

УДК 502.52

Чан Тхи Лонг Ан<sup>1</sup>, Мещеряков С.В.<sup>1</sup>, Сидоренко Д.О.<sup>1</sup>,  
Нго Тхю Фьюнг<sup>2</sup> (1 — РГУ нефти и газа (НИУ) им.  
И.М. Губкина, 2 — Центр исследования и развития  
переработки нефти Петровьетнам (PVPPro) —  
Вьетнамский институт нефти и газа, СРВ)

**ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО РЕЖИМА  
ПРОЦЕССА ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ НЕФТЕШЛАМА  
НПЗ «ЗУНГ КУАТ»**

*Рассмотрена технология обезвреживания нефтяного шлама, образующегося на НПЗ «Зунг Куат», основанная на методе реагентного капсулирования и использования образовавшихся продуктов обезвреживания в дорожном строительстве. Проведен экспериментальный анализ характеристик нефтесодержащих отходов на НПЗ «Зунг Куат», предложена отверждающая композиция, разработана и оптимизирована технология и рецептура приготовления асфальтобетона с использованием продукта утилизации нефтешлама, а также критерии оценки полученного продукта. **Ключевые слова:** нефтешлам, реагентное капсулирование, химическое капсулирование, переработка отходов, обезвреживание, асфальтобетон, минеральный порошок.*

Chan Thi Long An<sup>1</sup>, Meshcheryakov S.V.<sup>1</sup>, Sidorenko D.O.<sup>1</sup>,  
Ngo Thy Fyung<sup>2</sup> (1 — Gubkin Russian State University of  
oil and gas, 2 — The Petrovietnam Research and Development  
Center for Petroleum Processing (PVPPro) — Vietnam Petroleum  
Institute, Vietnam)

**OPTIMIZATION OF TECHNOLOGICAL MODE FOR  
NEUTRALIZATION OILY SLUDGE IN THE DUNG QUAT  
REFINERY**

*The article includes technology for the treatment of petroleum oily sludge, produced in the «Dung Quat» refinery. The technology is mainly based on the encapsulation by chemical reagents. The product of oily sludge treatment is used in road construction. The oily sludge characteristics are analyzed, the curable composition is developed, the optimized technology and recipe to make asphalt concrete using the product from oily sludge treatment, as well as criteria for evaluating the product are found. **Keywords:** petroleum oily sludge, reagent encapsulation, chemical encapsulation, recycling, disposal, asphalt concrete, mineral powder, filler.*

Нефтеперерабатывающий завод (НПЗ) «Зунг Куат» Республики Вьетнам был введен в эксплуатацию в 2009 г. Мощность производства — 6,5 млн. т/год. С 2010 по 2015 гг. количество образовавшегося шлама составляло соответственно 101; 799; 209; 686; 683; 124 т/год. Причина различия количеств образовавшегося нефтешлама (НШ) заключается в том, что его объем зависит

от рабочего состояния других блоков НПЗ, от очистки резервуаров, танкеров, трубопроводов.

НШ — устойчивые трехфазные системы, содержащие воду, углеводороды и механические примеси. Они являются опасными загрязнителями природной среды; с другой стороны, это ценное вторичное сырье, которое может быть использовано в различных отраслях промышленности [3].

В данный момент переработку НШ рассматривают только с точки зрения получения прибыли от данного производства, т.е. затраты на производство не должны превышать затраты на размещение НШ в природной среде. В противном случае процент переработки будет низким [7].

ОАО «Лилама ЕМЕ» — вьетнамское предприятие по предоставлению услуг сбора, транспортировки, переработки и рециркуляции промышленных и опасных отходов. ОАО «Лилама ЕМЕ», получившее подряд на утилизацию НШ НПЗ «Зунг Куат» с 2010 г., до сих пор не смогло даже остановить его накопление. Причиной является использование малоэффективных технологий — отжим с последующим захоронением остатка на полигоне или его сжигание. Эти методы не требуют больших капитальных затрат, но являются экологически опасными из-за образования токсичных продуктов сгорания, а также процессов испарения и просачивания в почву [5].

В данной работе нами изучены состав и свойства НШ, по анализу результатов был предложен метод капсулирования. Продукты капсулирования НШ были использованы в качестве вторичного сырья при дорожном строительстве в условиях жаркого климата Республики Вьетнам.

**Экспериментальная часть**

Для проведения экспериментов в качестве образца отхода был выбран НШ декантера станции очистки сточных вод НПЗ «Зунг Куат». НШ имеет пастообразную консистенцию, черный цвет, запах углеводородов. Определение фазового состава показало, что в нем содержится 12,56 % масс. углеводородов, 21,12 % масс. механических примесей и 66,32 % масс. воды.

Для выявления класса экологической опасности НШ был использован расчетный метод в соответствии с Критериями отнесения отходов к I–V классам опасности по степени негативного воздействия на окружающую среду, утвержденными приказом МПР России № 536 от 04.12.2014 г. [4]. Для этого был проведен химический анализ и рассчитан показатель степени опасности К (табл. 1). Показатель степени опасности отхода К, значения которого по классам опасности отхода приведены в приложении № 1 к Критериям [4], определяется по сумме степеней опасности веществ, составляющих отход для окружающей среды (K<sub>i</sub>):

$$K = K_1 + K_2 + \dots + K_m,$$

$K = 93,85$ ;  $10 < K < 100$ ; определен класс опасности отхода — IV.

Расчет указывает на то, что НШ относится к IV классу опасности, является умеренно опасным, и поэтому его нужно утилизировать.

Рассматривая возможные способы утилизации и обезвреживания НШ, мы выбрали одно из самых перспективных направлений — реагентное капсулирование. Данный способ предполагает

перевод вязкотекучих НШ в связанное и более безопасное порошкообразное состояние и заключается в применении реагента — оксида кальция, характеристики которого представлены в табл. 2.

В работе [8] М.С. Шпинькова предложила схему обезвреживания НШ методом реагентного капсулиро-

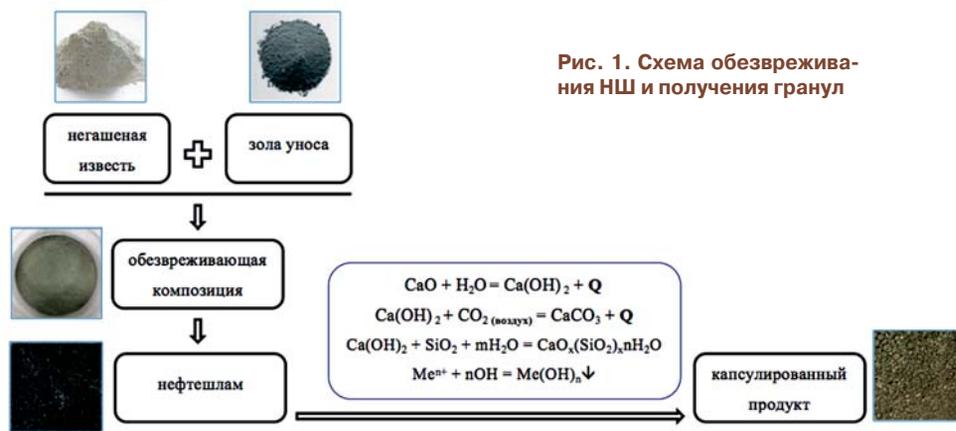


Рис. 1. Схема обезвреживания НШ и получения гранул

Таблица 1  
Результаты расчета показателя степени опасности отхода (K) для окружающей природной среды

Наименование компонента	$C_i^*$ , мг/кг	$W_i^*$ , мг/кг	$K_i^*$ , мг/кг
Нефтепродукты	125 600,00	1 668,10	75,30
Mn	214,40	599,48	0,36
Zn	1 850,64	517,95	3,57
Вода	663 200,00	1 000 000,00	0,66
Мехпримеси	211 200,00	1 000 000,00	0,21
Ni	78,99	128,80	0,61
Fe	27 138,94	2 511,89	10,80
Pb	45,14	33,10	1,36
K	338,53	1 000,00	0,34
Cu	225,69	358,90	0,63
Показатель степени опасности отхода K			93,85

\* $C_i$  — концентрация i-го компонента в отходе,  $W_i$  — коэффициент степени опасности i-го компонента опасного отхода, представлен в приложении № 4 к Критериям [4],  $K_i$  — показатель степени опасности i-го компонента опасного отхода

Таблица 2  
Техническая характеристика воздушной негашеной кальциевой извести «Bitracorp»

Наименование показателя	Значение
Активный CaO, % масс., не менее	80
Активный MgO, % масс., не более	5
Максимальный размер кусков дробленой извести, мкм, не более	110
CO <sub>2</sub> , % масс., не более	3
Не погасившиеся зерна, % масс., не более	20
Температура гашения, °C	90
Время гашения, мин	3–15

вания (рис. 1). В этой же схеме нами добавлены проходящие реакции и взаимодействия между НШ и обезвреживающей композицией.

Метод реагентного капсулирования НШ с применением негашеной извести имеет два недостатка. Во-первых, при смешивании НШ с гидрофильной негашеной известью не произойдет гомогенное диспергирование органической составляющей, поэтому негашеную известь необходимо обработать гидрофобизатором [8]. В качестве такого гидрофобизатора возможно применение золы уноса, которая образуется в результате сжигания твердого топлива на ТЭС «Фа Лай». Она представляет собой тонкодисперсный материал из частиц размером 3–315 мкм. Компонентный состав золы представлен в табл. 3, а микрофотография — на рис. 2. Обезвреживающая композиция, полученная после добавления к негашеной извести золы уноса, на первом этапе поглощает гидрофобную органическую фазу, а после этого реагирует с присутствующей водой, образуя твердый порошкообразный материал в форме гранул. Во-вторых, применение оксида кальция повышает щелочность получаемого продукта (рН 11–12). Снижение щелочности можно достичь путем введения в препарат добавок кислотного характера. В золе уноса основным компонентом является оксид кремния, который при взаимодействии с оксидом и гидроксидом кальция образует нерастворимые силикаты кальция, повышающие прочность и снижающие растворимость продукта обезвреживания. Кроме того, зола уноса обладает остаточными свойствами сорбента и способна связывать тяжелые металлы и углеводороды, содержащиеся в НШ [6].

Таблица 3  
Характеристики золы уноса ТЭС «Фа Лай»

Наименование показателя	% масс.
SiO <sub>2</sub>	54,48
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25,67
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,92
K <sub>2</sub> O	5,9
CaO	1,5
TiO <sub>2</sub>	1,07

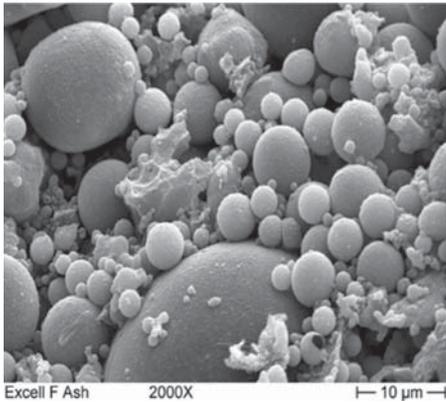


Рис. 2. Электронная микрофотография золы уноса

Для реализации метода капсулирования была предложена следующая схема, приведенная на рис. 3. Негашеная известь и зола уноса из соответствующих бункеров подаются дозаторами в смеситель 1, где перемешиваются лопастной мешалкой. Полученная гидрофобизованная композиция подается в смеситель 2, где смешивается с нефтешламом и гомогенизируется. В процессе гомогенизации температура смеси повышается примерно до  $105^{\circ}\text{C}$ , что позволяет удалить избыточную воду. По окончании гомогенизации смесь перемещается в буферную емкость, а затем — на площадку для созревания гранул в течение 30 суток. По окончании этого срока смесь сушится до влажности 1–3 % в сушилке и перемалывается в шаровой мельнице и с помощью системы грохотов разделяется на целевой и побочный продукты. Контроль качества получаемых гранул проводится на стадиях созревания (влажность и вымываемость углеводов) и помола (размер гранул).

#### Оптимизация соотношения НШ, негашеной извести и золы уноса

Для разработки оптимальной рецептуры обезвреживающей композиции проводился подбор необходимого количества негашеной извести и золы уноса, достаточного для проведения реакции. Проводилось смешивание обезвреживающей композиции и НШ в соотношении 60–80 % масс. НШ: 0–20 % масс. негашеной извести: 0–20 % масс. золы уноса. Результаты приведены в табл. 4. При переработке НШ с использованием извести и золы уноса в соотношении 80:0:20 соответственно гранулы не образовались, что стало результатом отсутствия оксида кальция. При соотношении 80:10:10 реакция шла не до конца, образовывались крупные гранулы. При соотношениях 70:15:15, 70:20:10, 70:10:20 получались однородные мелкодисперсные гранулы, реакция шла со значительным выделением тепла, температура поднималась до  $95^{\circ}\text{C}$ , НШ

был полностью закапсулирован в известковые оболочки. При дальнейшем увеличении количества извести до отношения 60:20:20 НШ был переведен в сыпучее состояние с большим избытком непрореагировавшей извести.

Поскольку в НШ содержится 12,56 % масс. углеводов, его обрабатывали обезвреживающей композицией в соотношении от 1:0,25 до 1:0,67 (табл. 4). Это соотношение совпадает с результатом исследования [2], которое показывает, что доза реагента должна составлять 80–100 % от содержания углеводов в НШ.

Как показал эксперимент, оптимальным соотношением компонентов для утилизации НШ является соотношение НШ:негашеная известь:зола уноса 70:15:15 (ТА1). Данное соотношение обеспечивает экологические характеристики (рис. 4) полученного продукта за счет образования кальцийсиликатной и карбонатной структур оболочек, снижающих растворимость капсул продукта обезвреживания в водной среде [1]. Содержание нефтепродуктов в водной вытяжке от полученных гранул ТА1 после 30 дней созревания составило 53 мг/л, т.е. в 23,5 раза ниже по сравнению с вымываемостью из НШ (ТА0) 1247 мг/л.

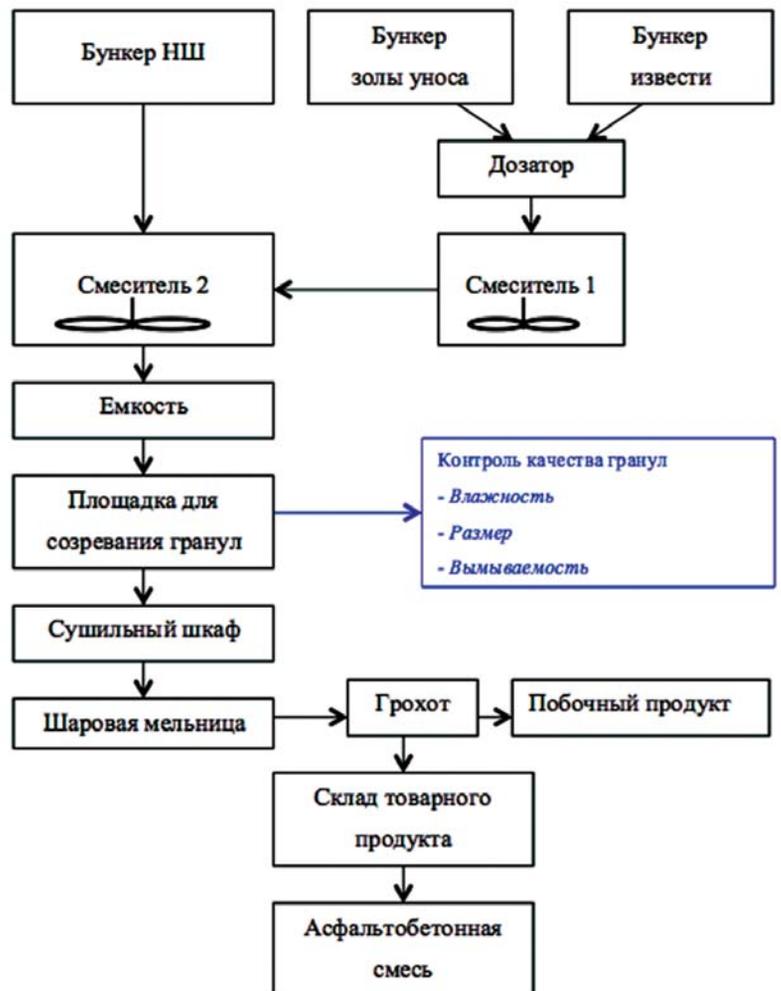


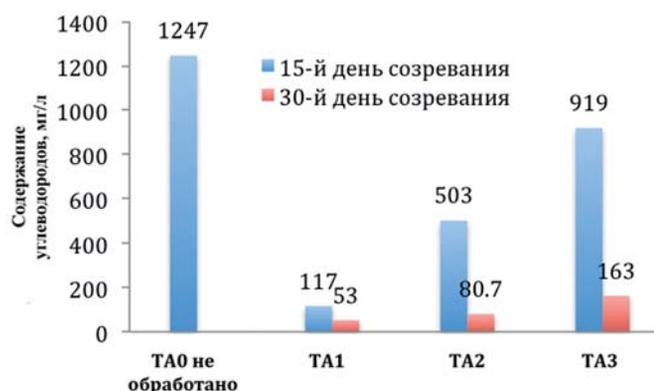
Рис. 3. Технологическая схема переработки НШ для получения товарного продукта

**Таблица 4**  
**Результаты лабораторных экспериментов по подбору рецептуры реагентного капсулирования**

Образец	НШ, %	Известь, %	Зола уноса, %	Продукт после 15 суток вызревания	Внешний вид, pH водной вытяжки	Изменение массы после 15 дней вызревания, %
TR0	100	0	0		Черный цвет, пластично-вязкостное свойство, запах углеводородов, $pH = 7,49$	58
TR1	70	15	15		Сыпучий продукт, запах углеводородов отсутствует, $pH = 11,72$	35
TR2	70	20	10		Сыпучий продукт, запах углеводородов отсутствует, $pH = 11,92$	23
TR3	70	10	20		Сыпучий продукт, запах углеводородов отсутствует, $pH = 11,61$	38
TR4	60	20	20		Более мелкие частицы, запах углеводородов отсутствует, $pH = 12$ , свободные белые частицы извести в избытке	32
TR5	80	10	10		Сыпучий продукт, гранулы различного размера, запах углеводородов отсутствует, $pH = 11,15$	39
TR6	80	20	0		Сыпучий продукт, гранулы различного размера, запах углеводородов отсутствует, $pH = 11,87$	20
TR7	80	0	20		Слипание частиц, крупные частицы, запах углеводородов, $pH = 8,15$	31

**Таблица 5**  
Фракционный состав полученного продукта обезвреживания НШ

Сито с сетками (мм)	1,000	0,600	0,300	0,075
Просев (% масс.)	87,1	78,7	49,6	35,4



**Рис. 4.** Динамика содержания углеводов в водной вытяжке после 15-го и 30-го дня созревания

Для дальнейших исследований был выбран полученный продукт TA1 после 30-го дня созревания. TA1 представляет собой тонкодисперсные гранулы серого цвета с влажностью 4,27 %. В табл. 5 представлен его фракционный состав.

#### Применение продукта утилизации НШ в качестве добавки в асфальтобетонные смеси

Сравнивая характеристики полученных гранул TA1 с техническими требованиями минерального порошка для асфальтобетонных смесей (табл. 6) было предложено улучшить свойства TA1 и использовать его в качестве минеральной добавки для приготовления горячих асфальтобетонных смесей по TCVN 8819 : 2011 [9] и TCVN 8820 : 2011 [10].

В соответствии техническим требованиям, размер 70 % частиц порошка не должен превышать 0,075 мм и иметь влажность не более 1 %, поэтому, высушили гранулы TA1 в сушильном шкафу при температуре  $105 \pm 5$  °C до постоянной массы в течении 8–9 часов и получили гранулы с влажностью 1 %.

С помощью планетарной мельницы Fritsch Pulverisette 7 при скорости вращения 800 об/мин, используя 7 шаров, в размольном стакане 45 мл в течение 30 сек. получили высокодисперсные наполнители из TA1. Через вибрационный грохот отобрали только фракцию размером меньше 0,075 мм для дальнейшего приготовления и анализа в лаборатории асфальтобетонной смеси ОАО «ВМТ», которое существует с 1993 г. В данный момент на заводе производятся практически все виды и типы асфальтобетонных смесей. Предприятие имеет современную лабораторию, где выполняет функцию тестирования, оценки качества сырья и выпускаемой продукции. Результаты анализа показателей качества приготовленной асфальтобетонной смеси с использованием обработанного продукта утилизации НШ — TA1 приведены в табл. 7.

**Таблица 6**  
Технические требования минерального порошка для асфальтобетонных смесей

Наименование показателей	Нормы для порошка	Методика
Зерновой состав, % по массе, не менее: мельче		TCVN 7572-2: 2006
– 0,600 мм	100	
– 0,300 мм	95÷100	
– 0,075 мм	70÷100	
Влажность, % по массе, не более	1,0	TCVN 7572-7: 2006

**Таблица 7**  
Результаты испытаний асфальтобетонной смеси с использованием обработанного продукта утилизации НШ — TA1

Показатели качества асфальтобетона	Асфальтобетон с использованием обработанного продукта утилизации НШ - TA1	По TCVN 8820 : 2011 — методу проектирования состава асфальтобетонных смесей
Оптимальная концентрация битума в смеси (%)	4,8	—
Плотность (гр/см <sup>3</sup> )	2,452	—
Устойчивость (кН)	8,40	≥ 8
Прочность (мм)	3,20	2–4
Остаточная пористость (%)	2,79	3–6
Остаточная пористость (выраженная в процентах к объему количеству пор в покрытии после уплотнения (%))	14,27	14–18
Устойчивость асфальтобетона после 24 часов (%)	94,12	> 65

Показатели качества полученного нами асфальтобетона соответствуют показателям по методу TCVN 8820 : 2011. Рекомендуется использовать обработанные гранулы (продукт переработки НШ) в качестве минерального порошка для приготовления асфальтобетонной смеси.

#### Заключение

В результате исследований был разработан способ переработки НШ методом капсулирования с применением золы уноса за счет использования принципа взаимонейтрализации отходов. Было определено оптимальное соотношение НШ:известь:зола уноса, равное 70:15:15 % масс.

Предложен способ использования сыпучего продукта переработки в качестве активированного минерального порошка для асфальтобетонной смеси в дорожном строительстве. Результаты анализа свойств такого асфальтобетона доказывают его соответствие требованиям, предъявляемым к асфальтобетонным смесям по стандартам Республики Вьетнам.

Введение обработанных гранул TA1 не требует приобретения дополнительного оборудования. Может

быть использовано типовое оборудование для хранения, просева и дозирования добавки на заводах по производству изделий из асфальтобетона.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Косулина, Т.П. Повышение экологической безопасности продукта утилизации нефтяных шламов / Т.П. Косулина, Е.А. Кононенко // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета (Научный журнал КубГАУ) [Электронный ресурс]. — Краснодар: КубГАУ, 2012. — № 04 (078). — С. 801–810. Режим доступа: <http://ej.kubagro.ru/2012/04/pdf/64.pdf>. (дата обращения: 01.11.2016).
2. Логунова, Ю.В. Совершенствование технологии и оборудования для обезвреживания нефтезагрязненных материалов методом реагентного капсулирования: Дис. ... канд. техн. наук. — Омск, 2009. — 147 с.
3. Мещеряков, С.В. Подходы к разделению нефтезаводских шламов. Методика химического анализа шламов и нефтяных остатков / С.В. Мещеряков, Д.О. Сидоренко, Н.К. Зайцев // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. — 2010. — № 1. — С. 24–28.
4. Приказ МПР РФ от 04 декабря 2014 г. N 536. Об утверждении критериев отнесения отходов к I–V классам опасности по степени негативного воздействия на окружающую среду. Зарегистрировано в Минюсте 29.12.2015. № 40330.
5. Хоанг, Т.Н. Перспективы добычи и переработки нефти в Социалистической Республике Вьетнам / Т.Н. Хоанг, Р.З. Фахрутдинов //

Вестник Казанского технологического университета. — 2011. — № 10. — С.187–190.

6. Цокур, О.С. Повышение ресурсосбережения утилизацией нефтесодержащих отходов реагентным способом с получением экологически безопасных продуктов: Дис. ... канд. техн. наук. — Краснодар, 2015. — 183 с.
7. Шпербер, Д.Р. Разработка ресурсосберегающих технологий переработки нефтешлама: Дис. ... канд. техн. наук. — Краснодар, 2014. — 154 с.
8. Шпинькова, М.С. Разработка метода обезвреживания нефтесодержащих отходов различного состава: Дис. ... канд. техн. наук. — Москва, 2014. — 106 с.
9. TCVN 8819 : 2011 — Mặt đường bê tông nhựa nóng — yêu cầu thi công và nghiệm thu (Specification for Construction of Hot Mix Asphalt Concrete Pavement and Acceptance), Режим доступа: <http://www.cei.com.vn/Download/TCVN%208819-2011.pdf> (дата обращения: 01.11.2016).
10. TCVN 8820 : 2011 — Hỗn hợp bê tông nhựa nóng — thiết kế theo phương pháp Marshall (Standard Practice for Asphalt Concrete Mix Design Using Marshall Method), Режим доступа: [http://cucqld.gov.vn/media/documents/tcvn\\_8820\\_2011\\_thiet\\_ke\\_btn\\_theo\\_marshall.pdf](http://cucqld.gov.vn/media/documents/tcvn_8820_2011_thiet_ke_btn_theo_marshall.pdf) (дата обращения: 01.11.2016).

© Коллектив авторов, 2017

Чан Тхи Лонг Ан // [longan2210@gmail.com](mailto:longan2210@gmail.com)

Мещеряков Станислав Васильевич // [stas@gubkin.ru](mailto:stas@gubkin.ru)

Сидоренко Дмитрий Олегович // [ormr66@yandex.ru](mailto:ormr66@yandex.ru)

Нго Тхю Фьюнг // [phuongngo.pvpro@vpi.pvn.vn](mailto:phuongngo.pvpro@vpi.pvn.vn)

## УПРАВЛЕНИЕ И ЭКОНОМИКА

УДК 553.04+338.53:553.048[100]

Егорова И.В. (ФГБУ «ВИМС»)

### ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ МИРОВЫХ СЫРЬЕВЫХ БАЗ ТВЕРДЫХ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

*Проанализированы перспективы наращивания добычи ведущих твердых полезных ископаемых в мире с учетом проектов освоения новых месторождений в условиях снижения мировых цен на сырьевые товары. Показано, что хотя многие проекты становятся нерентабельными и приостанавливаются, сокращение добычи минерального сырья не ожидается. **Ключевые слова:** минеральное сырье, проект освоения месторождения, цены, сырьевые товары.*

Egorova I.V. (VIMS)

PROSPECTS OF THE WORLD'S MINERAL AND RAW MATERIAL BASE

*The prospects of increasing production leading solid minerals in the world, taking into account new deposits development in the face of declining world commodity prices. It has been shown that although many of the projects are unprofitable and be suspended, reduced mineral extraction is not expected. The prospects of increasing production leading solid minerals in the world, taking into account the projects of new deposits in the face of declining world commodity prices. It is shown that although many projects become uneconomic and suspended, reduced mineral extraction will not occur. **Keywords:** mineral and raw material, new deposits development project, commodity prices.*

Благоприятная конъюнктура мировых сырьевых рынков, господствовавшая в 2004 — 2011 гг., способствовала наращиванию добычи различных видов минерального сырья, в том числе твердых полезных ископаемых. Цены на большинство видов сырьевой продукции росли вплоть до 2011 г. (рис. 1), что стимулировало активность горнодобывающих компаний по наращиванию мощностей действующих предприятий и вовлечению в освоение новых месторождений. Движателем увеличения спроса на сырьевые товары явилось бурное развитие экономики Китая, где темпы роста валового внутреннего продукта многократно выражались двузначными величинами. Черная металлургия Китая показывала просто огромные темпы роста — до 27 % в год. В результате к 2011 г. продукция сталелитейных предприятий этой страны обеспечивала не менее половины мирового рынка стальной продукции. Понятно, что потребность в железорудном сырье росла не меньшими темпами. Это вызвало к жизни огромное число проектов освоения новых железорудных месторождений. По состоянию на конец 2011 г. в мире было известно о 76 проектах, направленных на вовлечение в отработку гигантских, крупных и средних по масштабу месторождений железных руд, не считая мелких объектов. Крупнейшим среди них является проект по вводу в эксплуатацию гигантского скопления магнетитовых руд Лак-Отелнук в Канаде, связанных с железистыми кварцитами, который совместно реализуют китайский сталелитейный производитель *Wuhan Iron and Steel (Group) Co* и канадская горнорудная компания *Adriana Resources Inc*. Ресурсы месторождения достигают почти 5 млрд. т