и нефтешламы, избыточный активный ил, материал для технической рекультивации, материал для пересыпки отходов.

Одной из нерешенных проблем нефтеперерабатывающих предприятий является утилизация и переработка твердых нефтесодержащих отходов (НСО) [1, 2].

В производственном цикле нефтеперерабатывающих предприятий формируются следующие виды отходов:

1) жидкие НСО, подвергающиеся трехфазному центрифугированию с образованием жидкой фракции нефтепродуктов, водной фазы и твердого остатка (кека). Жидкая фаза нефтепродуктов возвращается в производственный цикл, водная фаза подается на очистные сооружения предприятия, а твердый остаток в настоящее время складывается в местах временного захоронения отходов;

2) твердые и высоковязкие НСО, образующиеся при центрифугировании флото- и нефтешламов;

3) избыточный активный ил (ИАИ), образующийся на сооружениях биологической очистки сточных вод нефтеперерабатывающего предприятия.

На рис. 1 представлены образцы нефтеотходов, образующихся на нефтеперерабатывающем предприятии в технологических операциях нефтепереработки и очистки сточных вод.

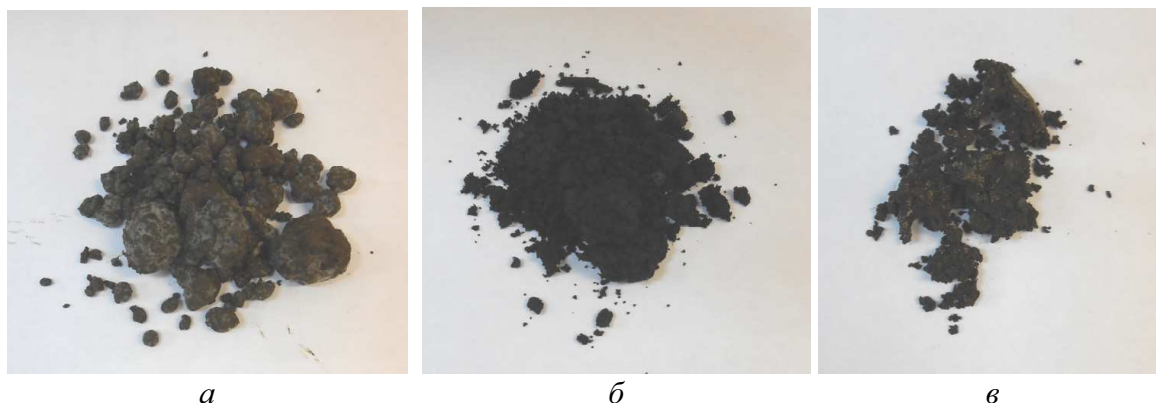


Рис. 1. Образцы нефтеотходов: *а* – твердый остаток после центрифугирования жидких нефтеотходов (кек); *б* – флотопена; *в* – избыточный активный ил биологических очистных сооружений

Анализ состава нефтеотходов и научно-технической информации по способам их утилизации показал, что наиболее целесообразно для их обезвреживания использование термических методов: сжигания или термодесорбции.

Сжигание представляет собой процесс окисления органической части нефтесодержащих отходов при температуре 800–1000 °С в присутствии кислорода воздуха. Сжигание НСО в печах различной конструкции позволяет значительно сократить объемы отходов, но процесс сопровождается выделением токсичных пылегазовых выбросов, содержащих оксиды серы (IV и VI), хлора и хлорсодержащих соединений, что приводит к необходимости создания комплексной дорогостоящей системы пылегазоочистки. Кроме того, в результате сжигания образуется зола, в которой аккумулируются тяжелые металлы, что ограничивает пути ее дальнейшего использования.

Под термодесорбцией (низкотемпературный пиролиз) понимают нагрев отходов до температуры 450–550 °С в инертной атмосфере (без доступа воздуха). В этом интервале температур происходит десорбция из нефтеотходов летучих компонентов с температурой кипения выше 400 °С, а также термодеструкция отхода с образованием углеродсодержащих остатков. В процессе термодесорбции образуется газовая фаза, часть которой может быть сконденсирована [3].

Газообразные неконденсируемые газы представляют собой смесь углекислого газа (CO), метана (CH<sub>4</sub>) и других углеводородов (C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>), обладающую высокой теплотворной способностью, и могут быть использованы для обогрева термодесорбера, что обеспечивает автотер-

мический режим его работы. Жидкая фракция может быть возвращена в технологический процесс переработки нефти.

При реализации технологии термодесорбции нефтеотходов возникает проблема утилизации и переработки углеродсодержащих остатков после термодесорбции нефтесодержащих отходов (ОПТ НСО), которые представляют собой мелкодисперсный, склонный к пылению материал.

Для определения возможных путей утилизации ОПТ НСО нами была наработана опытная партия ОПТ. Для исследования использовали смесь отходов, содержащую твердый остаток после центрифугирования жидких нефтеотходов (кек), флотопен, избыточный активный ил биологических очистных сооружений в массовом соотношении 8:2:1 соответственно.

Исследования по термодесорбции смеси отходов проводили в термоконтролируемом муфельном шкафу RONDE TC 304 (рис. 2) в инертной атмосфере при температуре 500 °С, скорости нагрева 700 °С/ч и времени обработки 30 мин. Образец ОПТ НСО после термодесорбции представлен на рис. 3.

Для выбора возможных направлений использования образующихся ОПТ НСО были проведены исследования по определению физико-химических свойств, химического состава и класса опасности. Результаты исследования химического состава ОПТ НСО представлены в табл. 1. Установлено, что основу образцов ОПТ НСО составляют оксиды кремния, алюминия и железа. В ОПТ НСО также присутствуют ванадий, хром, никель, кобальт и свинец, обладающие токсическими свойствами [4].



Рис. 2. Термоконтролируемый муфельный шкаф RONDE TC 304



Рис. 3. Остатки после термодесорбции нефтесодержащих отходов

Таблица 1

**Химический состав остатков после термообработки  
нефте содержащих отходов**

Макрокомпонентный состав		Микроэлементный состав		
Компонент	Массовая доля, %	Компонент	мг/кг	ПДК, мг/кг
Влага	0,46	Бенз(а)пирен	<0,01	0,02
Потери при прокаливании	1,33	Нефть и нефтепродукты	259,40	–
SiO <sub>2</sub>	85,6	Барий	178,10	200
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,20	Бор	116,20	–
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,80	Хром	35,00	6,0
CaO	1,90	Ванадий	33,10	150,0
MgO	0,70	Цинк	25,50	23,0
Na <sub>2</sub> O	1,30	Никель	21,30	4,0
K <sub>2</sub> O	0,90	Медь	11,00	3,0
TiO <sub>2</sub>	0,20	Свинец	8,20	32,0
MnO <sub>2</sub>	0,04	Кобальт	6,60	5,0
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,07	Кадмий	0,05	0,5

С учетом требований СП 2.1.7.1386–03 «Санитарные правила по определению класса опасности токсичных отходов производства и потребления» были проведены токсиколого-гигиенические исследования полученных образцов, на основании которых установлено, что материалы относятся к отходам 4-го класса опасности (Протокол лабораторных испытаний № 24968 от 24 декабря 2012 г.; [5]).

С целью снижения пылящих свойств ОПТ НСО для обеспечения возможности их безопасной транспортировки и дальнейшего использования необходима их предварительная обработка.

Известно несколько способов обработки пылящих и сыпучих материалов:

- гранулирование;
- прессование;
- брикетирование.

Гранулирование представляет собой укрупнение размеров частиц при межфазовом переходе «жидкость – твердое вещество» за счет формирования агрегатов обычно шарообразной или цилиндрической формы из порошков перерабатываемых материалов. При гранулировании одно и то же вещество может приобрести различную твердость и гидравлические свойства. В зависимости от исходного материала

гранулирование производится со связующими (цементирующими, клеящими) веществами при средних давлениях (10–50 кН/см<sup>2</sup>) и без связующих веществ при высоких давлениях (100–200 кН/см<sup>2</sup>).

Прессование представляет собой изменение насыпной (кажущейся) плотности отходов под действием внешней нагрузки (до 500 кН/см<sup>2</sup>).

Брикетирование представляет собой процесс переработки материала в куски геометрически правильной и однообразной в каждом случае формы практически одинаковой массы – брикеты. При брикетировании создаются дополнительные сырьевые ресурсы из порошкообразных материалов [6].

Для обработки ОПТ НСО считаем наиболее целесообразным применение метода брикетирования, обеспечивающего снижение пыления материалов и предупреждение возможных эмиссий токсичных компонентов ОПТ НСО.

Для определения оптимальных технологических режимов процесса брикетирования ОПТ НСО проводились экспериментальные исследования при изменении следующих технологических параметров:

- вид и доза связующих добавок;
- влияние реакции среды (рН);
- влияние давления брикетирования.

В качестве связующих добавок были использованы цемент и жидкое стекло (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>). Корректировка реакции среды (рН) выполнялась путем введения в смесь концентрированной серной кислоты.

Брикетирование выполняли на установке ЗИМ типа ИП-100 (погрешность измерений – 1 %). Для формирования брикетов использовали пресс-формы, позволяющие получать гранулы диаметром 25 мм и высотой 25 мм. Для определения массы навески исходной смеси, требуемой для получения брикета нужной высоты, проводили пробное брикетирование. Исследовалось влияние давления прессования (200, 300 и 400 кг/см<sup>2</sup>) и длительности созревания на прочность полученных брикетов, которую определяли на испытательной машине Тесnotest мощностью 50 кН при скорости движения плиты пресса (3,0 ± 0,3) мм/мин. Результаты экспериментальных исследований представлены в табл. 2.

Таблица 2

**Результаты экспериментальных исследований по определению оптимальных условий брикетирования ОПТ НСО**

Номер образ-ца	Компонент смеси				Давление брикетиро-вания, кг/см <sup>2</sup>	Время созревания брикета, сут			
	ОПТ НСО, г	Цемент, г	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> , мл	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , мл		2	6	7	20
						Прочность на сжатие*, Н/см <sup>2</sup>			
1	100	10	10	–	400	8,97	12,45	12,42	12,5
2	100	10	10	–	300	7,92	12,39	12,36	12,42
3	100	10	8	–	300	10,82	12,35	12,58	12,5
4	100	20	8	–	400	14,18	13,67	13,64	13,38
5	100	20	8	–	300	12,14	15,67	14,88	14,76
6	100	20	10	–	300	8,15	10,38	10,64	10,49
7	100	20	10	–	400	13,42	14	13,82	13,69
8	100	18	7	5	400	11,58	10,92	10,68	8,33
9	100	36	14	5	400	13,85	13,39	12,89	12,56
10	100	36	14	5	200	8,67	10,5	9,45	9,14
11	100	36	15	5	400	11,09	11,45	11,95	12,05
12	100	27	15	5	200	8,59	8,83	9,62	9,19
13	100	27	15	5	400	7,58	6,92	6,44	6,15
14	100	18	–	5	400	11,48	11,91	11,74	11,39
15	100	18	14	5	400	8,88	9,05	9,19	8,86

\* – величина прочности представляет среднее значение, полученное из трех параллельных опытов.

На основании результатов экспериментальных исследований определено следующее:

- «созревание» брикетов и основной набор прочности происходит в течение 2–6 сут;
- увеличение содержания в брикетируемой смеси силиката натрия не приводит к значительному улучшению прочностных характеристик брикетов;
- увеличение содержания в брикетируемой смеси цемента приводит к повышению прочностных характеристик брикетов;
- увеличение давления брикетирования не оказывает значительного улучшения прочностных характеристик;
- корректировка реакции среды (рН) брикетируемой смеси путем введения серной кислоты не оказывает ожидаемого увеличения прочностных характеристик образцов.

В результате исследований определено, что наилучшими прочностными характеристиками обладают образцы, полученные из смеси состава ОПТ НСО:цемент: $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  в соотношении 100:20:8 при давлении брикетирования  $400 \text{ кг/см}^2$ .

Анализ полученных результатов по физико-химическим и прочностным свойствам брикетированных ОПТ НСО и определению его класса опасности позволил предположить возможность использования брикетированных отходов в качестве:

- материала для технической рекультивации техногенно-нарушенных территорий;
- материала для пересыпки отходов на полигоне твердых бытовых отходов.

Рекультивация техногенно-нарушенных территорий представляет собой комплекс работ, направленных на восстановление продуктивности и народно-хозяйственной ценности нарушенных земель, а также на улучшение условий окружающей среды в соответствии с интересами общества. Рекультивацию нарушенных объектов осуществляют в два этапа: технический и биологический. На этапе технической рекультивации выполняют следующие основные виды работ: планировка территории, формирование откосов, снятие, транспортирование и нанесение почв и плодородных пород на рекультивируемые земли, при необходимости – коренная мелиорация, строительство дорог, специальных гидротехнических сооружений и др. [7, 8].

ОПТ НСО относится к 4-му классу опасности, определенному по СП 2.1.7.1386–03, а брикеты на их основе обладают достаточными прочностными характеристиками для их использования в качестве материала для технической рекультивации техногенно-нарушенных территорий.

Согласно СанПиН 2.1.7.1038–01 «Гигиенические требования к устройству и содержанию полигонов для твердых бытовых отходов» допускается производить засыпку карьеров и других искусственно созданных полостей с использованием инертных твердых бытовых (ТБО) и промышленных объектов 3–4-го классов опасности (по СП 2.1.7.1386–03). На полигонах захоронения отходов ТБО должны размещаться с учетом обеспечения санитарно-эпидемиологической безопасности населения, для выполнения этого условия слои ТБО высотой 2–2,5 м изолируют друг от друга инертными материалами высотой 0,25 м [9].

Проведенный анализ требований, предъявляемых к материалам для изоляции слоев, показал, что они должны отвечать следующим условиям [10]:

1. Класс опасности по критериям МПР – не ниже 4-го.
2. Однородная структура с размером фракций менее 250 мм.
3. ХПК в фильтрате (водной вытяжке) не более 300 мг/л, БПК<sub>20</sub> на уровне 100–500 мг/л.
4. Не взрывоопасны, не самовозгораемы, имеют влажность не более 85 %.

Определение токсичных свойств полученных брикетов из ОПТ НСО по воздействию на окружающую природную среду позволило установить, что материал относится к 5-му классу.

По структуре и размеру фракций полученные брикеты соответствуют предъявляемым требованиям, они также не взрывоопасны, не самовозгораемы и имеют влажность менее 85 %.

Определения показателя ХПК в водной вытяжке в соотношении образец ОПТ НСО:вода = 1:5 позволило установить, что значение ХПК составляет 104 мгО<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup> и не превышает установленных требований. Величина рН водной вытяжки составляет 6,8 ед. рН.

В заключение сделаем следующие выводы:

1. В качестве способов переработки НСО применяют термический, химический, физический и биологический методы обезвреживания отходов. Наиболее целесообразно обезвреживание НСО термическими методами: сжигание и термодесорбция. Термодесорбция, как метод обезвреживания НСО, дает возможность дальнейшего использования остатков в качестве исходного материала для получения товарных продуктов.

2. Основными компонентами ОПТ НСО являются оксиды кремния, алюминия и железа, также присутствуют ванадий, хром, никель, кобальт и свинец, обладающие токсическими свойствами. На основании токсиколого-гигиенических свойств установлено, что полученные ОПТ НСО относятся к отходам 4-го класса опасности.

3. В результате термодесорбции НСО был получен мелкофракционный пылящийся материал, что привело к трудностям при его транспортировке. Для устранения этих свойств предложено их брикетирование. На основании результатов экспериментальных исследований по определению оптимальных условий брикетирования ОПТ НСО установлено следующее:



- «созревание» брикетов и основной набор прочности происходит на 2–6 сутки;
- увеличение содержания в брикетируемой смеси силиката натрия не приводит к значительному улучшению прочностных характеристик брикетов;
- увеличение содержания в брикетируемой смеси цемента приводит к повышению прочностных характеристик брикетов;
- увеличение давления брикетирования не оказывает значительного улучшения прочностных характеристик;
- корректировка реакции среды (рН) брикетируемой смеси путем введения серной кислоты не оказывает ожидаемого увеличения прочностных характеристик образцов.

4. Наилучшими прочностными характеристиками обладают образцы, полученные из смеси состава ОПТ НСО:цемент: $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  в соотношении 100:20:8 при давлении брикетирования  $400 \text{ кг/см}^2$ .

5. Брикеты на основе ОПТ НСО могут быть использованы как материал для технической рекультивации техногенно-нарушенных территорий и материал для пересыпки отходов на полигоне твердых бытовых отходов. Анализ требований к этим материалам и исследования свойств полученных брикетов определили возможность их использования в указанных направлениях.

### Список литературы

1. Грошева М.А. Инновационно-инвестиционное обеспечение переработки нефтесодержащих отходов: дис. ... канд. экон. наук. – Самара, 2006. – 173 с.
2. Разработка энергосберегающей технологии утилизации нефтесодержащих отходов / М.Б. Ходяшев, Л.В. Рудакова, И.С. Глушанкова, М.С. Дьяков // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2010. – № 6. – С. 31–34.
3. Цгоев Т.Ф., Иликоев Г.В. Методы утилизации нефтесодержащих отходов // Труды молодых ученых. – Владикавказ, 2011. – № 3–4. – С. 59–67.
4. Синтез, определение характеристик и областей применения искусственного гравия, полученного из твердых остатков после термообработки нефтесодержащих отходов / С.А. Онорин [и др.] // Научно-исследовательский журнал. – 2008. – Т. 2, № 2. – С. 104–112.

5. Критерии отнесения опасных отходов к классу опасности для окружающей природной среды: утв. приказом Министерства природных ресурсов РФ от 15 июня 2001 г. № 511 [Электронный ресурс]. – URL: [www.inesa.ru/?dr=bulletin/arhiv/00738pg=008](http://www.inesa.ru/?dr=bulletin/arhiv/00738pg=008).

6. Родионов А.И., Клушин В.Н., Торочешников Н.С. Техника защиты окружающей среды. – 2-е изд. – М.: Химия, 1989. – 512 с.

7. ГОСТ 17.5.1.01–78. Рекультивация земель. Охрана природы. Термины и определения / Гос. ком. СССР по стандартам. – М.: Изд-во стандартов, 1980.

8. ГОСТ 17.5.3.04–83. Охрана природы. Рекультивация земель. Термины и определения. – Взамен ГОСТ 17.5.1.01–78; введ. в действие 1 июля 1984 г. / Гос. ком. СССР по стандартам. – М.: Изд-во стандартов, 1984.

9. Инструкция по проектированию, эксплуатации и рекультивации полигонов для твердых бытовых отходов: утв. Министерством строительства Российской Федерации 2 ноября 1996 года. Доступ через справ.-правовую систему «КонсультантПлюс».

10. СанПиН 2.1.7.1322–03. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы: введ. в действие постановлением Главного государственного санитарного врача Российской Федерации № 80 от 30 апреля 2003 г. с 15 июня 2003 г. Доступ через справ.-правовую систему «КонсультантПлюс».

Получено 5.03.2013

**I.S. Glushankova, E.V. Kalinina, L.V. Rudakova,  
O.A. Belonogova, A.G. Kochkina**

## **THE POSSIBLE DIRECTIONS OF USE OF BALANCE AFTER HEAT TREATMENT OF OILY WASTE**

The paper presents results experimental studies to determine the optimal process conditions briquetting process remains after heat treatment of oily wastes. Are given physical, chemical and toxicological-hygienic characteristics of residues from thermal treatment of oily wastes. It is shown that briquets on the basis of residual after heat treatment of oily waste can be used as material for technical remediation of technologically – disturbed areas and material suction waste landfill solid waste.

**Keywords:** oily waste, thermal degradation, the cake after centrifugation, liquid oily wastes, flotation and sludge, excess activated sludge, material for technical reclamation, material suction waste.

**Глушанкова Ирина Самуиловна** (Пермь, Россия) – доктор технических наук, профессор Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: [eco@cpl.pstu.ac.ru](mailto:eco@cpl.pstu.ac.ru)).

**Калинина Елена Васильевна** (Пермь, Россия) – кандидат технических наук, доцент Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: [kalininaelena1@rambler.ru](mailto:kalininaelena1@rambler.ru)).

**Рудакова Лариса Васильевна** (Пермь, Россия) – доктор технических наук, профессор Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: [eco@cpl.pstu.ac.ru](mailto:eco@cpl.pstu.ac.ru)).

**Белоногова Ольга Андреевна** (Пермь, Россия) – магистрант, Пермский национальный исследовательский политехнический университет (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: [eco@cpl.pstu.ac.ru](mailto:eco@cpl.pstu.ac.ru)).

**Кочкина Александра Григорьевна** (Пермь, Россия) – магистрант, Пермский национальный исследовательский политехнический университет (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: [eco@cpl.pstu.ac.ru](mailto:eco@cpl.pstu.ac.ru)).

**Glushankova Irina Samuilovna** (Perm, Russia) – Doctor of Technical Sciences, Professor, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, Russia, e-mail: [eco@cpl.pstu.ac.ru](mailto:eco@cpl.pstu.ac.ru)).

**Kalinina Elena Vasiljevna** (Perm, Russia) – Ph.D. of Technical Sciences, Associate Professor, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, Russia, e-mail: [kalininaelena1@rambler.ru](mailto:kalininaelena1@rambler.ru)).

**Rudakova Larisa Vasiljevna** (Perm, Russia) – Doctor of Technical Sciences, Professor, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, Russia, e-mail: [eco@cpl.pstu.ac.ru](mailto:eco@cpl.pstu.ac.ru)).

**Belonogova Olga Andreevna** (Perm, Russia) – undergraduate, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, Russia, e-mail: [eco@cpl.pstu.ac.ru](mailto:eco@cpl.pstu.ac.ru)).

**Kochkina Aleksandra Grigorjevna** (Perm, Russia) – undergraduate, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, Russia, e-mail: [eco@cpl.pstu.ac.ru](mailto:eco@cpl.pstu.ac.ru)).