



УДК 504.064.47

РАЗВИТИЕ ТЕХНОЛОГИИ РЕАГЕНТНОГО КАПСУЛИРОВАНИЯ НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

DEVELOPMENT OF REAGENT ENCAPSULATION TECHNOLOGY OF OIL-SLIMES

Вычегжанина Екатерина Владимировна

студентка направления подготовки
18.03.01 «Химическая технология»,
Кубанский государственный технологический университет
vychegzhanina18@yandex.ru

Литвинова Татьяна Андреевна

кандидат технических наук,
доцент кафедры технологии нефти и газа,
Кубанский государственный технологический университет
soleado-sta@mail.ru

Косулина Татьяна Петровна

доктор химических наук,
профессор кафедры технологии нефти и газа,
Кубанский государственный технологический университет
kosylina@rambler.ru

Аннотация. В статье рассмотрено развитие технологии реагентного капсулирования нефтесодержащих отходов, известного в мировой практике как DCR-процесс, от его истоков до настоящего времени. Авторами проанализированы в хронологической последовательности основные обезвреживающие нефтешлам композиции, а также применяемое технологическое оборудование.

Ключевые слова: нефтесодержащие отходы, утилизация, обезвреживание химическим методом, реагентное капсулирование, обезвреживающие композиции, продукты утилизации, экологическая безопасность, вторичные материальные ресурсы.

Vychegzhanina Ekaterina Vladimirovna

Student, Training Programs
18.03.01 Chemical engineering,
Kuban State Technological University
vychegzhanina18@yandex.ru

Litvinova Tatiana Andreevna

Cand. Tech. Sci.,
Associate Professor of the Department
of Oil and Gas Technology,
Kuban State Technological University
soleado-sta@mail.ru

Kosulina Tatiana Petrovna

Dr. Chem. Sci., Professor
of the Department of Oil and gas Technology,
Kuban State Technological University
kosylina@rambler.ru

Annotation. This article discusses the development of reagent encapsulation technology (DCR-process) from its origins to the present. The authors have collected and analyzed in chronological order the main technologies for neutralizing compositions, as well as technological equipment used for reagent encapsulation.

Keywords: reagent encapsulation, oil sludge disposal, chemical neutralization, chronology of the method development.

Развитие нефтегазового комплекса страны неразрывно связано с возрастанием техногенной нагрузки на окружающую среду, в частности, с большим объемом накопленных и ежегодно образующихся нефтесодержащих отходов. Перспективным направлением является поиск эффективных решений по безопасной и полезной переработке нефтешламов с получением экологически безопасных продуктов утилизации, которые можно отнести к вторичным материальным ресурсам (ВМР). Одним из передовых направлений утилизации нефтеотходов является реагентное капсулирование или DCR-процесс [1].

Широкое распространение среди реагентов в практике утилизации нефтешламов получила окись кальция или негашеная известь, действие которой обусловлено ее способностью вступать в экзотермическую реакцию с водой с образованием гашеной извести с развитой удельной поверхностью. Особенность этой реакции заключается в том, что она идет со значительной задержкой, ускоряясь при разогреве смеси. В результате получают сухой гидрофобный порошок, проявляющий инертные свойства по отношению к воде и почве, поскольку частицы токсичных веществ-загрязнителей заключены в известковые оболочки-капсулы и равномерно распределены в массе продукта [2].

Проследим становление и тенденции развития данной технологии (табл. 1).

Начало технологии химической обработки нефтеотходов было положено в 1980-х годах XX века в ФРГ фирмой «МейсснерГрундбау» (MEISSNERGRINDBAU). Она предложила ликвидировать кислые гудроны, накопившегося на территории нефтебазы с помощью окиси кальция [3].

В это же время в Японии был разработан способ химического обезвреживания, но для отработанных масел. В исследуемый состав вводили порошкообразный реагент с содержанием 85,4–91,4 % негашеной извести и 7,2–0,5 % силиката кальция, 1,1–3,9 % силиката алюминия. С помощью внешнего источника тепла, полученную смесь высушивали, а затем использовали в утилизации при производстве строительных материалов.



Таблица 1 – Хронологическая последовательность разработок по реагентному капсулированию нефтесодержащих отходов

Хронология	Разработчики
1980-е	MEISSNERGRUNDBAU (ФРГ)
	Япония
	VESTALPINE (Австрия)
	LeoConsult (ФРГ)
1990-е года	Индумекс» (ФРГ)
	«Потузак» (Австрия)
	УГТУ, г. Ухта, Гержберг Ю.М., Цхадая Н.Д., Попов А.Н.
2000-е	ИНСТЭБ, г. Курск
	ООО «НК»Роснефть – НТЦ», г.Краснодар Маликова М.Ю.
	РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, г. Москва. Мазлова Е.А.
	РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, г. Москва. Шпинькова М.С., Мещеряков С.В.
	УГНТУ, г.Уфа. Сайфуллин Н.Р., Махов А.Ф., Ланин П.А., Ольков П.Л.
2010-е	Разработки кафедры технологии нефти и газа КубГТУ, г. Краснодар. Патенты РФ № 2354670, 2359982 2395466, 2548441, 2540673, 2538587, 2535699, 2633016, 2602440
2020-е	Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, Барнаул Г., Гапонько А.С., Горелова О.М.
	Омский государственный технический университет, г. Омск. Меркулов В.В., Калинин Ю.В., Штриплинг Л.О.
	ФГБОУ ВО «Тюменский индустриальный университет», г. Тюмень. Тарасова С.С., Гаева Е.В., Скипин Л. Н., Зимнухова А.Е.

Однако технологического обеспечения существующих на тот момент методов не было. Процесс утилизации проводился простым экскаваторным способом. Такой вариант работы с нефтесодержащими отходами (НСО) и химическими реагентами, используемыми для обезвреживания экологически опасен. Поэтому австрийская фирма «Фест Альпине» (VESTALPINE) и немецкая «Лео Консулт» (LeoConsult) разработали совместно установку ЛЕКО-СМ, а также состав для обезвреживания нефтесодержащих отходов, лаков, красок, кислых смол. Основой технологии был принцип смешения отходов со специальными гидрофобными добавками на основе окиси кальция с получением мелкодисперсного продукта с водоотталкивающими свойствами, при этом загрязняющие вещества были заключены в прочные капсулы.

В России в конце 1990-х годов XX века в Республике Коми разработаны известьсодержащие реагенты «Бизол» и «Ризол» с целью утилизации нефтешламов, а также отработанных минеральных масел. Иностранными аналогами отечественной технологии служат методы, созданные «Индумекс» (Германия) и «Потузак» (Австрия), по обезвреживанию кислых гудронов за счет химического взаимодействия между оксидом кальция, серной кислотой и сульфокислотами с образованием труднорастворимых соединений.

В начале 2000-х Курским институтом экологической безопасности «ИНСТЭБ» создан препарат «Эконафт», разработана технология его применения. На сегодняшний день серийно выпускается оборудование и реагент для химического обезвреживания, нейтрализации и утилизации нефтемаслоотходов и оздоровления нефтезагрязненных почв. Состав обезвреживающей композиции «Эконафт» состоит из негашеной извести (до 95 %), модификатора (до 5 %) и поглощающего сорбента (10 % от массы негашеной извести). Соотношение отходы - препарат определяется в зависимости от содержания нефтепродуктов в отходах и составляет 1:1 или 1:2 [7].

Также в 2000-х годах был создан способ утилизации нефтешламов реагентом R. Основой состава такой обезвреживающей композиции являются природные материалы, содержащие негашеную известь и окись магния по массе не менее 80 %. Таким образом, по данной технологии на утилизацию 1 т. нефтешлама расходуется 1 м³ песка, 0,33 т реагента R и 0,3 т воды. При этом обезвреживание осуществляется экскаваторным методом без соблюдения санитарно-гигиенических требований безопасности производственного процесса [6].

В 2010-х годах на кафедре технологии нефти и газа КубГТУ продолжились отечественные разработки оптимальных рецептур и аппаратурных решений для обезвреживания нефтешламов. Были запатентованы способы нефтесодержащих отходов путем введения поглощающих добавок на основе промышленных отходов (отработанные силикагели, отработанный сорбент ОДМ-2Ф, продукты пиролиза изношенных автомобильных шин, рисовой лузги) [8–19]. Составы для утилизации отходов и способы их реализации представлены в таблице 2.

В настоящий момент по всей России продолжают разработки оптимальных рецептур, применимых для нефтешламов конкретных регионов. Так, например, в 2020 году авторами Гапонько А.С. и



Горелова О.М. для отходов из Республики Коми была разработана добавка следующего состава – негашеная известь, обработанная водоотталкивающей добавкой для строительных материалов и конструкций СемАqua, которая смешивалась с нефтесодержащим отходом в соотношении 1:10 по массе. Однако, реализуется такая технология открыто, путем выдерживания на открытом воздухе и периодического увлажнения в течение 1–3 месяцев [20].

Таблица 2 – Разработки кафедры технологии нефти и газа КубГТУ

Патент РФ	Состав обезвреживающей композиции	Способ реализации
2354670	животный технический жир (1–3 %); углеродный адсорбент – твердый продукт пиролиза изношенных автомобильных шин (18–22 %); негашеная известь (остальное)	Установка и технологические линии, разработанные на кафедре (Патенты № 92009, 82208, 93791)
2359982	животный технический жир (1–3 %); кремнеземсодержащий адсорбент – отработанная рисовая лузга (18–22 %); негашеная известь (остальное)	
2395466	негашеная известь (70–75 %); отработанный силикагель (25–30 %)	
2548441	негашеная известь; отработанный силикагель; гидрофобизирующая добавка; Процентные соотношения компонентов рассчитываются в зависимости от характеристик нефтеотхода	
2540673	негашеная известь (67–91 %); отработанный сорбент ОДМ-2Ф (9–33 %)	
2538587	негашеная известь (67–91 %); отработанный силикагель – (9–33 %); отходы масложировой промышленности 1:(0,05–0,2)	
2535699	негашеной извести – 43–83 %; Отходы масложировой промышленности 1:(0,2–0,4)	
2633016	Отработанный силикагель (14–22 %); Отработанные массы (ПАВ) (26–30 %); Нефтесодержащие отходы (52–56 %)	
2602440	негашеная известь (67–91 %); отработанный сорбент ОДМ-2Ф (9–33 %); Отходы масложировой промышленности 1:(0,05–0,2)	

В Омском государственном техническом университете, в 2021 году была разработана технология для обезвреживания нефтезагрязненного грунта методом реагентного капсулирования, примененных именно в зимних условиях. Особенностью его является применение талой воды из нефтешлама при добавлении оксида кальция. И для упрочнения капсул после завершения реакции в рабочую зону подается углекислый газ [21].

В 2022 г. в Тюменском индустриальном университете для обезвреживания буровых шламов были внесены в состав обезвреживающей композиции гипс и фосфогипс в соотношениях 15 % и 20 % [22].

Таким образом, химический метод утилизации все больше и больше находит свое применение в России. При этом проводятся работы по поиску оптимальных рецептур и необходимых технологических решений, применимых для различных регионов нашей страны. Актуальным и востребованным остается направление разработки эффективных способов обезвреживания отходов нефтегазовой отрасли и наилучших доступных технологий их утилизации для ликвидации загрязнения окружающей среды отходами 3 класса опасности [23]. Наряду с этим важным является ресурсосбережение при использовании отходов и продуктов их обезвреживания в качестве комплексных добавок в строительные материалы или дорожные покрытия, что обеспечивает вовлечение нефтесодержащих отходов в ресурсооборот.

Литература:

1. Литвинова Т.А. Инновационный подход на основе принципов НДТ к разработке технологий утилизации и нефтесодержащих отходов // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета. – 2016. – № 115. – С. 320–332.
2. Перспективные направления ликвидации загрязнения окружающей среды нефтесодержащими отходами на объектах нефтедобычи / Т.П. Косулина [и др.] // Нефтяное хозяйство. – 2017. – № 11. – С. 149–152.



3. Проспект фирмы «Meissner Grundbau» ФРГ. – 1986. – 27 с.
4. Маликова М.Ю. Исследование и совершенствование технологии утилизации нефтешламов: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Краснодар, 2004. – 28 с.
5. Воробьева С.Ю., Мерициди И.А., Шпинькова М.С. Подбор рецептуры обезвреживания шламов методом реагентного капсулирования // Труды Российского государственного университета нефти и газа имени И.М. Губкина. – 2013. – № 1 (270). – С. 45–57.
6. Рудник М.И., Кичигин О.В. Технология переработки и утилизации нефтяных отходов с применением оборудования «ИНСТЭБ» // Мир нефтепродуктов. – 2004. – № 4. – С. 33–35.
7. Способ утилизации отходов, содержащих нефть и нефтепродукты: пат. 2187466 Рос. Федерация; № 2000127985/12, заявл. 09.11.2000; опубл. 20.08.2002.
8. Способ утилизации нефтесодержащих отходов: пат. 2354670 Рос. Федерация; № 2008102433/04, заявл. 22.01.2008; опубл. 10.05.2009.
9. Способ утилизации нефтесодержащих отходов: пат. 2359982 Рос. Федерация; № 2008102432/04, заявл. 22.01.2008; опубл. 27.06.2009.
10. Способ обезвреживания нефтесодержащих шламов: пат. 2395466 Рос. Федерация; № 2008147596/15, заявл. 02.12.2008; опубл. 27.07.2010.
11. Способ получения органоминеральной добавки к строительным материалам: пат. 2548441 Рос. Федерация; № 2013155369/05, заявл. 12.12.2013; опубл. 20.04.2015.
12. Способ утилизации нефтесодержащих отходов: пат. 2540673 Рос. Федерация; № 2013140728/05, заявл. 03.09.2013; опубл. 10.02.2015.
13. Способ утилизации нефтесодержащих отходов: пат. 2538587 Рос. Федерация; № 2013140727/05, заявл. 03.09.2013; опубл. 10.01.2015.
14. Способ утилизации нефтесодержащих отходов: пат. 2535699 Рос. Федерация; № 2013130720/05, заявл. 04.07.2013; опубл. 20.12.2014.
15. Комплексная добавка для бетонной смеси: пат. 2633016 Рос. Федерация; № 2016129902, заявл. 20.07.2016; опубл. 11.10.2017.
16. Способ утилизации нефтесодержащих отходов: пат. 2602440 Рос. Федерация; № 2015136204/13, заявл. 26.08.2015; опубл. 20.11.2016.
17. Технологическая линия комплексного обезвреживания застаревших нефтяных шламов: пат. 92009 Рос. Федерация; № 2009146853/22, заявл. 16.12.2009; опубл. 10.03.2010.
18. Линия по обезвреживанию нефтесодержащего шлама: пат. 82208 Рос. Федерация; № 2008152572/22, заявл. 29.12.2008; опубл. 20.04.2009.
19. Линия по производству органоминеральной добавки: пат. 93791 Рос. Федерация; № 2010101175/22, заявл. 15.01.2010; опубл. 10.01.2010.
20. Гапонько А.С., Горелова О.М. Обезвреживание и утилизация нефтесодержащих отходов // Химия. Экология. Урбанистика. – 2020. – Т. 1. – С. 58–61.
21. Меркулов В.В., Калинин Ю.В., Штриплинг Л.О. Изменение технологии и оборудования для упрощения реализации обезвреживания нефтезагрязненного грунта методом реагентного капсулирования в зимних условиях // Омский научный вестник. – 2021. – № 3 (177). – С. 54–58.
22. Экологическое обоснование использования техногенных грунтов на основе буровых шламов для рекультивации нарушенных земель / Е.В. Гаева [и др.] // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2022. – № 2 (305). – С. 23–30.
23. Литвинова Т.А., Винникова Т.В., Косулина Т.П. Реагентный способ обезвреживания нефтешламов // Экология и промышленность России. – 2009. – № 10. – С. 40–43.

References:

1. Litvinova T.A. An innovative approach based on the principles of NDT to the development of technologies for recycling and oil-containing waste // Polythematic network electronic scientific journal of the Kuban State Agrarian University. – 2016. – № 115. – P. 320–332.
2. Promising directions for the elimination of environmental pollution by oil-containing waste at oil production facilities / T.P. Kosulina [et al.] // Oil industry. – 2017. – № 11. – P. 149–152.
3. Prospectus of the company «Meissner Grundbau» FRG. – 1986. – 27 p.
4. Malikova M.Yu. Research and improvement of oil sludge disposal technology: abstract of the dissertation for the degree of Candidate of Technical Sciences. – Krasnodar, 2004. – 28 p.
5. Vorobyova S.Yu., Meritsidi I.A., Shpinkova M.S. Selection of the sludge neutralization formulation by reagent encapsulation // Proceedings of the Gubkin Russian State University of Oil and Gas. – 2013. – № 1 (270). – P. 45–57.
6. Rudnik M.I., Kichigin O.V. Technology of processing and utilization of oil waste using INSTEB equipment // World of petroleum products. – 2004. – № 4. – P. 33–35.
7. Method of disposal of waste containing oil and petroleum products: pat. 2187466Ros. Federation; № 2000127985/12, application 09.11.2000; publ. 20.08.2002.
8. Method of disposal of oily waste: pat. 2354670 Ros. Federation; № 2008102433/04, application № 22.01.2008; publ.10.05.2009.
9. Method of disposal of oily waste: pat. 2359982 Grew. Federation; № 2008102432/04, application 22.01.2008; publ. 27.06.2009.
10. Method of neutralization of oily sludge: pat. 2395466 Ros. Federation; № 2008147596/15, application 02.12.2008; publ. 27.07.2010.



11. Method of obtaining an organomineral additive to building materials: pat. 2548441 Ros. Federation; № 2013155369/05, application 12.12.2013; publ. 20.04.2015.
12. Method of disposal of oil-containing waste: pat. 2540673 Ros. Federation; № 2013140728/05, application 03.09.2013; publ. 10.02.2015.
13. Method of disposal of oily waste: pat. 2538587 Ros. Federation; № 2013140727/05, application 03.09.2013; publ. 10.01.2015.
14. Method of disposal of oily waste: pat. 2535699 Ros. Federation; № 2013130720/05, application 04.07.2013; publ. 20.12.2014.
15. Complex additive for concrete mix: pat. 2633016 Ros. Federation; № 2016129902, application 20.07.2016; publ. 11.10.2017.
16. Method of disposal of oily waste: pat. 2602440 Ros. Federation; № 2015136204/13, application 26.08.2015; publ. 20.11.2016.
17. Technological line of complex neutralization of aged oil sludge: pat. 92009 Ros. Federation; № 2009146853/22, application 16.12.2009; publ. 10.03.2010.
18. Line for the neutralization of oily sludge: pat. 82208 Ros. Federation; № 2008152572/22, declared on 29.12.2008; published on 20.04.2009.
19. Organomineral additive production line: pat. 93791 Ros. Federation; № 2010101175/22, application 15.01.2010; publ. 10.01.2010.
20. Gaponko A.S., Gorelovo. M. Neutralization and utilization of oily waste // Chemistry. Ecology. Urbanistics. – 2020. – Т. 1. – P. 58–61.
21. Merkulov V.V., Kalinin. V., Stripling L.O. Changing technology and equipment to simplify the implementation of neutralization of oil-contaminated soil by reagent encapsulation in winter conditions // Omsk Scientific Bulletin. – 2021. – № 3 (177). – P. 54–58.
22. Ecological justification of the use of technogenic soils based on drilling sludge for recultivation of disturbed lands / E.V. Gaeva [et al.] // Environmental protection in the oil and gas complex. – 2022. – № 2 (305). – P. 23–30.
23. Litvinova T.A., Vinnikova T.V., Kosulina T.P. Reagent method of oil sludge neutralization // Ecology and industry of Russia. – 2009. – № 10. – P. 40–43.