

Интернет-журнал «Отходы и ресурсы» <https://resources.today>
Russian Journal of Resources, Conservation and Recycling

2022, №2 Том 9 / 2022, No 2, Vol 9 <https://resources.today/issue-2-2022.html>

URL статьи: <https://resources.today/PDF/09ECOR222.pdf>

DOI: 10.15862/09ECOR222 (<https://doi.org/10.15862/09ECOR222>)

Ссылка для цитирования этой статьи:

Якушева, А. М. Методы обезвреживания нефтешламов. Обезвреживание нефтешламов методом сжигания / А. М. Якушева // Отходы и ресурсы. — 2022. — Т. 9. — № 2. — URL: <https://mir-nauki.com/PDF/09ECOR222.pdf> DOI: 10.15862/09ECOR222

For citation:

Yakusheva A.M. Oil sludge neutralization methods. Neutralization of oil sludge by incineration. *Russian Journal of Resources, Conservation and Recycling*, 9(2): 09ECOR222. Available at: <https://mir-nauki.com/PDF/09ECOR222.pdf>. (In Russ., abstract in Eng.). DOI: 10.15862/09ECOR222

УДК 502

Якушева Анна Максимовна

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский горный университет», Санкт-Петербург, Россия

Студент 4 курса специальности «Экология и природопользование»

E-mail: yakuyakusheva@yandex.ru

РИНЦ: https://elibrary.ru/author_profile.asp?id=1149872

Методы обезвреживания нефтешламов. Обезвреживание нефтешламов методом сжигания

Аннотация. Целями исследования являлись оценка эффективности обезвреживания нефтешламов методом сжигания при температуре 900°C и оценка безопасности использования образующейся золы в качестве вторичного ресурса на технические нужды на нефтепромыслах.

Нефтешламы — это твердые или пастообразные нефтесодержащие отходы, представляющие собой гетерофазные системы из органической, водной и минеральной частей в виде песка, пыли, ила, соединений металлов, соотношение которых колеблется в очень широких пределах. Нефтешламы образуются при строительстве нефтяных и газовых скважин, при непосредственной добыче полезного компонента, при переработке нефти, очистке загрязнённых нефтью вод и резервуаров.

Это отход, образующийся в достаточно больших количествах, под размещение которого отчуждаются площади для организации нефтешламовых амбаров, что приводит к значительным затратам организаций на оплату хранения отходов. Также при таком складировании ущерб наносится и окружающей среде вследствие испарения нефтепродуктов с площадей, загрязнения грунта и вод в случае потери изолирующим материалом целостности.

Автором определялись следующие показатели нефтешлама: количество нефти и нефтепродуктов — гравиметрическим методом, влажность — термогравиметрическим, а содержание валовых (As, Sb, Sn) и подвижных (Co, Cr, Mn, Ni, Zn, Pb) форм тяжелых металлов — методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

На основании характера термогравиметрической кривой можно судить об отсутствии в золе нефти и нефтепродуктов. При анализе содержания в золе тяжелых металлов обнаружено небольшое превышение ПДК по мышьяку (2,77 мг/кг против 2 мг/кг) и более, чем в 2,5 раза, по никелю (10,5 мг/кг против 4 мг/кг), поэтому перед использованием золы на промышленные нужды, подразумевающие контакт с поверхностью земли, золу необходимо смешать, например, с песком, в соотношении 1:2,6 соответственно.

Ключевые слова: нефтешламы; тяжелые металлы; методы обезвреживания нефтешламов; сжигание; утилизация; нефтесодержащий отход; продукт обезвреживания нефтешлама

Введение

На современном уровне развития нефтяной промышленности невозможно полностью исключить её отрицательное воздействие на окружающую среду. При этом значительный вклад в загрязнение экосистем вносят нефтесодержащие отходы, в частности, нефтешламы, образующиеся при строительстве нефтяных и газовых скважин, при непосредственной добыче полезного компонента, при переработке нефти, очистке загрязнённых нефтью вод и резервуаров.

Нефтешламы представляют собой отход, образующийся в достаточно больших количествах, под размещение которого отчуждаются площади для организации нефтешламовых амбаров, что приводит к значительным затратам организаций на оплату хранения отходов. С течением времени нефтешлам «стареет», упрочняется и уплотняется. Легкие фракции испаряются, нефть и нефтепродукты окисляются, смолы переходят в другое качество, в амбар попадают твердые механические примеси. В результате образуются многокомпонентные, устойчивые к разрушению дисперсные системы, что делает задачу их утилизации очень сложной. Также немаловажно отметить, что при таком складировании ущерб наносится и окружающей среде вследствие испарения нефтепродуктов с площадей, загрязнения грунта и вод в случае потери изолирующим материалом целостности.

Перечисленные позиции указывают на необходимость комплексного обезвреживания и утилизации нефтешламов, совершенствования существующих технологий в данной области, что иногда бывает непросто ввиду недостаточно разработанных методик, дороговизны или сложности аппаратного оформления.

К сожалению, в настоящее время невозможно с полной уверенностью выделить экологически чистый, экономически оправданный и ресурсосберегающий способ переработки нефтесодержащих отходов. В каждом конкретном случае это зависит от состава нефтешлама, времени складирования, количества механических примесей и прочих факторов.

Актуальность темы обусловлена не только необходимостью улучшения экологической ситуации. В рассматриваемом вопросе фигурирует и экономическая составляющая, т. к. нефтешламы, при грамотном обращении с ними, являются вторичным ресурсом ценных нефтепродуктов [1–6].

Цели исследования: оценка эффективности обезвреживания нефтешламов методом сжигания при температуре 900°C и оценка безопасности использования образующейся золы в качестве вторичного ресурса на технические нужды на нефтепромыслах.

Задачи исследования:

- Определить содержание в нефтешламе нефти и нефтепродуктов.
- Проанализировать золу от сжигания нефтешлама на содержание валовых и подвижных форм тяжелых металлов.
- Сравнить полученные концентрации с предельно допустимыми содержаниями в почвах тяжелых металлов и определить возможные пути использования золы в качестве ресурса.

Способы обезвреживания нефтешламов

Нефтешламы — это твердые или пастообразные нефтесодержащие отходы, представляющие собой гетерофазные системы из органической, водной и минеральной частей в виде песка, пыли, ила, соединений металлов, соотношение которых колеблется в очень широких пределах. Их состав может существенно различаться в зависимости от способа добычи сырья, компонентного состава и физико-химических свойств нефтей, схем переработки, температуры и др. В основном, шламы представляют собой тяжелые нефтяные остатки, содержащие (по массе) 10–56 % нефтепродуктов, 15–55 % воды, 2–35 % твердых примесей, что делает их пригодными для использования в качестве вторичного сырья, как непосредственно, так и после некоторой обработки.

В зависимости от способа образования выделяют нефтешламы *придонные*, формирующиеся при оседании нефти и нефтепродуктов на дне водоемов, *резервуарные*, которые образуются при перевозке и хранении нефтепродуктов в различных емкостях в результате их взаимодействия с водой, кислородом, механическими примесями и материалом стенок резервуара, и *грунтовые*, представленные замазученным грунтом при аварийных нефтеразливах.

Выбор способа обезвреживания нефтешлама зависит от его характеристик: содержания воды, количества нефтепродуктов, наличия механических примесей и др. Среди известных методов переработки нефтяных отходов выделяют следующие группы: термические, механические, химические, биологические. Каждый из методов имеет свои достоинства и недостатки [5; 7].

1. Термические способы обезвреживания нефтешламов

Одним из наиболее эффективных и широко используемых способов переработки нефтесодержащих отходов является термический. Термические методы обычно включают такие стадии как подготовка шлама к переработке; высокотемпературная обработка; многоступенчатая очистка газов; утилизация тепла; получение побочных органических (газ, топливо) и минеральных продуктов.

Наибольшее распространение получили 3 метода: сжигание, газификация и пиролиз, отличающиеся друг от друга количеством используемого кислорода [8].

1.1 Сжигание

Сжигание — наиболее используемый способ, относится к окислительным термическим процессам аутогенного характера, когда теплоты, выделяемой при окислении, достаточно для поддержания горения и дополнительного топлива для этого не требуется. В результате сжигания токсичные компоненты подвергаются термическому разложению, окислению и другим химическим превращениям с образованием газов и твердых продуктов или расплава.

Основным полезным продуктом сжигания являются тепло отходящих газов, используемое для выработки пара, электроэнергии, горячей воды. Однако при сжигании состав отходящих газов может меняться вследствие разнородности отхода, непостоянства состава, что не гарантирует отсутствия в них токсичных и вредных примесей [8; 9].

1.2 Пиролиз

Пиролиз — контролируемое термическое разложение исходного сырья без доступа кислорода на составляющие. В результате переработки сырья получается кондиционная продукция, которую можно использовать по назначению.

По видам реакций различают окислительный и сухой пиролиз. При окислительном пиролизе происходит деструкция нефтесодержащих отходов при их частичном сжигании или контакте с продуктами сгорания топлива. Образующиеся при разложении газы смешиваются с продуктами сгорания топлива, в результате чего приобретают повышенную температуру и низкую теплоту сгорания. Эту смесь газов сжигают в печах с получением кокса.

Сухой пиролиз протекает без доступа окислителя. Продуктами будут являться пиролизный газ с высокой теплотой сгорания, жидкие продукты и твердый углеродистый остаток. В зависимости от состава нефтешлама и температуры процесса меняется количество и качество образующихся продуктов. Котельное топливо используется по прямому назначению и/или для получения бензина, дизельного топлива. Зольноминеральный остаток 4 класса опасности используется на местные, строительные и рекультивационные нужды. Тепло используется для обогрева помещений. Пиролизный газ поддерживает работу установки. Дистиллированная вода используется для приготовления буровых растворов, применяется как техническая вода при установке системы дополнительной очистки, как питьевая вода при установке системы дополнительной очистки и минерализации [10].

Также выделяют 3 разновидности сухого пиролиза: низкотемпературный (450–550°C), среднетемпературный (до 800°C) и высокотемпературный (900–1050°C).

При низкотемпературном пиролизе, или полукоксовании, образуется большое количество жидких продуктов и твердого остатка, а пиролизного газа — в минимальных количествах. Среднетемпературный и высокотемпературный пиролиз отличаются более высокой температурой и, соответственно, увеличением выхода пиролизного газа и уменьшением выхода остальных составляющих [9].

1.3 Газификация

Газификация осуществляется в реакторах при температурах 600–1100°C в атмосфере газифицирующего агента (воздух, кислород, водяной пар, диоксид углерода или их смесь). В результате реакции образуются синтез-газ (с содержанием H_2 и CO до 70 %), и туман из жидких смолистых веществ, бенз/а/пирена и диоксинов. Получаемая смесь водорода и оксида углерода используется в каталитическом процессе синтеза метилового спирта и/или получения энергии. Чем выше температура, тем ниже доля тумана в массе синтез-газа. При окислении воздухом получаемый синтез-газ имеет высокое (до 80 %) содержание азота и не может быть использован в дальнейшем для синтеза метанола. Наиболее «качественный» синтез-газ получается при окислении чистым кислородом, однако кислородные установки достаточно дороги и требуется высокий уровень соблюдения техники безопасности.

Особенность газификации в том, что газовая фаза имеет восстановительные свойства, из-за чего количество выбросов вредных веществ снижается, по сравнению с сжиганием. Зола, остающаяся после газификации, может содержать остаточный углерод и соли тяжелых металлов, растворимые в воде, что приводит к необходимости ее захоронения в специальных контейнерах. К тому же, наряду с газификацией идет термическое разложение топлива с образованием продуктов полукоксования, которые усложняют ведение процесса [8].

По сравнению с другими методами переработки нефтешламов термические имеют ряд преимуществ.

1. Отсутствие дорогостоящих стадий разделения.
2. Возможность переработки сырья с высокой зольностью.
3. Отказ от использования растворителей и микроорганизмов.
4. Отсутствие отходов и продуктов, требующих утилизации (фильтрующие элементы, гидрофобные капсулированные продукты и т. п.).
5. Возможность совместно с нефтешламами сжигать загрязненные фильтры, промасленную ветошь, твердые бытовые отходы
6. Значительное уменьшение объема отходов.
7. Высокая эффективность обезвреживания (4 класс опасности зольноминерального остатка).
8. Возможность утилизации тепла.

К недостаткам термических методов переработки углеводородсодержащих отходов следует отнести:

1. Сложное аппаратное оформление при высоких температурах, что требует высоких капитальных и эксплуатационных затрат.
2. Ограничения использования данного метода по составу нефтешлама.
3. Вынос с продуктами реакции части энергии в виде тепла, что существенно снижает энергетическую эффективность.
4. Затраты на дополнительное топливо (газ, нефть).
5. Большие капиталовложения в сооружения по очистке и нейтрализации дымовых газов [8; 9; 11].

2. Химический метод обезвреживания нефтешламов

Химический метод предполагает капсулирование компонентов нефтеотходов в известковые оболочки. Широкое распространение среди реагентов в практике утилизации нефтешламов получила окись кальция или негашеная известь, действие которой обусловлено ее способностью вступать в экзотермическую реакцию с водой с образованием гашеной извести с развитой удельной поверхностью. Особенность этой реакции заключается в том, что она идет со значительной задержкой, ускоряясь при разогреве смеси. В итоге получают мелкодисперсный порошок, проявляющий инертные свойства по отношению к воде и почве. Дополнительно к негашеной извести добавляют ПАВ из класса жирных и сульфокислот, а также других высокомолекулярных природных и синтетических веществ. При смешении нефтешлама с этими компонентами в пропорции от 1:1 до 1:10 происходит адсорбция отходов на поверхности гидроокиси кальция с получением сухого гидрофобного порошка. Изменение состава реагентов за счет введения кремнеземсодержащих добавок способствует получению более экологически безопасных продуктов [2; 12; 13].

Преимуществом химического метода является высокая эффективность процесса переработки нефтесодержащих отходов в порошкообразный гидрофобный материал. К недостаткам относят применение специального оборудования, необходимость в больших объемах негашеной извести высокого качества и проведении дополнительных исследований воздействия на окружающую среду образующихся гидрофобных продуктов [11].

3. Биологические методы обезвреживания нефтешламов

Биологические методы основаны на способности микроорганизмов перерабатывать углеводороды и другие компоненты нефти посредством биохимических реакций, в ходе которых происходит расщепление, минерализация и частичная гумификация компонентов.

Данный метод может реализовываться тремя способами:

1. Внесение нефтесодержащих отходов в определенном количестве в пахотный слой земли (смешение), что является экологически небезопасным и малоэффективным.
2. Использование особых штаммов бактерий-нефтедеструкторов и биогенных добавок, содержащих азот, фосфор и пр. Наиболее активные деструкторы нефти встречаются среди бактерий *Pseudomonas*, *Arthrobacter*, *Rhodococcus*, *Acinetobacter*, *Flavobacterium*, *Corynebacterium*, *Xanthomonas*, *Alcaligenes*, *Nocardia*, *Brevibacterium*, *Mycobacterium*, *Beijerinckia*, *Bacillus*, *Enterobacteriaceae*, *Klebsiella*, *Micrococcus*, *Sphaerotilus*. Они характеризуются способностью к усвоению широкого спектра углеводородов, включая и ароматические, обладают высокой скоростью роста и, следовательно, представляют большой практический интерес [5].
3. Засевание растениями позволяет восстановить почвенные покровы за немалый промежуток времени, однако для применения этого метода необходимы специальные природные условия [2].

Преимущества биоочистки:

1. Экологическая безопасность.
2. Возможность деградации загрязняющих веществ до безвредных промежуточных продуктов при полностью сохраняющейся структуре почвы и без дополнительного загрязнения окружающей среды.

Недостатки:

1. Высокая стоимость реагентов.
2. Отвод значительных земельных участков для обустройства полигонов для обезвреживания.
3. Ограниченность применения метода теплым временем года.
4. Опасность загрязнения почвы вредными неорганическими соединениями [14].

4. Физические методы обезвреживания нефтешламов

Механические процессы очистки нефтеотходов заключаются в перемешивании и физическом разделении смеси на соответствующие фазы. Выделенные углеводороды направляют на вторичную переработку, воду — на очистку, обогащенные углеводородами и содержащие воду механические примеси представляют собой новый отход, количество которого значительно меньше по сравнению с количеством первичного нефтешлама, но все еще велико. Данный вид обращения с нефтешламом удобнее проиллюстрировать в таблице 1, отметив преимущества и недостатки подвидов [11].

Таблица 1

**Преимущества и недостатки
разновидностей физического метода обезвреживания нефтешлама**

Подвид физического метода	Преимущества	Недостатки
Гравитационное отстаивание	Не требует больших капитальных и эксплуатационных затрат; может быть составной частью комбинированного физико-химического метода.	Низкая эффективность разделения и длительность процесса; область применения ограничена; большой объем образуемых остатков.
Центрифугирование	Возможность интенсификации процесса; может быть составной частью комбинированного физико-химического метода.	Требуется специальное оборудование (гидроциклоны, сепараторы, центрифуги); проблему до конца не решает из-за неполноты отделения нефтепродуктов от образуемых осадков и сточных вод; область применения ограничена.
Фильтрование	Сравнительно низкие затраты; высокая степень надежности метода; может быть частью комбинированного физико-химического метода; более высокое качество целевых продуктов; менее требователен к качеству сырья.	Низкая пропускная способность; необходимость в частой смене фильтрующих материалов из-за неоднородности отходов ⇒ образование трудноутилизируемых отходов.
Экстракция	Не требуется сложное оборудование.	Дорогостоящий растворитель, необходимость его дальнейшей регенерации, неполнота извлечения углеводородного компонента.

5. Физико-химические методы обезвреживания нефтешламов

Сущность физико-химических методов заключается в применении специально подобранных поверхностно-активных веществ (деэмульгаторов, диспергаторов, смачивателей), вспомогательных веществ, влияющих на изменение состояния (размер частиц) и коллоидно-дисперсной структуры взвешенных частиц в нефтяной и водной фазах.

К достоинствам можно отнести возможность интенсификации процесса при сравнительно небольших добавках вводимых веществ, сочетаемость с физическим и биологическим методами.

Недостатки: высокая стоимость реагентов, требует применения специального дозирующего оборудования и перемешивающих устройств, может служить лишь частью другого метода [11].

Материал и методики

В качестве объекта исследования был взят нефтешлам Мишкинского месторождения ПАО «Удмуртнефть» им. В.И. Кудинова. На его примере была рассмотрена эффективность обезвреживания нефтешламов термическим методом, а именно, сжиганием.

**1 Определение в нефтешламе нефтепродуктов
и асфальтосмолопарафиновых веществ (АСПО)**

Определение нефтепродуктов и АСПО проводилось гравиметрическим методом. Для проведения параллельных анализов было взято 2 навески нефтешлама массами $m_{н(1)} = 5,118$ г и $m_{н(2)} = 4,674$ г. В вытяжном шкафу в отдельном стакане подогревался бензин «Галоша» и добавлялся в стаканы с навесками, расположенными на магнитных подогреваемых до 100°C

мешалках (фото 1). По мере растворения нефтепродуктов в бензине потемневшая жидкость через фильтры сливалась в доведенные до постоянной массы и взвешенные стаканы.

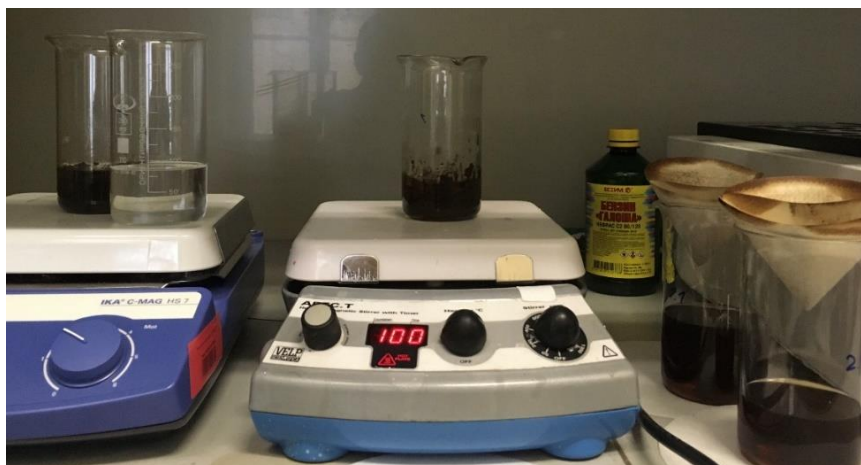


Фото 1. Экстракция нефтепродуктов бензином (фото автора)

Отмывание замазученного грунта производилось до тех пор, пока бензин не перестал темнеть и на дне стакана можно было различить сыпучие частицы, не липнущие друг к другу. Также в конце производилась дополнительная промывка фильтра до прозрачности фильтрата.

Стаканы с жидкостью были оставлены на мешалке для выпаривания бензина при температуре 245°C (фото 2). Когда его объем значительно уменьшился, для интенсификации процесса стаканы были перемещены в сушильный шкаф для доведения до постоянной массы при температуре 50°C (фото 3). После остужались в эксикаторе и взвешивались.



Фото 2. Выпаривание бензина (фото автора)

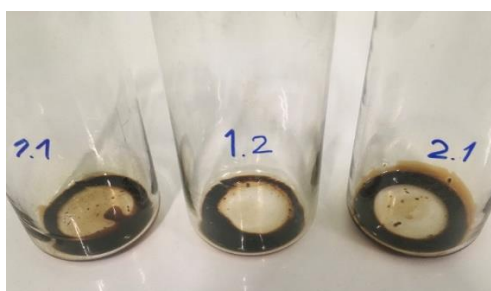


Фото 3. Содержащиеся в пробах нефтепродукты (фото автора)

2. Термогравиметрический анализ нефтешлама для определения влажности образцов

Влажность нефтешлама необходимо определить для пересчета концентрации в золе тяжелых металлов с абсолютно сухого состояния на аналитическое согласно ГОСТ 27313-2015¹.

Термогравиметрический анализ — метод термического анализа, при котором регистрируется изменение массы образца в зависимости от температуры.

Анализ проводился в анализаторе TGA-701 от LECO в кислородной среде. В тигли были загружены навески (фото 4а), был выставлен следующий температурный режим с шагами: выдержка в течение 3 часов при 105°C для испарения воды, постепенный, в течение 3 часов, нагрев до 450°C во избежание резкого вскипания углеводородов и выдержка при данной температуре 5 часов и затем более быстрое увеличение температуры до 900°C еще на 3 часа. Остаток от термообработки (зола) представлена на фото 4б.

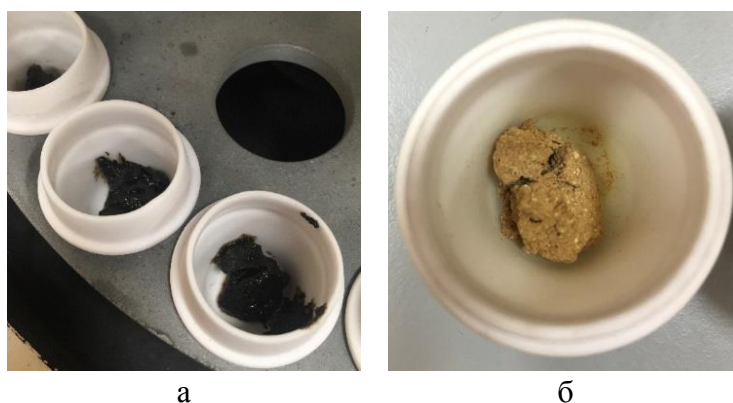


Фото 4. Навески нефтешлама до (а) и после (б) термической обработки (фото автора)

3. Определение валовых и подвижных форм тяжелых металлов методами атомно-эмиссионной и атомно-абсорбционной спектроскопии

В «Письме Минприроды России от 27.12.1993 г. № 04-25/61-5678 «О порядке определения размеров ущерба от загрязнения земель химическими веществами»² приведены ПДК для валовых и подвижных форм тяжелых металлов в почвах. Ориентируясь на имеющийся норматив по тому или иному элементу, было определено содержание валовых форм As, Sb, Sn и подвижных форм Co, Cr, Mn, Ni, Zn, Pb.

¹ ГОСТ 27313-2015. Топливо твердое минеральное. Обозначение показателей качества и формулы пересчета результатов анализа на различные состояния топлива = Solid mineral fuel. Symbols of quality indicators and calculation of analyses to different bases: межгосударственный стандарт Российской Федерации: издание официальное: введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 23 марта 2016 г. № 203-ст: введен взамен ГОСТ 27313-95: дата введения 2017-04-01 / разработан Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский институт стандартизации материалов и технологий» (ФГУП «ВНИИ СМТ»). — Москва: Стандартинформ, 2016. — Текст: электронный. URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200133444> (дата обращения: 25.05.2022).

² Письмо Минприроды России от 27.12.1993 г. № 04-25/61-5678 «О порядке определения размеров ущерба от загрязнения земель химическими веществами»: утверждено Председателем Комитета Российской Федерации по земельным ресурсам и землеустройству 10.11.1993 г. Н.В. Комовым и Министром охраны окружающей среды и природных ресурсов Российской Федерации В.И. Даниловым-Данильяновым 18.11.1993 г. — Текст: электронный. URL: <https://docs.cntd.ru/document/9033369> (дата обращения: 04.05.2022).

Анализ зольного остатка, образовавшегося в результате термогравиметрического анализа, на содержание в нем тяжелых металлов проводился согласно М-МВИ-80-2008³.

Использовался метод атомно-абсорбционной спектроскопии, сущность которого заключается в измерении поглощения излучения резонансной длины волны атомным паром определяемого элемента, образующимся в результате электротермической или пламенной атомизации раствора анализируемой пробы.

Разложение проб на анализ валового содержания элементов с использованием микроволновой печи минерализатора производилось следующим образом. Навеску анализируемой пробы массой 0,5 г помещают в реакционную ячейку типа HP500 Plus, XP-1500 Plus&OMNI (материал фторопласт), приливают реагенты. Закрывают реакционную емкость, помещают в камеру, закрывают дверцу, выбирают программу (табл. 2).

Таблица 2

Программа для валового разложения проб

Стадия	Масса навески, г	Реагенты	Объем, см ³	Температура, °С	Мощность, Вт	Давление, кПа (бар)	Время, мин.
I	0,5	HNO ₃ конц.	5	210	1200	17500 (175)	20
		HF конц.	4				
		HCl конц.	1				
		H ₂ O	10				
II		H ₃ BO ₃ (4 %)	30	170		10000 (100)	5

Пробоподготовка на анализ подвижных форм осуществлялась согласно «Методическим указаниям по определению тяжелых металлов в почвах сельхозугодий и продукции растениеводства»⁴. Пробу золы массой 10 г помещают в коническую колбу вместимостью 100–200 см³, приливают 50 см³ ацетатно-аммонийного буфера. Суспензию взбалтывают 1 ч или настаивают в течение суток. Вытяжки фильтруют, по возможности не перенося почву на фильтр. К оставшейся в колбе золе приливают еще 50 см³ ацетатно-аммонийного буфера и экстрагирование повторяют. Повторное фильтрование производят в ту же колбу, перенося на фильтр максимальное количество золы.

Результаты

Завершающим этапом *гравиметрического определения нефтепродуктов* было финальное взвешивание. По разнице масс стаканов без нефтепродуктов и с ними было рассчитано количество содержание в навесках нефтепродуктов $m_{н.НП(1)}$ и $m_{н.НП(2)}$. Содержание нефтепродуктов и АСПО в нефтешламе по массе определялось по формулам:

$$m_{НП(1)} = \frac{m_{н.НП(1)}}{m_{н(1)}} * 100\% = \frac{0,375 \text{ г}}{5,118 \text{ г}} * 100\% = 7,33 \%$$

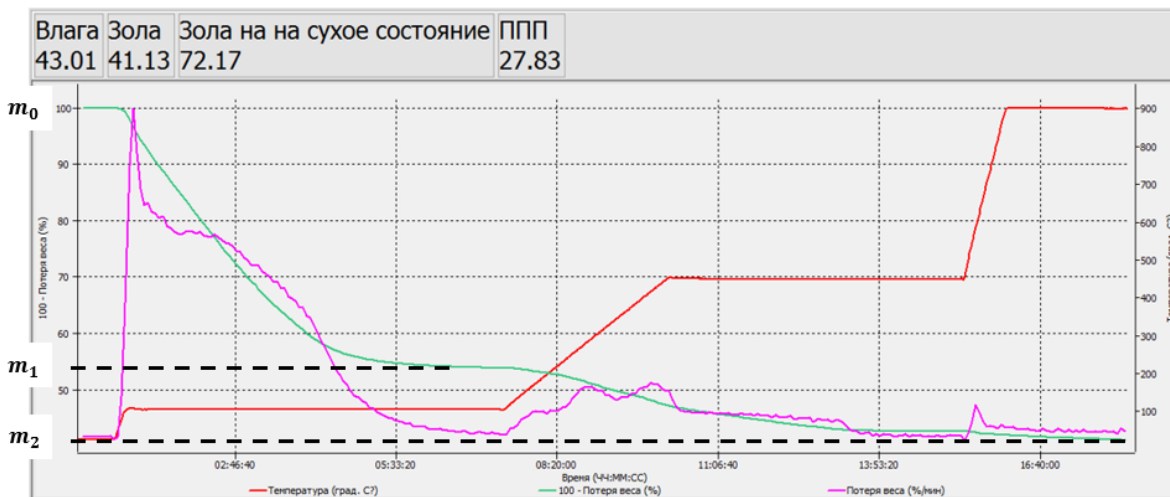
³ Методика выполнения измерений массовой доли элементов в пробах почв, грунтов и донных отложениях методами атомно-эмиссионной и атомно-абсорбционной спектроскопии: утверждена Генеральным директором ООО «Мониторинг» Т.М. Королевой. — СПб, 2008. — Текст: электронный. URL: <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293824/4293824289.htm> (дата обращения: 04.05.2022).

⁴ Методические указания по определению тяжелых металлов в почвах сельхозугодий и продукции растениеводства (издание 2-е, переработанное и дополненное): утверждены зам. Министра сельского хозяйства РФ А.Г. Ефремовым 10.03.1992 г. / подготовлены канд. хим. наук А.В. Кузнецовым, канд. с.-х. наук А.П. Фесюн, канд. с.-х. наук С.Г. Самохваловым (ЦИНАО); канд. физ.-мат. наук Э.П. Махонько (НПО «Тайфун»). — Минсельхоз России. — М.: ЦИНАО, 1992. — Текст: электронный. URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200078918> (дата обращения: 04.05.2022).

$$m_{\text{НП}(2)} = \frac{m_{\text{н.НП}(2)}}{m_{\text{н}(2)}} * 100\% = \frac{0,414 \text{ г}}{4,674 \text{ г}} * 100\% = 8,86 \%$$

Таким образом, массовая доля содержания нефтепродуктов и АСПО в составе нефтешлама составила 8,1 %.

Результатом *термогравиметрического анализа* являлись графики с термогравиметрическими кривыми. Рассмотрим на одном из них (рис. 1) определение по кривым влажности образцов.



На графике обозначены:

m_0 — изначальная масса навески;

m_1 — доля, на которую уменьшилась масса навески после испарения влаги (определяется по месту на кривой, где проба первый раз вышла на постоянную массу);

m_2 — доля, на которую уменьшилась масса навески после испарения влаги и выжигания органики, т.е. зольный остаток (определяется по месту на кривой, где проба вышла на постоянную массу во второй раз).

Рисунок 1. Результат термогравиметрического анализа одного из образцов нефтешлама

Точное процентное содержание отмечается над графиком. Таким образом, влажность определяется по разности значений m_0 и m_1 : для данного образца она равна 43 %, средняя влажность по всем проанализированным образцам равняется 45 %.

Содержание в золе тяжелых металлов в пересчете на аналитическое состояние представлено в таблицах 3 и 4.

Таблица 3

Валовые формы тяжелых металлов в золе от сжигания нефтешлама

Элемент	Содержание, мг/кг	ПДК, мг/кг
As	2,77	2
Sb	Менее 2	4,5
Sn	Менее 2	4,5

Таблица 4

Подвижные формы тяжелых металлов в золе от сжигания нефтешлама

Элемент	Содержание, мг/кг	ПДК, мг/кг
Co	1,18	5
Cr	3,02	6
Mn	72,1	400
Ni	10,5	4
Zn	20,9	23
Pb	0,98	6

Обсуждение

В ходе осуществленного исследования для достижения его цели были достигнуты поставленные задачи:

1. Содержание в нефтешламе нефти и нефтепродуктов составляет по массе 8,1 %. Отсутствие нефтепродуктов в золе, образовавшейся после термической обработки нефтешлама, определяется температурой обработки образца (900°C) и подтверждается результатами термогравиметрического анализа (т. к. по графику прослеживается выход кривой на постоянный уровень).
2. На основании результатов содержания в золе тяжелых металлов можно наблюдать незначительное превышение ПДК по мышьяку, и более, чем в 2,5 раза, по никелю, поэтому перед использованием золы на промышленные нужды, подразумевающие контакт с поверхностью земли, золу необходимо смешать, например, с песком, в соотношении 1:2,6 соответственно.

Таким образом, результаты анализа показали, что золу, образующуюся при термической обработке нефтешлама при указанных условиях, можно использовать в качестве строительного материала, контактирующего с почвой.

Основными преимуществами метода сжигания нефтесодержащих отходов являются уменьшение объема отхода в 10 раз, высокая эффективность обезвреживания, возможность утилизации тепла и, как было выявлено, вторичное применение образующегося от сжигания зольного остатка. В качестве недостатков следует отметить капиталовложения в сооружения по очистке дымовых газов и затраты на дополнительное топливо. Но в случаях достаточной теплоты сгорания отходов и снабжения кислородом, процесс горения сопровождается термической цепной реакцией, за счет чего происходит самоподдерживающееся горение, т. е. достигается значительная экономия топлива.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузнецов, В.С. Оценка и снижение влияния отходов бурения на компоненты окружающей среды / В.С. Кузнецов, И.К. Супрун, Д.С. Петров // Нефтяное хозяйство. — 2017. — № 1. — С. 94–95. — EDN YGGMNN. — Текст: электронный. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=28800880> (дата обращения: 16.05.2022).
2. Агеева, В.А. Методы утилизации отходов углеводородного сырья. Термическая обработка отходов, как эффективный способ обезвреживания / В.А. Агеева // Modern Science. — 2021. — № 11–3. — С. 16–20. — EDN PIQIMH. — Текст: электронный. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=47275552> (дата обращения: 16.05.2022).
3. Медведев, А.В. Опыт изучения и применения метода термической утилизации нефтяных отходов / А.В. Медведев, Ю.Р. Валикина // Современные проблемы науки и образования. — 2015. — № 1–1. — С. 124. — EDN VIDUUR. — Текст: электронный. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=25323149> (дата обращения: 16.05.2022).
4. Дернович, А.В. Переработка нефтешламов. Комплексный подход к проблеме / А.В. Дернович, И.В. Войтов, К.В. Вишневецкий // Нефтехимия-2021: материалы IV Международного научно-технического форума по химическим технологиям и нефтегазопереработке, Минск, 22–24 ноября 2021 года. — Минск: Белорусский государственный технологический университет, 2021. — С. 136–145. — EDN NJVGKD. — Текст: электронный. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=47387274> (дата обращения: 17.05.2022).
5. Коршунова, Т.Ю. Нефтешламы: состояние проблемы в Российской Федерации и методы снижения их отрицательного воздействия на окружающую среду / Т.Ю. Коршунова, О.Н. Логинов // Экобиотех. — 2019. — Т. 2. — № 1. — С. 75–85. — DOI 10.31163/2618-964X-2019-2-1-75-85. — EDN VXETPC. — Текст: электронный. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=37157555> (дата обращения: 17.05.2022).
6. Аскарлов, В.Ю. Опыт оценки методов утилизации нефтесодержащих отходов / В.Ю. Аскарлов, Р.А. Сулейманов, Я.И. Карнаухова // Новая наука: От идеи к результату. — 2016. — № 1–2. — С. 121–126. — EDN XBTQGI. — Текст: электронный. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=27407355> (дата обращения: 20.05.2022).
7. Спектральные методы анализа для изучения состава нефтешламов / А.Д. Бадикова, Р.У. Мухамадеев, Р.Н. Ширяева [и др.] // Научные труды НИПИ Нефтегаз ГНКАР. — 2019. — № 4. — С. 32–38. — DOI 10.5510/OGP20190400408. — EDN UQFGBX. — Текст: электронный. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=43068403> (дата обращения: 20.05.2022).
8. Бахонина, Е.И. Современные технологии переработки и утилизации углеводородсодержащих отходов. Сообщение 1. термические методы утилизации и обезвреживания углеводородсодержащих отходов / Е.И. Бахонина // Башкирский химический журнал. — 2015. — Т. 22. — № 1. — С. 20–29. — EDN TQKFTZ. — Текст: электронный. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=23323742> (дата обращения: 19.05.2022).

9. Ташлыкова, А.Н. Обезвреживание нефтесодержащих отходов термическим методом / А.Н. Ташлыкова, Н.В. Бузырева, М.В. Васина // Исследования и разработки молодых ученых: наука и практика: Сборник материалов I Международной молодежной научно-практической конференции, Новосибирск, 20 октября — 21 2017 года / Под общей редакцией С.С. Чернова. — Новосибирск: Общество с ограниченной ответственностью «Центр развития научного сотрудничества», 2017. — С. 133–138. — EDN ZTSEVR. — Текст: электронный. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=30603658&> (дата обращения: 19.05.2022).
10. Сафронов, А.Е. Технологии утилизации нефтешлама / А.Е. Сафронов // Нефтегазовый терминал: сборник научных статей памяти профессора Н.А. Малюшина. — Тюмень: Тюменский государственный нефтегазовый университет, 2015. — С. 223–226. — EDN UASMJF. — Текст: электронный. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=23795224> (дата обращения: 19.05.2022).
11. Яровенко, Э.Е. Сравнительная характеристика основных методов утилизации и переработки нефтесодержащих отходов / Э.Е. Яровенко, Ю.Н. Катульский // Сборник научных трудов Ангарского государственного технического университета. — 2016. — Т. 1. — № 1. — С. 386–393. — EDN VWQAGJ. — Текст: электронный. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=25984375&> (дата обращения: 22.05.2022).
12. Литвинова, Т.А. Современные способы обезвреживания и утилизации нефтесодержащих отходов для ликвидации загрязнения окружающей среды / Т.А. Литвинова // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета. — 2016. — № 123. — С. 902–916. — DOI 10.21515/1990-4665-123-062. — EDN XDZXTL. — Текст: электронный. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=27509803> (дата обращения: 22.05.2022).
13. Пашевская, Н.В. Негативное влияние нефтепродуктов на окружающую природную среду и способы ее защиты / Н.В. Пашевская // Чрезвычайные ситуации: промышленная и экологическая безопасность. — 2016. — № 1(25). — С. 82–88. — EDN VVYMIN. — Текст: электронный. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=25953555&> (дата обращения: 22.05.2022).
14. Технология переработки нефтешлама / В.Г. Шрам, О.Н. Петров, А.Н. Сокольников [и др.] // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. — 2018. — Т. 8. — № 3(26). — С. 121–125. — DOI 10.21285/2227-2925-2018-8-3-121-125. — EDN YOLBSP. — Текст: электронный. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=36468148> (дата обращения: 22.05.2022).

Yakusheva Anna Maksimovna

Saint Petersburg Mining University, Saint Petersburg, Russia

E-mail: yakuyakusheva@yandex.ru

RSCI: https://elibrary.ru/author_profile.asp?id=1149872

Oil sludge neutralization methods. Neutralization of oil sludge by incineration

Abstract. Oil sludge is a solid or pasty oil-containing waste, which is a heterophase system of organic, water and mineral parts in the form of sand, dust, silt, metal compounds, the ratio of which varies over a very wide range. Oil sludge is formed during the construction of oil and gas wells, during the direct extraction of a useful component, during oil refining, and during the purification of oil-polluted waters and reservoirs.

This is a waste that is generated in large enough quantities, for the placement of which areas are alienated for the organization of oil sludge pits, which leads to significant costs for organizations to pay for waste storage. Also, during such storage, damage is also caused to the environment due to the evaporation of oil products from the areas, pollution of soil and water in case of loss of integrity by the insulating material.

The objectives of the study were to evaluate the effectiveness of oil sludge neutralization by burning at a temperature of 900°C and to assess the safety of using the resulting ash as a secondary resource for technical needs in oil fields.

The following indicators of oil sludge were determined by the author: the amount of oil and oil products — by the gravimetric method, humidity — by the thermogravimetric method, and the content of gross (As, Sb, Sn) and mobile (Co, Cr, Mn, Ni, Zn, Pb) forms of heavy metals — by the method of atomic absorption spectrometry.

Based on the nature of the thermogravimetric curve, one can judge the absence of oil and oil products in the ash. When analyzing the content of heavy metals in the ash, a slight excess of the MPC for arsenic (2.77 mg/kg versus 2 mg/kg) and more than 2.5 times for nickel (10.5 mg/kg versus 4 mg/kg), therefore, before using the ash for industrial needs, involving contact with the ground, the ash must be mixed, for example, with sand, in a ratio of 1:2.6, respectively.

Keywords: oil sludge; heavy metals; methods for neutralizing oil sludge; combustion; recycling; oily waste; oil sludge treatment product