

УДК 665.6

И.Ш. Хуснутдинов, А.Г. Сафиулина, Р.Р. Заббаров, С.И. Хуснутдинов

МЕТОДЫ УТИЛИЗАЦИИ НЕФТЯНЫХ ШЛАМОВ*

(Казанский национальный исследовательский технологический университет)

e-mail: ismagil-kh@mail.ru)

В обзоре представлена обобщенная классификация отходов, образующихся на нефтеперерабатывающих и нефтедобывающих производствах. Приведена сравнительная характеристика методов утилизации и обезвреживания нефтешламов.



Хуснутдинов Исмагил Шакирович -

член-корр. АН Республики Татарстан, д.т.н., профессор кафедры технологии основного органического и нефтехимического синтеза КНИТУ.

Область научных интересов: экстракционные методы переработки тяжелого нефтяного сырья, переработка и утилизация техногенного сырья, получение моторных топлив из возобновляемых источников сырья.

E-mail: ismagil-kh@mail.ru,
тел.: +79196285059



Сафиулина Алия Габделфаязовна -

к.т.н., ассистент кафедры технологии основного органического и нефтехимического синтеза КНИТУ. Область научных интересов: разрушение высокоустойчивых водонефтяных эмульсий и переработка нефтешламов.

E-mail: aliyahanova@mail.ru,
тел.: +79046625173.



Заббаров Руслан Раисович -

к.т.н., доцент кафедры технологии основного органического и нефтехимического синтеза КНИТУ.

Область научных интересов: переработка и утилизация техногенного сырья.

E-mail: cnelty1999@list.ru,
тел.: +79274060362



Хуснутдинов Сулейман Исмагильевич -

магистр кафедры технологии основного органического и нефтехимического синтеза КНИТУ.

Область научных интересов: переработка тяжелого нефтяного сырья.

E-mail: sh92@bk.ru,
тел.: +79172929347

Ключевые слова: нефтешлам, утилизация, обезвреживание

ВВЕДЕНИЕ

Деятельность любого нефтеперерабатывающего и нефтедобывающего предприятия неизбежно связана с техногенным воздействием на

окружающую среду. В России ежегодно образуется более 3 млн. т нефтешламов. На нефтедобывающие компании приходится более 1 млн. т нефтешламов и нефтезагрязненных грунтов; на нефтеперерабатывающие предприятия – 0,7 млн. т; на нефтебазы – 0,3 млн. т; другие источники (ж/д транспорт, аэропорты, морские порты) – 0,5 млн. т.

* Обзорная статья

В целом, в мире объемы образования нефтяных отходов достигают 10 млрд. т [1-3].

Необходимость утилизации нефтешламов обусловлена рядом причин:

1) они приводят к загрязнению литосферы, воздушного и водного бассейнов и представляют угрозу здоровью населения;

2) шламонакопители опасны и в пожарном отношении [4, 5];

3) амбары занимают значительные площади, и из-за их нехватки нефтяные отходы часто сжигают без очистки отходящих газов [3, 6];

4) отходы содержат ценное углеводородное сырье.

1. КЛАССИФИКАЦИЯ ОТХОДОВ

Для обозначения всей совокупности отходов производства и потребления, которые на данном этапе развития науки и техники могут быть использованы в народном хозяйстве, введено наиболее общее понятие «вторичные материальные ресурсы» [7]. В особую группу выделены нефтяные отходы, которые относятся к токсичным продуктам органического происхождения с возможными минеральными примесями. Они могут быть горючими (жидкие горючие отходы), негорючими или ограниченно горючими (нефтешламы, осадки из очистных сооружений, мазутная земля и т.п.).

Первая наиболее полная классификация отходов представлена в работе [4] (табл. 1).

Таблица 1

Категории отходов
Table 1. Waste categories

Категория отходов	Происхождение отходов и их разделение по группам
I – отходы безреагентной обработки нефтесодержащих сточных вод	Нефтесодержащие осадки из очистных сооружений
	Жидкие нефтеотходы из очистных сооружений
	Шламы из прудов шламонакопителей НПЗ
	Верхний слой из прудов-шламонакопителей НПЗ
	Нефтесодержащие осадки из кустовых очистных сооружений и очистных сооружений крупных предприятий
II – отходы реагентной обработки нефтесодержащих сточных вод	Жидкие нефтеотходы из кустовых очистных сооружений и очистных сооружений крупных промпредприятий
III – отходы ЛВЖ и продуктов на их основе	Растворители и промывные жидкости (бензин-калоша, толуол и др.)
	Отходы лаков, нитрокрайок, эмалей и пр.
IV – отходы трудноразделяемых нефтесодержащих и др. органических жидкостей и паст	Эмульсии, концентраты станочных эмульсий типа СП-3, ИПХ-45Э, ЭТ-1 и т.д.
	Продукты обработки высококонцентрированных растворов на основе "Лабомиды" и другие СПАВ
	Флотоконцентраты, в т.ч. кустовых очистных сооружений
V – прочие жидкие и полужидкие нефтесодержащие и т.п. отходы	Не принимаемые в регенерацию масла, продукты зачистки нефтяных и мазутных резервуаров
	Жировые отходы, кубовые остатки и др.
	Кислые гудроны и прочее

Таблица 2

Основные источники углеродсодержащих отходов
Table 2. Main sources of carbon-containing wastes

Наименование	Состав отхода	Количество, млн. т/год
Твердые бытовые отходы	Органические вещества – 60-70% (углерод – 35%), зольность – 30-40%, влажность общей массы – 40-50%	Россия – 130,0; Москва и область – 6,0
Нефтешламы из отстойников нефтеперерабатывающих заводов, ж/д предприятий, нефтебаз и ремонтных заводов	Нефтепродукты – 20-30%, вода – 20-30%, механические примеси – 40-50%	Всего в России – 3,0, нефтеперерабатывающие заводы – 1,4, нефтебазы – 0,3, федеральные железные дороги – 1,3
Загрязненный нефтепродуктами грунт территорий ж/д предприятий, нефтебаз и ремонтных заводов	Нефтепродукты – 0,1-5 г/кг, влажность – 40-50% от общей массы	Железные дороги – 330, нефтебазы – 80, нефтеперерабатывающие заводы – 100
Угольный шлак	Углерод – 10-30%, зольность – 70-90%	5,0
Отработанные масла и смазки, бумажные фильтры машин и механизмов	Нефтепродукты – 90%, влага – 8%, металлические и минеральные включения – 2%	Железные дороги – 0,06; по России в целом – 0,4

Качественный состав и объемы образования различных нефтяных отходов в РФ приведены в табл. 2 [2].

Нефтяные шламы представляют собой смесь нефтепродуктов, воды и механических примесей. В прудах-шламонакопителях эта смесь расслаивается, образуя три слоя [4]: нижний слой, или донный осадок, состоящий на 70% из твердой фазы, пропитанной нефтепродуктами (до 5-10%) и водой (до 25%); средний слой – из воды, загрязненной нефтепродуктами и взвешенными веществами; верхний слой – из эмульгированного слоя нефтепродуктов, содержащего в основном до 5% механических примесей.

Иная характеристика слоев нефтешлама рассмотрена в работе [8], согласно которой 1-й слой – нефтемаслутный (ловушечная нефть); 2-й – водный; 3-й – свежешламовый черный слой; 4-й – эмульсионно-шламовый слой; 5-й – суспензионно-шламовый слой; 6-й – битуминозно-шламовый слой. Состав нефтяного шлама зависит не только от происхождения последнего, но и от длительности его хранения [9].

2. КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ И УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ

Существует множество подходов для классификации методов переработки нефтяных отходов. Согласно первому подходу, методы переработки шламов можно разделить на неdestructивные и destructивные.

Неdestructивные методы: контролируемая открытая выгрузка; захоронение; применение

маслянистых шламов в сельском хозяйстве; внесение шлама в качестве органического удобрения.

Destructивные методы включают в себя: сжигание на месте или вместе с бытовыми отходами с предварительным обезвреживанием; включение в цемент при его производстве влажным путем; аэробная обработка [9].

Согласно другой классификации [4], в настоящее время наметились в основном три пути использования тяжелых обводненных нефтяных остатков:

1) предварительное обезвреживание, термическая или пресс-сушка обводненного шлама и дальнейшая переработка полученных нефтепродуктов по известным схемам;

2) переработка шлама на газ и парогаз;

3) сжигание нефтяных шламов в виде водных эмульсий и использование выделяющегося тепла.

Однако, данные подходы к классификации не отражают всего спектра используемых в настоящее время методов утилизации нефтяных шламов. Например, остаются практически незатронутыми метод пиролиза, крекинга, химические методы с применением специальных реагентов, разделение центрифугированием и т.д.

Наиболее полная характеристика основных методов утилизации и переработки нефтесодержащих отходов приведена в табл. 3 [10]. В табл. 4 приведены характеристики различных установок обезвреживания отходов и проведен их сравнительный анализ [2].

Таблица 3

Характеристики основных методов утилизации и переработки нефтесодержащих отходов

Table 3. Parameters of main methods for utilization and processing of oil-containing wastes

	Разновидность метода	Основные преимущества	Ограничения в использовании
1. Термический	1.1 Сжигание в открытых топках	Не требуется больших затрат	Неполное сгорание нефтепродуктов, высокая опасность загрязнения воздушного бассейна
	1.2 Сжигание в печах различного типа и конструкции	Применяется для многих видов отходов. Объем образующейся золы в 10 раз меньше исходного продукта. Высокая эффективность обезвреживания	Большие затраты по очистке и нейтрализации дымовых газов
	1.3 Сушка в сушилках различных конструкций	Уменьшение объема в 2-3 раза. Сохранение ценных компонентов. Возможность комбинирования с другими процессами	Большие расходы тепла
	1.4 Пиролиз	Высокая степень разложения. Возможность использования продуктов разложения	Высокие материальные и энергетические затраты
	1.5 Способ AOSTRA (сочетание термической сепарации, пиролиза и сжигания)	Твердые остатки переработки шлама являются экологически безопасными. Более экономичный в сравнении со сжиганием	Высокие энергетические затраты

2. Химический метод	2.1 Затвердевание путем диспергирования с гидрофобными реагентами на основе негашеной извести, цемента или других материалов	Высокая эффективность. Продукты могут быть использованы в дорожном строительстве	Требуется применения специального оборудования, значительного количества извести высокого качества, проведения дополнительных исследований воздействия на окружающую среду образующихся гидрофобных продуктов
3. Биологический	3.1 Биоразложение путем внесения в почву (смешения)	Сравнительно небольшие затраты	Требуется значительных земельных участков. длительность процесса, ограниченность, экологический ущерб
	3.2 Биоразложение с применением специальных штаммов бактерий, биогенных добавок и подачи воздуха	Возможность интенсификации процесса. Требуется незначительных капитальных затрат	Требуется значительная подготовка земельных участков и специальное оборудование; необходимость поддержания определенных температур для протекания процесса, существует ограничение по климатическим условиям
4. Физический метод	4.1 Гравитационное отстаивание	Не требует больших капитальных и эксплуатационных затрат	Низкая эффективность разделения
	4.2 Разделение в центробежном поле	Возможность интенсификации процесса.	Требуется специальное оборудование, высокие капитальные затраты, невозможность разделения шламов с близкими значениями плотностей фаз
	4.3 Разделение фильтрованием	Сравнительно низкие затраты. Более высокое качество целевых продуктов	Необходимость смены и регенерации фильтрующих материалов, введение специальных структурообразующих наполнителей, малая пропускная способность
	4.4 Экстракция	Требуется специальное оборудование, растворители	Необходимость регенерации экстрагента, не полнота извлечения нефтепродуктов
5. Комбинированный метод	5.1. Применение специально подобранных деэмульгаторов	Возможность интенсификации процессов	Высокая стоимость реагентов. Требуется применения специального дозирующего оборудования, перемешивающих устройств. Образуются не утилизируемые твердые отходы

Таблица 4

Характеристика установок обезвреживания отходов
Table 4. Parameters of oil-slime utilization devices

Наименование установки, технология обезвреживания отходов	Процесс утилизации	Производительность, т/ч	Стоимость обезвреживания, долл./т	Капит. затраты, долл./т, утилизируемых отходов в год	Степень очистки (*от углеводородов; **от солей тяжелых металлов)
Печь сжигания (США)	Сжигание жидких отходов при 1000-1100 °С	40	60-100	1300	*Менее ПДК; **не обезвреживает
Печь сжигания «Вихрь» (Россия)	Сжигание жидких отходов при 800-1100 °С	1,0	30-50	450	*Более ПДК; **не обезвреживает
Вращающаяся печь «Waste Utilization Technologies» (США)	Углеводороды при 810-890 °С	1,0	100-120	1600	*Менее ПДК; **не обезвреживает

Наименование установ-ки, технология обезвре-живания отходов	Процесс утилизации	Произво-дитель-ность, т/ч	Стоимость обезврежи-вания, долл./т	Капит. затраты, долл./т, утили-зируемых от-ходов в год	Степень очистки (*от углеводов; **от солей тяжелых металлов)
Печь с псевдоожиженным слоем «Dort Oliver GmbH» (Германия)	Сжигание отработанных масел, орг. растворителей, осадков биол. очистных сооружений при 760-810 °С	50,0	50-200	4000	*Менее ПДК; **не обезвреживает
Печь газификационная с каталитическим блоком (Германия)	Сжигание осадков активного ила	5,0	0	1600	*Менее ПДК; **не обезвреживает
Печь газификационная с каталитическим блоком «Molten Metal Technol.»	Каталитическая газификация при 1650 °С	3,0	0	1100	*Менее ПДК; **менее ПДК
Доменная мини-печь (Россия)	Восстановительное обезвреживание шлаков	10,0	0	330	*Менее ПДК; **менее ПДК
Печь пиролизная OFS (Германия)	Пиролиз нефтепродуктов, ила при 450 °С	1,0	0	200	*Менее ПДК; **не обезвреживает
Технология химической обработки грунта фирмы «Meiss-ner Grund-bau»	Обезвреживание нефтеот-ходов и рекультивация	-	30	-	*Менее ПДК; **менее ПДК
Технология химического отверждения грунта фирмы «West Alpine»	Смешивание с реагентом на основе извести	-	30-40	-	*Менее ПДК; **менее ПДК
Технология электрохи-мического обезвреживания	Очистка грунта постоянным током напряжением 50 В	-	70-150	-	*Более ПДК; **менее ПДК
Технология электроки-нетической очистки	Перенос загрязнений в поч-вах и грунтах под действи-ем тока	-	120-170	-	*Более ПДК; **менее ПДК

Приведенные в табл. 4 данные по капитальным затратам (свыше 400 долл./т) могут быть несколько завышены в связи с освоением новых разработок и способов утилизации нефтешламов.

Согласно зарубежным источникам стоимость сжигания 1 т нефтешлама в 2001 г. составляла 250-420 марок ФРГ, экстракции – 100-200, захоронения – 175-220, биоразложения – 135-220 [11].

2.1 Физические методы

Данную группу методов можно разделить на следующие разновидности: гравитационное отстаивание; разделение в центробежном поле; разделение фильтрованием; экстракция; электромагнитное и волновое воздействие [12, 13]; смешение с добавками, адсорбентами с получением товарных продуктов.

2.1.1 Гравитационное отстаивание

На территории каждого нефтеперерабатывающего завода, эксплуатирующегося в течение десятилетий, существуют нефтешламовые пруды – природные отстойники, в которых накапливаются в больших количествах нефтяные отходы.

В промышленности метод реализуется в сосудах горизонтального или вертикального типа большой емкости, где нефть отстаивается за счет гравитационных сил в течение нескольких часов

при термическом воздействии и небольшом избыточном давлении. Типовая конструкция состоит из отражателя, перегородок, каплеобразователя, змеевиков для нагрева и устройств выгрузки.

Например, известна конструкция отстойника с промежуточными перегородками, которые выполнены со снижением высоты расположения нижних кромок по ходу движения жидкости [14], что позволяет работать при малой высоте границы раздела нефть – вода, уменьшает вероятность попадания отделенной воды снова в нефтяной отсек переливанием через перегородку. Для сокращения времени отстоя также предлагается проводить предварительную обработку эмульсии завихрителем [15].

Гравитационное отстаивание реализуется и в динамическом режиме в аппаратах типа ГДС (гравитационно-динамический сепаратор). Разделение двух жидкостей происходит за счет специальным образом организованного движения, при котором достигается ускоренная коалесценция мелких капель масел и нефтепродуктов, а затем их отделение от водной среды, в том числе, под действием сил естественной гравитации. Стоимость установки ГДС (Ф)-10 в 2012 г. составляла 2 940 000 руб. [16, 17].

Достоинства метода гравитационного отстаивания – не требует больших капитальных и эксплуатационных затрат; может быть составной частью комбинированного метода. Недостатки – низкая эффективность разделения и длительность процесса; область применения ограничена; большой объем образуемых остатков.

2.1.2 *Разделение в центробежном поле*

Сепараторы – это центрифуги с вертикальным высокоскоростным барабаном, которые применяются, главным образом, для осветления и разделения жидкостей с небольшим содержанием твердых примесей. При большом содержании твердых веществ в перерабатываемой суспензии (до 60%) используют декантеры. Основными требованиями в этом случае будут высокая скорость барабана, мощный привод шнека и скорость шнека [18].

На установках фирмы «ALFA-LAVAL», «Флотвег» по переработке нефтешламов путем центрифугирования шлам разделяется на три фазы: углеводородную, водную и механические примеси [10].

Декантеры, предлагаемые фирмой ГЕА Вестфалия Сепаратор для очистки бурового раствора, нефтесодержащих и сточных вод, имеют малый угол конусной части барабана для оптимального обезвоживания и гидравлический привод шнека для получения максимальной мощности [18].

Для снижения содержания остаточных углеводородов в твердой фазе и снижения энергозатрат предлагается твердую фазу, выходящую из трехфазной центрифуги, дополнительно обрабатывать в смесителе горячим дистиллятом, затем разделить в высокооборотной двухфазной декантерной центрифуге меньшей производительности [19].

Например, себестоимость переработки 1 т нефтешламов на трехфазных декантерах на 2013 г. составляла 700-800 руб., в т.ч. энергетические затраты – 300 руб. [20].

Одной из разновидностей центробежных сепараторов являются гидроциклоны, основанные на разделении частиц твердой фазы во вращающемся потоке жидкости. Себестоимость подготовки 1 м³ чистого нефтепродукта на установках, комплектуемых гидроциклоном составляет 2865 руб. при производительности установки 5-15 м³/ч по исходному нефтешламу [21].

Достоинства разделения с помощью центробежных сил – возможность уменьшения количества отходов и повторное использование части отделившейся воды, нефти. Недостатки – требуется специальное оборудование; неполнота отделения нефтепродуктов от образуемых осадков и сточных вод; невозможность разделения фаз с

близкими значениями плотностей; область применения ограничена.

2.1.3 *Применение фильтров и мембран*

Для разделения нефтешлама также используют фильтры [22]. Ведущими фирмами по переработке нефтешламов этими методами являются TEKNOFANGHI, AND RITZ [9]. На первой технологической ступени осуществляется интенсивное перемешивание шламов различного состава с целью усреднения. Далее в шлам для улучшения его структурных свойств добавляют летучую золу или угольный порошок. Затем вводят полиэлектролиты и реагенты, в результате чего удельное сопротивление фильтрации шлама снижается до минимума, и он направляется для обезвоживания на ленточный фильтр-пресс [5]. После подсушивания данного остатка образуется гидрофобный порошкообразный продукт серого цвета. Выделенный фильтрат при отстаивании способен расслаиваться на нефть (нефтепродукт) и воду [9].

Механическое обезвоживание на ленточных фильтр-прессах требует предварительной обработки высокомолекулярными катионными флокулянтами. Такую технологию предлагает фирма "Штокхаузен" с использованием флокулянтов "Праестол" и фирма NETZSCH [23].

В изобретении [24] для разделения гидрофобной фазы эмульсию последовательно пропускают через мембраны с увеличивающимися размерами пор. Блоки мембранных фильтров установлены параллельно и их количество уменьшается по направлению потока. Для ускорения процесса разделения фаз предлагается обеспечить интенсивную аэрацию системы [25].

Французским институтом нефти совместно с акционерным обществом «РОН-Пуленк» разработан процесс регенерации масел методом ультрафильтрации, которую проводят в присутствии растворителя – ацетона или спирта [7].

При обезвоживании 100 м³/ч сырья расходы для камерного пресс-фильтра составляют 1450 евро/день, а ленточного пресс-фильтра – 1200 евро/день [26].

Достоинства фильтрования – сравнительно низкие затраты; высокая степень надежности метода; более высокое качество целевых продуктов; менее жесткие требования к качеству сырья. Недостатки – необходимость смены и регенерации фильтрующих материалов; введение специальных структурообразующих наполнителей; экологические проблемы не решаются полностью из-за больших объемов образуемых остатков [10].

2.1.4 *Экстракция. Промывка водой*

Экстракция используется для извлечения нефтяного компонента, основана на селективной

растворимости нефтепродуктов в органических растворителях. Растворители должны полно и достаточно просто регенерироваться, с небольшими энергозатратами. Известно использование в качестве растворителей фреонов, спиртов, водных растворов ПАВ [9].

Был предложен процесс обработки резервуарных шламов по методу LANSO американской фирмой TEXAS NAFTA IND. INC. В основе технологии лежит экстракционный метод обработки шламов для приведения их в подвижное состояние с последующим разделением методом центрифугирования [23].

Также было обнаружено, что при смешении нефтешламовой эмульсии с мазутом, можно обеспечить частичное обезвоживание сырья [27].

В последние годы фирмой Baroid разработаны специальные установки, позволяющие очищать буровой шлам путем трехступенчатой промывки шлама различными растворителями в полностью закрытой системе Unitired Solids Control [9].

Очистка 1 т нефтешлама моющей композицией на основе ПАВ обходится примерно 1-3 тыс. руб. [28].

В ходе исследований [29] был проведен процесс разрушения различных эмульсий с использованием деэмульгатора и водного раствора солей. Показано, что комбинация термохимического способа с воздействием солевого раствора интенсифицирует обезвоживание устойчивых эмульсий.

Финская технология очистки нефтешлама производительностью 30-50 м³/ч включает следующие стадии: грубая очистка шлама от механических примесей, дальнейшая подача в реактор с незначительным количеством органического реагента, где при низком давлении происходит реакция деления нефтепродукта и инородных веществ (воды и механических примесей), фильтрация полученного продукта. Себестоимость чистого нефтепродукта – 1600-3000 руб/м³ [30].

В изобретении [31] процесс обезвоживания осуществляют путем смешения эмульсии с ацетоном в массовом соотношении (1:0,5)-(1:2) соответственно с последующим отстаиванием рабочей смеси до образования двухфазной системы и разделением полученных фаз (число ступеней контакта от 1 до 4).

В соответствии с технологией компании Mobil Oil, в резервуар закачивается некоторое количество химического раствора на водной основе вместе с каким-либо растворителем или легкой нефтью. Слой воды нагревается, чтобы растворить поверхностный слой донного осадка, что позволяет химреагенту проникнуть глубже. Разрушаю-

щий эмульсию компонент обеспечивает разделение слоев нефти и воды [9]. В качестве органического растворителя авторы [32] предлагают использовать смесь α -олефинов C6-C30, получаемую термодеструкцией из полиэтиленовых отходов; побочные продукты хлорорганических производств; низкокипящие парафиновые углеводороды, широкую фракцию легких углеводородов, газовый конденсат и т.д.

Недостатки процесса экстракции заключаются в применении дорогостоящего растворителя, необходимости дальнейшей его регенерации, и неполноте извлечения углеводородного компонента.

2.1.5 Электромагнитное и волновое воздействие

В последнее время активно развивается технология обезвреживания отходов с применением микроволнового нагрева, которая имеет ряд преимуществ перед другими способами: бесконтактный подвод тепла, быстрый нагрев по всему объему, полная автоматизация процесса, отсутствие вторичных отходов, простота и надежность эксплуатации.

Метод микроволнового воздействия обеспечивает повышение качества разделения водонефтяной эмульсии путем увеличения числа и интенсивности соприкосновения между собой капель воды в потоке водонефтяной эмульсии, находящейся под воздействием СВЧ-энергии в межтрубной зоне. Эффективность разделения обеспечивается благодаря установке структуры из элементов, которая разделяет поток водонефтяной эмульсии в межтрубной зоне на отдельные каналы. Она может быть выполнена в виде спирали, сетки или пластин из материалов круглого или плоского обтекаемого профиля [33].

В работе [34] рассмотрены вопросы разработки микроволновых технологических комплексов с адаптивным управлением для обработки водонефтяных эмульсий. В частности, представлены некоторые математические модели для вычисления параметров управления технологическим процессом.

Компания «Imperial Petroleum Recovery Corp» предлагает эмульсионный нефтешлам при температуре 26-65 °С подвергать микроволновой обработке, вследствие чего ускоряется последующее разделение эмульсии на фазы центрифугированием и отстаиванием. Степень извлечения нефти на этой установке составляла 98%.

В [35] производят трехкратную обработку смеси нефтешлама с деэмульгатором в количестве 2000 г/т в ультразвуковой кавитационной установке. После отстаивания нефтешлама в течение 48 ч

получают нефтепродукт с содержанием воды менее 1% и воду с содержанием нефти до 500 мг/л.

В [36] очистка осуществляется совокупным воздействием ударных волн, механического столкновения частиц и кавитационного эффекта разбивания и отрыва пленок нефти на поверхности нефтезагрязненных зерен песка.

Предлагается технология в области утилизации промышленных органических токсичных отходов как твердых, жидких, взвесей, так и газообразных, посредством использования плазменного оборудования и высоких температур для контролируемой обработки органических веществ, опасных для окружающей среды. Капитальные затраты на утилизацию 300 т/год нефтяных отходов составляет 100 000 евро [37].

К недостаткам данной группы методов можно отнести высокие энергетические затраты и отсутствие коммерческих образцов, внедренных в промышленность.

2.1.6 Смешение с добавками, адсорбентами с получением товарных продуктов

В этом направлении наметились следующие тенденции.

Жидкие нефтешламы подвергают процессам гомогенизации и эмульгирования с помощью виброкавитационного измельчителя для приготовления стабильной водо-мазутной эмульсии с последующим сжиганием ее в котлах [9, 38, 39].

Данный процесс является простым, доступным, высокоэффективным и экономичным. Подобная установка стабильно работает на АТФ-ауском НПЗ, на ОАО «Уфимский НПЗ» и ОАО «Хабаровский НПЗ», на ОАО «Шымкентнефтеоргсинтез» [12]. Недостаток данного способа заключается в том, что мазут необходимо сразу использовать по назначению, т.е. сжечь до того времени, пока эмульсия устойчива и не произошли процессы ее расслоения.

Другая тенденция предусматривает использование нефтяных отходов, например, отработанных масел, в качестве компонентов котельных топлив либо их совместную переработку с нефтью. Однако наличие загрязнений и присадок в отработанных маслах отрицательно влияет на работу электрообессоливающих установок, ухудшает разделение нефти, повышает содержание нефтепродуктов в сточных водах [7].

Третье направление предусматривает применение нефтяных отходов в строительстве, в качестве компонентов дорожных материалов, либо захоронение шламов. Наиболее подробно вопросы захоронения или дальнейшего использования нефтяного шлама в строительстве раскрыты автором [5, 9].

В зависимости от региона, стоимость захоронения нефтешлама в России варьирует от 700 до 1300 руб/м³ (24-45 долл. США). В связи с принятием правительством России более жестких законов, связанных с охраной окружающей среды, данные цифры для некоторых видов отходов достигают и до 7000 руб/м³ [40].

Однако сфера применения данного метода ограничена, поскольку требуется предварительная подготовка этого нефтешлама, применение их в качестве компонентов строительных материалов может негативно сказаться на свойствах конечного продукта, экологическая проблема остается нерешенной, или требуются огромные площади под полигоны для захоронения.

2.2 Химические методы

Суть химического метода состоит в нейтрализации оксидами щелочноземельных металлов нефтесодержащих отходов. При этом образуется гидроксид кальция в виде порошка с высокой удельной поверхностью, который способен адсорбировать углеводороды нефти. Каждая гранула покрыта слоем карбоната кальция, выполняющего функцию гидрофобной оболочки [10].

В [41] нефтешлам смешивают с обожженной размолотой известью в соотношении 1:1-2 соответственно, затем послойно промораживают и оттаивают в естественных условиях. В обезвоженную после промораживания и оттаивания смесь добавляют частично обезвоженную глину или буровой шлам в соотношении 1:0,5.

Фирмы «Фест Альпине» и «Лео Консулт» (ФРГ) разработали совместно установку для химического отверждения нефтесодержащих отходов, лаков, красок, кислых смол и т.д. Установка работает по принципу смешения отходов со специальными гидрофобными добавками на основе извести (так называемый «ДСР-процесс»). Фирмой «Мейснер Грундбау» рассмотрена технология химической обработки и обезвреживания нефтесодержащих отходов (маслосодержащие шламы, кислые гудроны, маслозагрязненные почвы, эмульсионные шламы и т.д.).

Наряду с основным компонентом реагента (негашеная известь), в его состав могут входить синтетические поверхностно-активные вещества (СПАВ) на основе октилсульфатов, сульфанола и т.д. [5]. Предлагается также добавлять водомасло-растворимый ПАВ и пленкообразующий компонент. Для достижения стабильного суспензионного состояния смеси включают мешалку-турбулизатор. Турбулизация обеспечивает максимальное использование кислорода воздуха в качестве окислителя, что способствует образованию на поверхности кальцийсодержащего компонента прочной трехмерной пленки [32].

Стоимость стандартной установки для переработки бурового шлама по данной технологии УПБШ-10С составляет 1 960 000 руб., при этом получают товарные гранулы для отсыпки дорог 3-ей категории.

В последнее время для сбора нефтепродуктов и нефтеотходов с поверхности водоемов, а также для извлечения нефтепродуктов из сточных вод, испытываются системы с использованием так называемых магнитных жидкостей. Их получают на основе таких компонентов, как вода, углеводороды, фторированные углеводороды, минеральные масла, вакуумные масла, кремнийорганические жидкости, ПАВ, а также на основе различных магнетиков, таких, как железо, магнетит (Fe_3O_4), кобальт [5].

Однако применение данного метода требует специального оборудования, значительного количества реагента, экологическая проблема до конца не решается, безвозвратно теряются ценные углеводороды, содержащиеся в нефтешламах.

2.3 Биологические методы

Сущность биологического метода утилизации нефтяных отходов заключается в том, что микроорганизмы превращают нефтяные углеводороды в более простые соединения, накапливают эти органические продукты и вовлекают их в круговорот углерода.

Ключевая роль при биоразложении отводится микроорганизмам, способствующим внутриклеточному окислению нефтяных углеводородов [10].

Основные методы экологической биотехнологии – биовосстановление, биопереработка и биodeградация. Разработаны следующие методы: биodeградация in-situ, процессинг в жидкой и твердой фазе [42]. В первом случае микроорганизмы вносятся непосредственно в загрязненную почву и воду.

В работе [43] способ включает стадии введения в нефтешлам органических компонентов, образования пористости обрабатываемого материала, завершения многокомпонентной взаимосвязи нефтеокисляющих микроорганизмов с изменяющимся по структуре компостным составом.

Реактор для утилизации бывает оборудован системой нагрева, и в нем присутствует специальная насадка для закрепления анаэробной ассоциации микроорганизмов. В результате деятельности микроорганизмов образуются газ и поверхностно-активные вещества, которые создают благоприятные условия для осаждения механических примесей из продукта. В верхней части реактора накапливается углеводородная фаза, а в нижней – вода. Остаточный нефтешлам направляют

после анаэробного блока в биологический стабилизатор. В этом реакторе при постоянном присутствии культуры аэробных бактерий происходит утилизация остаточного нефтепродукта с образованием липидов и других продуктов [44].

Ex-situ реакторы делают возможным эффективное перемешивание, аэрацию и рост бактерий с повышенным контролем за временем отстоя, добавлением питательных веществ, температурой, pH и концентрацией [42].

Подобная технология раскрывается и в работе [45]. При этом анаэробное расслоение нефтешлама можно осуществлять в присутствии метаногенных бактерий и биостимулятора; аэробную стабилизацию – в присутствии железо- и нефтеокисляющих бактерий, актиномицетов, микобактерий и родококков; аэробную доочистку – в слое толщиной 0,2 м с добавлением «Биорема» и питательных элементов.

Для ликвидации нефтяных загрязнений в почве и воде разработан ряд бактериальных препаратов, содержащих в своем составе активный штамм деструктор или консорциум микроорганизмов, обладающих катаболической активностью в отношении нефтяных углеводородов, и минеральные добавки. Практический интерес представляют микроорганизмы рода *Pseudomonas*, *Flavobacterium*, *Rhodotorula*, *Rhodococcus* и т.д. [42].

Фирмой «Лео Консулт» разработан метод интенсивной биологической очистки загрязненной нефтепродуктами почвы, песка, глины и т.п. (Биосистем Эрде). Подобраны 33 штамма бактерий общей численностью 136 микроорганизмов, которые превращают ароматические и алифатические углеводороды в безвредные диоксид углерода (CO_2) и воду (H_2O).

Загрязненную нефтепродуктами почву, песок и т.п. гомогенно перемешивают с субстратами (микроорганизмами). Подготовленный таким образом материал подлежит складированию и выдержке на биоплощадке. Для защиты от ветра и размыва биоплощадку засеивают травой.

ЗапсибНИГНИ для осуществления процесса обезвреживания предлагает сухой бактериальный препарат «Пути-дойл», полученный на основе природного штамма углеводородоокисляющих бактерий *Pseudomonas putida* 36. Препарат активен только в кислородной среде и погибает в анаэробных условиях, что исключает заражение им земных недр [5].

Для очистки воды, загрязненной мазутной пленкой толщиной до 2-3 мм, применена биотехнология, включающая обработку биопрепаратом «Биоприн» с биогенными добавками, стимулирующими развитие нефтеокисляющей микрофлоры.

ры, и систему биофильтров, состоящих из синтетических волокнистых загрузок с иммобилизованной на них нефтеокисляющей биотой. Недостатком подобной технологии является необходимость высокой температуры (30-35 °С) для достижения положительного эффекта [42].

Также отечественными исследователями были запатентованы следующие составы для биологической очистки. В [46] препарат содержит глауконитсодержащее вещество, биологически-активный ил, стимулятор роста – янтарную кислоту, азотсодержащий биогенный элемент – мочевины и воду. В [47] состав для очистки нефтешлама и почвы от нефтяных загрязнений содержит в качестве нефтеокисляющих микроорганизмов активный ил из канализационных очистных сооружений нефтеперерабатывающего завода, удобрение и адсорбент. В качестве удобрения используют сухой избыточный активный ил с иловых карт, а в качестве адсорбента – опилки лиственных пород деревьев.

В [48] способ очистки заключается в том, что перед смешиванием с микроорганизмами и биостимулятором в нефтяной шлам добавляют чистую почву и древесные опилки, при этом в качестве микроорганизмов используют штамм бактерий *Bacillus* sp. ВНИИСХМ 131, а в качестве биостимулятора – белковую кормовую добавку "Биотрин".

Эксплуатационные затраты биологической ремедиации загрязненных или насыщенных углеводородами грунтов по технологии фирмы КЕБАВК в расчете на одну тонну отходов: переработка накопленного нефтешлама до чистоты 97,6% – 110 долл. При этом содержание углеводородов в очищенных грунтах не выше 1%, в очищенной воде – не выше 0,05 мг/л [49]. В среднем, стоимость биологической переработки 1 м³ загрязненного грунта составляет 40-150 долларов [50].

Биоочистка, по сравнению с другими методами утилизации, обладает следующими преимуществами: безопасность с экологической точки зрения, загрязняющие вещества деградируют до практически безвредных для окружающей среды промежуточных продуктов. Однако метод имеет следующие недостатки: высокая стоимость реагентов; необходимость в выделении больших земельных участков под полигоны для утилизации; невозможность применения метода в холодное время года; экологический ущерб, из-за наличия в отходах тяжелых металлов, потеря углеводородных компонентов отходов.

2.4 Комбинированные методы

Часто для утилизации нефтяных шламов используют комплексные технологии. Например,

до подачи отходов на центрифуги или фильтр-пресса в них вводят водорастворимые полимерные электролиты, т.е. флокулянты. В результате их действия с поверхности твердых загрязнителей десорбируются частички воды и вследствие уменьшения поверхностного натяжения последние коалесцируют [10].

ОАО «Гипротюменнефтегаз» разработана технология обработки ловушечных эмульсий. Сырье обрабатывают реагентом, нагревают в подогревателе и направляют обратно в резервуар или на повторную обработку реагентом. Обработанная таким образом эмульсия после нескольких циклов циркуляции отстаивается в резервуаре. Затем возможна обработка в электрокоалесценторе или на центрифуге [51].

Фирма «Bird» предлагает нагревать нефтешлам до 80 °С, перемешивать с деэмульгатором и полиэлектролитом в системе флокуляции твердой фазы бурового раствора. Далее на трехфазной центрифуге нефть и вода отделяются от твердой фазы.

В комплект установки фирмы «TOTAL», помимо флокулирующей системы и центрифуги, входит эффективная система очистки бурового раствора, включая вибросита, песко- и илоотделители [9].

Подобная технология обработки нефтяных отходов применена фирмой «KHD HUMBOLDT WEDAG AG». Сущность технологии заключается в том, что после декантирования и обработки деэмульгатором шлам подвергается двухступенчатой сепарации, вследствие чего извлекается нефть [52].

Согласно другому подходу, в диспергаторе смешивают нефтешлам с раствором поверхностно-активного вещества, после чего смесь подают в барботажный контактор, в который снизу поступает газобензиновый конденсат из газосепаратора. В результате совместного действия деэмульгатора и барботажного воздействия происходит разрушение эмульсий и разделение шлама на нефтяной и водный слой.

Для ускорения процесса расслоения нефтяного шлама в него закачивается пар при температуре 180-200 °С и подается реагент – деэмульгатор.

Очистка ПКГ (прудовый кислый гудрон) от серной кислоты осуществляется экстракцией водой с последующей нейтрализацией раствора серной кислоты гидроокисью кальция с образованием гипса. Нейтрализованный кислый гудрон обезвоживается и направляется на получение жидкого топлива. Часть нейтрализованного КГ перерабатывается методом управляемого крекинга в печное топливо и кокс. Печное топливо проходит стабилизацию и затем смешивается с остав-

шейся частью нейтрализованных кислых гудронов с получением мазута марки М-100. Стоимость переработки по данной технологии составляет 250 долл./т отходов [53].

В НГДУ "Туймазынефть" с 1995 г внедрена установка фирмы «Татойлгаз», основанная на технологии фирмы «Майкен» (Германия). Технология заключается в нагреве нефтешлама, обработке деэмульгаторами, разрушении эмульсии в декантаторе с предварительным отделением воды и механических примесей. Доведение до требуемого качества товарной нефти осуществляется на второй стадии – в испарителе и трехфазном сепараторе [54]. Аналогичный подход был применен для утилизации жидких нефтяных шламов на территории ООО «Промышленная экология». Проектная мощность предприятия составляет 150 000 т/г по жидкому нефтешламу [55].

Установки переработки нефтешламов серии УОГ-15 выпускаются производительностью от 1 до 40 м³/ч для жидких, твердых или смешанных типов нефтешлама, укомплектованы системой забора нефтешлама, виброситом, гидроциклоном и гравидинамическим сепаратором. Стоимость утилизации нефтяных шламов на данной установке составляет 200 долл./м³, нефтесодержащих отходов (НСО) – 150 долл./м³ [56].

2.5 Термические методы

Наиболее эффективным, хотя и не всегда экономически рентабельным, считают термический метод обезвреживания шлама. Из термических методов переработки нефтеотходов наиболее часто применяют сжигание, газификацию, пиролиз. Сжигание проводят в окислительной атмосфере, газификацию – в частично окислительной, пиролиз – без доступа воздуха. Также к этой группе можно отнести процессы, основанные на испарении водной и легкой углеводородной фазы нефтяного шлама.

Термические методы отличаются организацией аппаратного оформления, технологическим режимом и характером применяемого сырья.

2.5.1 Сжигание

При сжигании нашли применение печи различных конструкций. Для отходов, содержащих не более 20% твердых примесей, широко используются печи кипящего слоя. При сжигании нефтяных шламов, содержащих до 70% примесей, распространение получили вращающиеся печи барабанного типа [2, 9, 23].

Примером крупной установки (штат Нью-Джерси, США) по сжиганию жидких отходов является инсинератор производительностью 4 м³ отходов/ч, сжигание осуществляется при 1000-1200 °С, время пребывания в зоне горения – не

менее 2,5 с. Установка оборудована скрубберным блоком типа Вентури, охлаждающим скруббером и уловителем аэрозоля. Стоимость утилизации жидких отходов в вышеописанной установке доходит до 65 долл. США за одну т жидких отходов [57]. Строительство комплекса на базе инсинераторов серии ИН-50 «под ключ» обойдется в 17-150 млн. руб. [58].

В России для сжигания жидких отходов используют турбобарботажные установки "Вихрь" производительностью до 1 т/ч. Температура сжигания 800-1100 °С. Установка снабжена системой утилизации тепла и очистки дымовых газов от аэрозоля и тумана из жидких нефтепродуктов и смол. Стоимость сжигания – 30-50 долл. США за 1 т [59].

На заводах Германии для обезвреживания шламов применяются печи с кипящим слоем, состоящие из вертикальной печи, в которую насосом в кипящий слой, нагретый до 800 °С, подается шлам. Дымовые газы, имеющие температуру 900 °С, охлаждаются в воздухоподогревателе воздухом, идущим на горение, и с температурой 500 °С поступают в циклон [4]. Главным лимитирующим фактором на отечественных установках оказался кипящий слой, в который подавалось большое количество холодного воздуха. Слой песка быстро остывал, и процесс горения прекращался, шли реакции крекинга и коксования [5]. Для исключения засорения процесс начали осуществлять в печах, оборудованных ротационными форсунками [9].

Установки с псевдоожиженным слоем требуют в 2-3 раза более высоких капитальных вложений, чем вращающиеся печи. Поэтому в Европе они постепенно вытесняются газификационными печами.

Было также обнаружено, что пульсирующее горение в печах резко активизирует окислительные процессы и обеспечивает значительно более высокую полноту сгорания по сравнению с обычным режимом горения [60].

Для более полного сжигания нефтешламов известны конструкции циклонных печей с тангенциальным вводом сырья [4]. Продукты сгорания втягиваются в центр вихря при такой высокой температуре, что все органические компоненты полностью сгорают прежде, чем покидают камеру.

Однако основным технологическим оборудованием для сжигания нефтесодержащих осадков из очистных сооружений являются барабанные печи [5]. На заводах «Форд-Верке» барабанные печи оборудованы камерами дожигания, испарителями, электрофильтром [4]. При наличии дополнительных устройств обезвреживания (гид-

роциклоны, центрифуги) наблюдается 9-кратное увеличение производительности установок [61].

Во вращающихся печах могут поддерживаться как аэробные, так и анаэробные условия. Например, в изобретении [62] шлам после предварительного обезвоживания подают в печь и прогревают до температуры на выходе печи 380-400 °С. Выделяющиеся из шлама в результате анаэробной термической десорбции органические продукты разделяют на дисперсную фазу кека и парогазовую смесь.

В работе [63] предложено пропускать горячие газы горелки через нефтешлам во вращающемся барабане для выпаривания нефтепродуктов. Пары последних горят, поднимая температуру в барабане, а негорючие минеральные компоненты высыпаются через узел загрузки.

Стоимость установки Фактор-2М производительностью 200 кг/ч по сырью, предназначенной для сжигания различных отходов производства (отработанные фильтры; промасленная ветошь и опилки; загрязненная нефтью трава; древесина подходящих размеров; отработанные сорбенты; бумажные изделия; нефтесодержащие отходы; другие горючие материалы), составляет 826 000 руб.

К недостаткам процесса сжигания относятся потеря углеводородов нефти, содержащихся в шламе, загрязнение воздушного бассейна, высокие энергетические затраты.

2.5.2 Пиролиз. Крекинг. Коксование

Отличительной особенностью процессов термического крекинга является получение из сырья газообразной, жидкой (смолы) и твердой фазы (кокс), в отличие от процессов сжигания, в которых ценные углеводородные компоненты сырья безвозвратно теряются. Процессы данной группы также отличаются аппаратным оформлением, режимом и характером применяемого сырья.

Опубликован ряд работ, посвященных переработке твердых и полужидких отходов методом пиролиза с получением топливного газа низкой калорийности и смол [9]. Процесс низкотемпературного пиролиза обычно проводят при температуре 500-550 °С с получением горючих газов и твердого остатка. Пиролиз целесообразно использовать при утилизации твердых нефтяных шламов с малым содержанием воды (менее 3%) [32].

Существует установка пиролиза [64], состоящая из вращающейся цилиндрической полости и камеры сгорания, расположенной вокруг этой полости. Особенностью является тангенциальный ввод топлива и окисляющего агента в камеру сгорания, что приводит к образованию вихрей пламени.

Также предлагается проводить совместный крекинг нефтешламов с автошинами [65],

коксование смесей жидких и твердых продуктов органического происхождения в различных соотношениях [66], что в конечном итоге обеспечит дополнительные источники нефтепродуктов. Для переработки кислых гудронов запатентована технология тонкопленочного крекинга с одновременным получением жидкого нефтяного топлива и кокса из органических компонентов [67].

В изобретении [68] на предварительно нагретый и равномерно распределенный по объему печи твердый материал (пек) разбрызгивают жидкие отходы. Последние при постоянном вращении барабана покрывают тонким слоем частицы твердого вещества. Согласно изобретению [69], в реакторе происходит испарение углеводородов и их пиролиз без доступа воздуха, а твердые частицы служат для измельчения образующегося кокса, в котором концентрируются загрязняющие вещества.

Для переработки тяжелых нефтей и нефтяных шламов запатентована технология совместной переработки сырья с хорошо измельченным углеродистым материалом в барабанной печи при температуре 850-1000 °F в течение 30 мин с дальнейшим получением газообразных продуктов и агломератов, содержащих нефтяные остатки и первоначальный углеродистый материал [70].

С целью предотвращения коксообразования на стенках печи предлагают закреплять на внутренней поверхности барабана средства, обеспечивающие интенсивное встряхивание, например, имеющие форму цепи [71].

В установках с вращающимся барабаном также отличается способ подвода тепла: сырье подогревается либо с помощью инфракрасного радиатора, установленного внутри печи [72], либо внутренняя поверхность оснащается многочисленными нагревательными трубками [73], которые могут быть вмонтированы различным образом [74].

Мини-завод Шаха «Потрам-Нефтешламы-Легкая нефть» предназначен для переработки 50-100 т/сут тяжелых нефтешламов и природных битумных месторождений в легкую нефть. Он состоит из следующих блоков: дизель-генератор, установка низкотемпературного пиролиза, сепараторы ПЕГАС. Ориентировочная себестоимость мини-завода «Потрам-Нефтешламы-Легкая нефть» со всей разрешительной документацией на эксплуатацию на сегодняшний день составляет 10 500 000 руб. [75].

2.5.3 Сушка

К термическим методам также относится сушка твердых и пастообразных нефтяных отходов. Бесспорным преимуществом сушки является сохранение ценных органических компонентов

сырья, сопровождающееся уменьшением объема готовых продуктов в 2-3 раза, экологичность процесса. Однако процесс также характеризуется высоким потреблением топлива [76].

Наиболее типичная схема сушки нефтяных отходов состоит из следующих стадий: перемешивание отходов, выпаривание воды и легких фракций углеводородов; смешение нефтешламов с шихтой; приготовление шликера, прессование шихты; сушка брикетов; обжиг изделий [77]. Например, способ обработки нефтешламов [78] заключается в том, что отходы бурения смешиваются с нефтешламом, смесь гранулируется прессом, и гранулы обжигаются во вращающейся печи при температуре 1150 °С с получением строительных керамических гранул.

2.5.4 Обезвоживание

Обезвоживание нефтешламов заключается в выделении воды из жидких нефтяных отходов, представляющих собой водонефтяную эмульсию. Процесс может протекать как с фазовыми переходами (испарение), так и при отсутствии последних.

1) Нагрев без фазовых переходов.

Метод разделения нефтешлама основан на том, что при увеличении температуры возрастает разница плотностей фаз, что в конечном итоге приводит к осаждению капель воды на поверхности нагрева. Способ можно реализовать:

а) в теплообменниках, печах или в других нагревательных аппаратах.

Технология сепарации нефтешламов, предложенная фирмой «R&B Industrial Supply Company» (США) заключается в коалесценции частиц эмульгированной нефти и воды при контакте с жаровыми трубами. [9]. Однако данный метод характеризуется низкой степенью обезвоживания по отношению к высокоустойчивым эмульсиям с близкими значениями плотностей фаз.

б) сочетание нагрева и применения деэмульгатора (термохимическое обезвоживание).

Основные этапы и направления применения химических реагентов были проанализированы в работе [79]. Однако термомеханический метод не применим для любых водонефтяных эмульсий, поскольку его эффективность резко снижается при использовании высоковязкого сырья, характеризующегося большим количеством стабилизаторов (эмульгаторов) и близкими значениями плотностей водной и углеводородной фаз.

в) термохимическое обезвоживание с применением интенсифицирующих устройств.

Общеизвестно, что процессы коалесценции капель воды эффективнее протекают на поверхности контактного устройства, чем в объеме эмульсии. В работе [80] было изучено влияние

характера интенсифицирующего устройства на степень обезвоживания водонефтяной эмульсии и были определены оптимальные режимы работы. Недостатком предложенного решения является необходимость подбора индивидуального режима работы (время отстаивания, скорость истечения жидкости через интенсифицирующие устройства, расход деэмульгатора, температура процесса) для каждого вида сырья. Установка некорректного режима может привести к обратному явлению, т.е. образованию стойкой эмульсии. Среднегодовой экономический эффект от оснащения одного отстойника объемом 100 м³ интенсифицирующими устройствами составляет 873,6 тыс. руб.

Однако сфера применения данных методов жестко ограничена характером сырья, поскольку в случае переработки водонефтяных эмульсий с близкими значениями плотностей фаз, разделения и отстаивания не наблюдается.

2) Нагрев с фазовыми переходами.

Процесс испарения можно осуществить:

- а) в тонкой пленке;
- б) путем распыла сырья на поверхность разогретой жидкости;
- в) в условиях вакуума;
- г) при пропускании инертных или дымовых газов;
- д) при наложении вибрации;
- е) путем азеотропной ректификации;
- ж) при ламинарном истечении из емкости в емкость;
- з) выпариванием в присутствии ПАВ и подготовленной нефти и т.п.
- и) при наложении механического воздействия.

Испарение в тонкой пленке реализовано в следующих изобретениях. Известны способ и устройство для выделения из нефти воды и примесей, где обезвоживание водо-углеводородных эмульсий происходит за счет испарения, осуществляемого посредством распыления разогретой жидкости либо в виде мелких капель, либо тонким слоем над поверхностью [81, 82]. Сухую (перегретую) жидкость используют как поверхность испарения и теплоноситель, а также поддерживается однородная температура поверхности испарения, а не объема.

Для снижения вязкости сырья в исходную водонефтяную эмульсию добавляют растворитель. Затем осуществляют распыл сырья через форсунку над разогретой поверхностью, и происходит испарение водной фазы и легких углеводородов [83].

Недостатками этого решения являются необходимость применения специализированного

оборудования и растворителя, что приводит к повышению эксплуатационных затрат; отсутствие механического воздействия и турбулизации объема кипящей жидкости, которые позволяют стабилизировать процесс кипения в объеме и исключают возможность вскипания и переброса жидкости. Также применение распыла и форсунок не позволяет обезвоживать эмульсии с повышенным содержанием механических примесей.

Для решения проблемы турбулизации пленки прибегают к использованию вакуума. Известен способ обезвоживания мазута [84], где испарение воды происходит в вакууме, который делает возможным процесс обезвоживания эмульсий при испарении.

Рассмотрен способ очистки отработанных масел от воды и низкокипящих фракций и устройство для его осуществления [85, 86] путем их испарения из подогреваемой тонкой пленки водомасляной эмульсии, пленку турбулизируют на поверхности нагрева в вакууме.

Средняя себестоимость осушки в вакууме на установке БРНШ (блок разделения нефтешламов) 1 т мазута типа М-100 с влажности 20% до 1% составляет около 550 руб. Осушка смазочно-охлаждающих жидкостей обходится примерно в 2 раза дороже. Длительность такого процесса – в среднем 1 сут. Стоимость такого блока составляет 2 500 000 руб. [87].

Однако для реализации подобной технологии необходимо применение дополнительного оборудования (вакуумного насоса), что сопровождается дополнительными эксплуатационными затратами.

В основе технологии фирмы «DORINER» лежит процесс термической обработки шлама на ленточном фильтре. Испарившиеся вода и углеводороды конденсируются и удаляются, а осушенный шлам удаляется с установки [9].

Согласно другому изобретению [88] процесс очистки нефтяного шлама или остатка заключается в нагреве сырья до 360-538 °С в условиях вакуума и барботажа пара или инертного газа с последующей конденсацией летучих продуктов с получением масла или топлива.

Для облегчения испарения воды и углеводородов в нескольких изобретениях предлагается пропускать через сырье дымовые газы.

Запатентована технология утилизации водонефтяных эмульсий [89, 90], согласно которой смолу обрабатывают поверхностно-активным веществом и при температуре 90-150 °С барботируют через нее воздух, азот либо дымовые газы, при этом происходит испарение воды и легких углеводородов с их последующей конденсацией и разделением.

Разработана технология термofизического обезвоживания нефтяного шлама в противоточном тонкопленочном испарителе. Шлам, проходя через межтрубное пространство испарителя снизу вверх, подогревается до температуры 80-100 °С за счет тепла дымовых газов, поступающих с температурой 350-400 °С в трубное пространство. Затем нефтешлам в виде пленки стекает по трубному пространству, где и происходит испарение воды и легких углеводородных фракций при непосредственном контакте с дымовыми газами [91]. Себестоимость подготовки 1 т готовой продукции 1939 руб.

Испарение в тонкой пленке также рассмотрено в работе [92]. Предложенная технология сводится к распылу эмульсионного нефтешлама в поток горячих дымовых газов, что и приводит к выпариванию водной фазы.

Контактирование сырья с дымовыми газами можно реализовать в барабанных печах. Процесс ведут при температуре 300-400 °С во вращающемся трубчатом смесителе путем смешения частично обезвоженного "холодного" нефтешлама с щебнем (гравием), предварительно нагретым во вращающейся барабанной печи, в массовом соотношении 1:2 или 1:3, а для поддержания температуры термообработки во вращающемся смесителе в заданных пределах в него на вход подают дымовые газы с печей нагрева щебня [93].

Известен способ интенсификации обезвоживания битумных, смоляных и других материалов путем их нагрева [94], где испарение водной фазы происходит при атмосферном давлении. В известном изобретении решается проблема борьбы с пенообразованием кипящей жидкости путем коалесценции пузырьков пара при наложении высокочастотной вибрации.

При разделении устойчивых эмульсий также применяют метод азеотропной ректификации. Известен способ обезвоживания и очистки водных эмульсий нефтепродуктов [95], где обезвоживание эмульсии производится непосредственным испарением водной фазы эмульсий в присутствии инертного газа и азеотропообразующего растворителя.

Проведено моделирование азеотропной ректификации нефтешлама с различным содержанием воды [96]. Разработана комплексная технология переработки, включающая следующие стадии: гомогенизация нефтешлама, разбавление его растворителем, очистка смеси от твердых примесей на центрифуге, обезвоживание нефтешлама отгоном азеотропа «вода-растворитель», разделение растворителя и воды с возвратом растворителя, ректификация или термополиконденсация обезвоженного нефтешлама.

Недостатком таких методов является использование циркулирующего растворителя, что сопровождается дополнительными материальными затратами, а также возможность нестабильного протекания процесса.

В некоторых изобретениях реализуется непосредственное испарение в емкостях или резервуарах. Однако в рамках таких установок есть риск вскипания и переброса эмульсии. Например, существует установка по переработке нефтешлама [97], где обезвоживание нефтешлама производится непосредственным выпариванием воды при ламинарном истечении его из емкости в емкость, расположенные каскадно.

Устройство обезвоживания мазутного шлама состоит из резервуара и холодильника, соединенных между собой трубопроводом, отличается тем, что в придонной части резервуара установлены нагреватели в плоскости, параллельной поверхности заполняющей его жидкости [98].

Для утилизации нефтешламов испарением также используется метод предварительного смешения последних с подготовленной нефтью и дальнейшего выпаривания. Известен способ подготовки нефти к переработке [99], где обезвоживание эмульсии производится непосредственным выпариванием водной фазы эмульсий в присутствии деэмульгатора и частично обезвоженной промысловой нефти.

Основными преимуществами термического способа утилизации жидких и твердых нефтяных отходов являются: сокращение количества нефтяных отходов для захоронения, меньшие объемы золы; экономическая выгода; возможность получения пористого гранулированного материала, который в дальнейшем можно использовать в строительных материалах или дорожном покрытии; высокая эффективность обезвреживания; рекуперация тепла.

Общими и существенными недостатками этих методов являются большое количество вредных выбросов, а также необходимость захоронения образующейся золы, сравнительно высокие энергетические и материальные затраты.

Анализ литературных данных позволяет сделать вывод, что использование термических методов для обезвреживания шлама может быть осложнено высокой обводненностью нефтяного шлама; высоким содержанием в шламах механических примесей (до 65%); сложностью извлечения шламов из шламонакопителей и транспортировкой к шламосжигающей установке; сложностью осуществления качественного распыла в топке шламосжигательной установки, обусловленная непостоянством его механико-физико-

химического состава, высокой вязкостью, близкими значениями плотностей фаз [8].

Рассмотренные выше проблемы, возникающие при утилизации жидких нефтешламов, исключаются при наложении механического воздействия на кипящую жидкость [100], что приводит к турбулизации всего объема жидкости и предотвращению вспенивания и переброса эмульсии.

Цикл обезвоживания нефтешлама на данной установке состоял из нескольких стадий: 1 – загрузка водонефтяной эмульсии в аппарат с мешалкой; 2 – отпаривание водной и легкой углеводородной фаз в условиях перемешивания; 3 – разделение водного и углеводородного дистиллята; 4 – выгрузка обезвоженного продукта из аппарата. Необходимо отметить, что в представленных образцах нефтяных отходов после проведения обезвоживания термомеханическим методом были обнаружены лишь следовые количества воды.

Достоинства данного процесса: доступность и простота применяемого оборудования, стабильность протекания процесса (без возможных перебросов нефтешлама в процессе кипения жидкости), низкая металлоемкость, компактность оборудования, низкие капитальные и эксплуатационные затраты, организация процесса с различной степенью автоматизации (ручное или автоматическое регулирование), возможность круглогодичной эксплуатации установки, широкий спектр утилизируемого сырья. Себестоимость полученного продукта составляет 1000 руб/т.

ЛИТЕРАТУРА

1. Электронный ресурс: http://www.mirrico.ru/about/presentations/vebinar_rvs_2014.pdf
2. **Рахманкулов Д.Л., Шавшукова С.Ю., Вихарева И.Н.** // История науки и техники. 2008. № 9. С.47-53;
Rakhmankulov D.L., Shavshukova S.Yu., Vikhareva I.N. // Istoriya nauki i tekhniki. 2008. N 9. P. 47-53 (in Russian).
3. **Магид А.Б., Купцов А.В., Расветалов В.А.** // Мир нефтепродуктов. 2003. № 4. С.24-26;
Magid A.B., Kuptsov A.V., Rasvetalov V.A. // World of oil products. 2003. N 4. P. 47-53.
4. **Немченко А.Г., Гапуткина К.А., Блехер Я.С.** Обезвреживание и переработка нефтяных шламов. М.: ЦНИИ-ТЭнефтехим. 1974. 73 с.;
Nemchenko A.G., Gaputkina K.A., Blekher Ya.S. Neutralization and processing of oil-slime. M.: TsNIITeneftexhim. 1974. 73 p. (in Russian).
5. **Пальгунов П.П.** Утилизация промышленных отходов. М.: Стройиздат. 1990. 352с.;
Palgunov P.P. Utilization of industrial wastes. M.: Stroyizdat. 1990. 352 p. (in Russian).
6. **Журавлев В.М., Чернявская Е.Н., Кулагина Т.А., Клименков С.И., Писарева Е.Н.** Современные возможности обеспечения экологической безопасности при обращении с промышленными отходами. / Тез докл. Междунар. науч.-технич. конгресс «Энергетика в глобальном мире». Красноярск. 2010. С. 279-282;

- Zhuravlev V.M., Chernyavskaya E.N., Kulagina T.A., Klimenkov S.I., Pisareva E.N.** Present-day possibilities of securing environmental safety within usage of industrial wastes. / Thesis of papers of International scientific-technical congress "Energy in global world". Krasnoyarsk. 2010. P. 279-282 (in Russian).
7. **Юрченко А.Е.** Вторичные материальные ресурсы нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности (образование и использование). М.: Экономика. 1984. 143 с.;
Yurchenko A.E. Secondary material resources of oil refining and oil chemical industries (formation and application). M.: Ekonomika. 1984. 143 p. (in Russian).
8. **Пеганов В.Н., Курочкин А.К.** Новый подход к изучению состава нефтешламов и разработка технологии их переработки. / Тез. докл. 2 Международного конгресса по управлению отходами ВэйстТэк – 2001. М.: СИБИКО Инт. 2001. С.264-265;
Peganov V.N., Kurochkin A.K. New approach to study of oil-slimes composition and development of utilization technology. / Thesis of papers of 2 International congress on waste management WastTek -2001. M.: SIBIKO Int. 2001. P. 264-265 (in Russian).
9. **Мазлова Е.А., Мешеряков С.В.** Проблемы утилизации нефтешламов и способы их переработки. М.: Ноосфера. 2001. 56 с.;
Mazlova E.A., Meshcheryakov S.V. Oil-slimes utilization problems and methods of its processing. M.: Noosfera. 2001. 56 p. (in Russian).
10. **Миниغازимов Н.С., Расветалов В.А., Зайнуллин Х.Н.** Утилизация и обезвреживание нефтесодержащих отходов. Уфа: Экология. 1999. 299 с.;
Minnigazimov N.S., Rasvetalov V.A., Zaiynullin Kh.N. Utilization and neutralization of oil-containing slimes. Ufa: Ekologiya. 1999. 299 p. (in Russian).
11. Электронный ресурс: <http://www.himi.oglib.ru/bgl/819.html>
12. **Красногорская Н.Н., Магид А.Б., Трифонова Н.А.** // Нефтегазовое дело. 2004. Т. 2. С. 217-222;
Krasnogorskaya N.N., Magid A.B., Trifonova N.A. // Neftyanoe delo. 2004. V. 2. P. 217-222 (in Russian).
13. **Фердман В.М.** Комплексная технология утилизации промысловых нефтешламов. Автореф. дис. ... к.т.н. Уфа: Уфимск. гос. нефтяной техн. ун-т. 2002. 24 с.;
Ferdman V.M. Complex utilization technology of oil-field sludges. Extended abstract of candidate dissertation for technical sciences. Ufa. USOTU. 2002. 24 p. (in Russian).
14. **Хасанов И.Ю.** Патент РФ № 2296608. 2007;
Khasanov I.Yu. RF Patent N 2296608. 2007 (in Russian).
15. **Некрасов-Зотов С.Н.** Патент РФ № 2354680. 2007;
Nekrasov-Zotov S.N. RF Patent N 2354680. 2007 (in Russian).
16. Электронный ресурс: <http://www.avantage.energoportal.ru/gds-5-gravitacionno-dinamicheskij-separator-gds-5-517044.html>
17. Электронный ресурс: <http://rostender.info/region/primorskiy-kraj/ussurijsk/12595684>
18. Электронный ресурс: http://downloads.german-pavilion.com/downloads/pdf/exhibitor_20241.pdf
19. **Губайдуллин Ф.Р.** Патент РФ № 221747. 2003;
Gubaiyullin F.R. RF Patent N 221747. 2003 (in Russian).
20. Электронный ресурс: <http://ingecros.ru/images/stories/pdf/prezentatsiia-nefteshlamy.pdf>
21. Электронный ресурс: <http://www.pererabotka-nefteshlamov.ru/wp-content/uploads/2014/09/ТЕНО-pererabotka-nefteshlamov.pdf>
22. **Bielfeldt Friedrich B.** Application for an invention DE N 19710711. 1998.
23. **Абросимов А.А.** Экология переработки углеводородных систем. М.: Химия. 2002. 608 с.;
Abrosimov A.A. Ecology of refining of hydrocarbon systems. M.: Khimiya. 2002. 608 p. (in Russian).
24. CHMIEL HORST DE Patent N 10022104. 2000.
25. **Masaaki S.** JP Patent N 2011084676. 2011.
26. Электронный ресурс: http://www.ecoindustry.ru/i/ent/639/presentation_14265172968064.pdf
27. **Десяткин А.А., Бикчентаева А.Г., Ахметов А.Ф.** // Миров. сооб-во: пробл. и пути решения. 2003. № 14. С. 151-154;
Desyatkin A.A., Bikchentaeva A.G., Akhmetov A.F. // Mirov. soob-vo: probl. i puti resheniya. 2003. N 14. P. 151-154 (in Russian).
28. Электронный ресурс: http://www.t-park.ru/katalog/arh/2008/info/project_details.asp-type_offer=ПРОЕКТ&offer_id=397.htm
29. **Хуснутдинов И.Ш., Заббаров Р.Р., Копылов А.Ю., Гаврилов В.И.** // Изв. вузов. Химия и хим. технол. 2009. Т. 52. Вып. 3. С. 69-73;
Khusnutdinov I.Sh., Zabbarov R.R., Kopylov A.Yu., Gavrilov V.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 3. P. 69-73 (in Russian).
30. Электронный ресурс: <http://www.nge.ru/articles/st40.htm>
31. **Хуснутдинов И.Ш., Козин В.Г., Копылов А.Ю.** Патент РФ № 2163622. 2001;
Khusnutdinov I.Sh., Kozin V.G., Kopylov A.Yu. RF Patent N 2163622. 2001 (in Russian).
32. **Хайдаров Ф.Р., Хисаев Р.Н., Шайдаков В.В., Каштанова Л.Е.** Нефтешламы. Методы переработки и утилизации. Уфа: Монография. 2003. 74 с.;
Khaiydarov F.R., Khisaev R.N., Shaiydakov V.V., Kashtanova L.E. Oil-slimes. Refining and utilization methods. Ufa: Monograph. 2003. 74 p. (in Russian).
33. **Воробьев Н.Г., Аюпов Т.А., Даутов О.Ш., Петров А.В.** Патент РФ № 2333418. 2007;
Vorobyev N.G., Ayupov T.A., Dautov O.Sh., Petrov A.V. RF Patent N 2333418. 2007 (in Russian).
34. **Морозов Г.А., Анфиногентов В.И., Морозов О.Г., Румянцев Д.С.** // Физика волновых процессов и радиотехнические системы. 2007. Т. 10. № 3. С.125-129;
Morozov G.A., Anfinogentov V.I., Morozov O.G., Rumyantsev D.S. // Fizika volnovykh protsesov i radiotekhnicheskie sistemy. 2007. V. 10. N 3. P. 125-129 (in Russian).
35. **Маслов В.В.** Заявка на изобретение РФ № 93051861. 1993;
Maslov V.V. Application for an invention RF N 93051861. 1993 (in Russian).
36. **Сазонов А.А.** Патент РФ № 2276658. 2004;
Sazonov A.A. RF Patent N 2276658. 2004 (in Russian).
37. Электронный ресурс: rpn.gov.ru/sites/.../agt_ecology_presentation_for_scientific_council.ppt
38. **Смолянов В.М.** // Нефтеперераб. и нефтехимия. 2002. № 8. С.29-32;
Smolyanov V.M. // Neftepererab. i neftekhimiya. 2002. N 8. P. 29-32 (in Russian).
39. **Журавлев А.П.** // Хим. техн. 2005. № 11. С. 24-25;
Juravlev A.P. // Khim.tekhn. 2005. N 11. P. 24-25 (in Russian).
40. Электронный ресурс: <http://www.nefteshlamy.ru/stat.php?id=42>
41. **Халилов В. Ш.** Патент РФ № 2274502. 2006;
Khalilov V.Sh. RF Patent N 2274502. 2006 (in Russian).
42. **Ягафарова Г.Г.** Экологическая биотехнология в нефтегазодобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности. Уфа: Изд-во УГНТУ. 2001. 214 с.;

- Yagafarova G.G.** Ecological biotechnology in gas and oil producing and oil-refining industries. Ufa: Izd-vo UGNTU. 2001. 214 p. (in Russian).
43. **Бурлака В.А.** Патент РФ № 237608. 2008;
Burlaka V.A. RF Patent N 237608. 2008 (in Russian).
 44. **Бережной С.Б., Барко В.И.** // Безопасность жизнедеятельности. 2003. № 9. С. 48-50;
Berezhnoiy S.B., Barko V.I. // Bezopasnost zhiznedeyatel'nosti. 2003. N 9. P. 48-50 (in Russian).
 45. **Милькина Р.И.** Патент РФ № 2300430. 2007;
Milkina R.I. RF Patent N 2300430. 2007 (in Russian).
 46. **Ярцев С.В.** Патент РФ № 2367530. 2009;
Yartsev S.V. RF Patent N 2367530. 2009 (in Russian).
 47. **Ягафарова Г.Г.** Патент РФ № 2351410. 2009;
Yagafarova G.G. RF Patent N 2351410. 2009 (in Russian).
 48. **Габбасова И.М.** Патент РФ № 2198747. 2003;
Gabbasova I.M. RF Patent N 2198747. 2003 (in Russian).
 49. Электронный ресурс: http://neft-gaz-novacii.ru/NGN_10_Mhitarov.pdf
 50. Электронный ресурс: <http://www.scribu.com/7/19/93869698817.php>
 51. **Сахабутдинов Р.З., Хамидуллин Р.Ф.** Формирование и разрушение устойчивых водо-нефтяных эмульсий в промежуточных слоях. Казань: Изд-во Казан. гос. техн. ун-та. 2009. 60 с.;
Sakhabutdinov R.Z., Khamidullin R.F. Formation and breaking of stable water-oil emulsions of middle layers. Kazan: Izd-vo Kaza.gos.technol.un-ta. 2009. 60 p. (in Russian).
 52. **Тронов В.П.** Обезвоживание и обессоливание нефтей. М.: Недра. 1974. 251 с.;
Tronov V.P. Dehydration and desalination of oil. M.: Nedra. 1974. 251 p. (in Russian).
 53. Электронный ресурс: <http://professional.ru/Soobschestva/neftetreydery/pererabotka-kislyh-gudronov-i-nefte-shlama-v/>
 54. **Ягафарова Г.Г., Барахнина В.Б.** // Нефтегазовое дело. 2006. № 6. С. 1-17;
Yagafarova G.G., Barakhnina V.B. // Neftegazovoe delo. 2006. N 6. P.1-17 (in Russian).
 55. Электронный ресурс: http://www.tatooilgas.ru/index.php?page=content&DocID=145&__CM3__CM3=rkjt5hb23i14jlg8thv1qf9a4
 56. Электронный ресурс: <http://finres.ru/Schlamopererabotka.pdf>
 57. Электронный ресурс: <http://dv.sartpp.ru/news.php?ID=284?>
 58. Электронный ресурс: <http://turmalin.ru/pdf/folders/nefte-shlami.pdf>
 59. Электронный ресурс: <http://dv.sartpp.ru/news.php?ID=284?>
 60. **Сафронова М.С.** Сравнительный анализ методов переработки и утилизации нефтешламов нефтедобывающих и нефтеперерабатывающих предприятий. / Матер. докл. 2 Молодеж. Междунар. науч. конф. «Тинчуринские чтения». Т. 2. Казань: КГЭУ. 2007. С. 82;
Safronova M.S. Comparative analysis of utilization and processing methods of oil-slimes of oil-producing and oil-refining industries. / Thesis of papers of II Youth international scientific conference "Tinchurinskie chteniya". V. 2. Kazan: KGEU. 2007. P. 82 (in Russian).
 61. **Нагорнов С.А., Романцова С.В., Остриков В.В.** // Хим. и нефтегаз. машиностроение. 2002. № 1. С. 31-32;
Nagornov S.A., Romantsova S.V., Ostrikov V.V. // Khimicheskoe i neftegazovoe mashinostroenie. 2002. N 1. P. 31-32 (in Russian).
 62. **Аверьянов В.Ю.** Патент РФ № 2348472. 2009;
Averyanov V.Yu. RF Patent N 2348472. 2009 (in Russian).
 63. **Андреев А.А.** Патент РФ № 2341547. 2008;
Andreev A.A. RF Patent N 2341547. 2008 (in Russian).
 64. **Martin G.** US Patent N 5657705. 1995.
 65. **Пальгунов Е.К., Шапкин Н.П.** // Хим. технол. 2009. № 1. С. 48-52;
Palgunov E.K., Shapkin N.P. // Khim.tekhnol. 2009. N 1. P. 48-52 (in Russian).
 66. **Пауков А.Н.** Разработка технологии переработки нефтешламов, промышленных и бытовых отходов в нефтепродукты. Автореф. дис. ... к.т.н. Тюмень: Тюм. гос. нефтегаз. ун-т. 2003. 20 с.;
Paikov A.N. Development of technology of oil-slimes processing, industrial and household wastes to oil products. Extended abstract of candidate dissertation for technical sciences. Tyumen: Tyum.gos.neftegaz.un-t. 2003. 20 p. (in Russian).
 67. **Дворянинов Н.А., Зурин А.Д., Каратаев Е.Н., Занозина В.Ф.** // Рециклинг отходов. 2007. № 4. С. 12-15;
Dvoryaninov N.A., Zurin A.D., Karataev E.N., Zanozina V.F. // Retsikling otkhodov. 2007. N 4. P. 12-15 (in Russian).
 68. Pittsburgh Coal Carbonization. Patent GB № 634150. 1945.
 69. **Taciuk W.** US Patent N 6203765. 1997.
 70. **Lyndon D. Boyer.** US Patent N 4473464. 1980.
 71. **Noriyuki Yamazaki.** Application for an invention US N 2007/0131150. 2007.
 72. **Danieli Corus.** EP Patent N 2110631A1. 2008.
 73. **May K.** US Patent N 5746590. 1996.
 74. **May K.** US Patent N 5688117. 1996.
 75. Электронный ресурс: <http://www.potram.ru/index.php?page=45>
 76. **Касаткин А.Г.** Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: ООО ИД «Альянс». 2008. 753 с.;
Kasatkin A.G. Main processes and equipment of chemical technology. M.: ООО ID "Alyans". 2008. 753 p. (in Russian).
 77. **Владимиров В.С., Корсун Д.С., Карпукхин И.А., Мойзис С.Е.** // Экол. пр-ва. 2007. № 2. С. 1-2;
Vladimirov V.S., Korsun D.S., Karpukhin I.A., Moizyis S.E. // Ecologiya proizvodstva. 2007. N 2. P. 1-2 (in Russian).
 78. **Медведев В.Н.** Патент РФ № 2405752. 2010;
Medvedev V.N. RF Patent N 2405752. 2010 (in Russian).
 79. **Ситдикова С.Р.** Применение химических реагентов для совершенствования процессов подготовки нефти. Автореф. дис. ... к.т.н. Уфа: УГНИТУ. 2003. 23 с.;
Sitdikova S.R. Use of chemical reagents for improvement of oil treating processes. Extended abstract of candidate dissertation for technical sciences. Ufa. UGNITU. 2003. 23 p. (in Russian).
 80. **Судыкин С.В.** Совершенствование технологий обезвоживания тяжелых нефтей пермской системы Республики Татарстан. Автореф. дис. ... к.т.н. Бугульма: Татарск. науч.-иссл. и проектн. ин-т нефти. 2011. 24 с.;
Sudykin S.V. Improvement of dehydration technologies of heavy crude of Permian system of Tatarstan Republic. Extended abstract of candidate dissertation for technical sciences. Bugulma. TSIHO 2011. 24 p. (in Russian).
 81. **Ronald T. Clare, Wayne J. N.** US Patent N 4789461. 1988.
 82. **Shaw F., Kresnyak S.** CA Patent N 2313492. 2000.
 83. **Ronald T. Clare, Wayne J. N.** CA Patent N 1257215. 1989.
 84. **Назарьян Г.Н., Новахатский И.А., Рабинович А.Б.** А.С. СССР 114495. 1958;
Nazaryan G.N., Novakhatskiy I.A., Rabinovich A.B. Certificate of authorship of USSR 114495. 1958 (in Russian).
 85. **Plevnik Janez.** DE Patent N 3935260. 1991.
 86. **Knott H., Wetzel S.** DE Patent N 3432210. 1985.
 87. Электронный ресурс: http://nefteshlami.ru/category_detail.php?id=84
 88. **Santos Benjamin.** US Patent N 5922189. 1999.
 89. **Шарифуллин В.Н.** Патент РФ № 2196800. 2003;
Sharifullin V.N. RF Patent N 2196800. 2003 (in Russian).

90. **Krupp AG Huettnerwerke.** GB Patent N1447656. 1973.
91. **Куцуев К.А.** Технология переработки эмульсионного нефтешлама. Автореф. дис. ... к.т.н. Уфа. 2003. 24 с.;
Kutsuev K.A. Utilization technology of emulsive sludge. Dissertation abstract for candidate degree on tech.. sciences. Ufa. 2003. 24 p. (in Russian).
92. US Patent N 1406667. 1972.
93. **Позднышев Г. Н.** Патент РФ № 2156750. 2000;
Pozdnyshev G.N. RF Patent N 2156750. 2000 (in Russian).
94. **Портнягин В.Д., Денисов В.Н., Прохоров А.Н., Курденков В.Ф.** А.с. СССР 153991. 1963;
Portnyagin V.D., Denisov V.N., Prokhorov A.N., Kurdenkov V.F. Certificate of authorship of USSR. 153991. 1963 (in Russian).
95. **Ахмеров И.З., Хайбуллин А.А., Гимаев Р.Н.** А.С. СССР 566867. 1977;
Akhmerov I.Z., Khaiybullin A.A., Gimaev R.N. Certificate of authorship of USSR. 566867. 1977 (in Russian).
96. **Хайрутдинов И.Р., Сажина Т.И., Мустафина С.А., Биктимирова Т.Г., Гильманова Р.С.** К вопросу глубокой переработки нефтяных шламов. / Сб. науч. тр. Ин-т пробл. нефтехимперераб. АН Респ. Башкортостан (РБ). 2001. №3. С.81;
Khairutdinov I.R., Sazhina T.I., Mustafina S.A., Biktimirova T.G., Gilmanova R.S. The problem of advanced processing of oil slimes. / Collection of papers. In-t probl. neftekhimpererab. AN Rep. Bashkortostan (RB). 2001. N 3. P. 81 (in Russian).
97. **Быстрых Д.А., Каменских М.А., Быстрых А.Б., Васильев Е.Н.** Патент РФ № 37713. 2004;
Bystrykh D.A., Kamenskikh M.A., Bystrykh A.B., Vasilyev E.N. RF Patent N 37713. 2004 (in Russian).
98. **Кузьминов В.М.** Патент РФ № 2122564. 1998;
Kuzminov V.M. RF Patent N 2122564. 1998 (in Russian).
99. **Гиниятуллин И. И., Калинина Н. А., Покатилов Н.И.** А.с. СССР 1817782. 1993;
Giniyatullin I.I., Kalinina N.A., Pokatilov N.I. Certificate of authorship of USSR 1817782. 1993 (in Russian).
100. **Хуснутдинов И.Ш., Заббаров Р.Р., Копылов А.Ю., Ханова А.Г.** Патент РФ № 2417245. 2011;
Khusnutdinov I.Sh., Zabbarov R.R., Kopylov A.Yu., Khanova A.G. RF Patent N 2417245. 2011 (in Russian).