

**Казанский Федеральный Университет**  
**Кафедра технологии нефти, газа и углеродных материалов**  
**Kazan Federal University,**  
**Department of oil & gas technology and carbon materials**  
**Получение вяжущих материалов строительного назначения из**  
**высокопарафинистых нефтяных отходов**  
**Production of binders for construction purposes from highly paraffinic oil waste**

**Кемалов Алим Фейзрахманович, Kemalov Alim Feizrahmanovich <sup>1</sup>**

**Кемалов Руслан Алимович, Kemalov Ruslan Alimovich <sup>2</sup>**

доктор технических наук, профессор, академик РАН <sup>1</sup>

заведующий кафедрой технологии нефти, газа и углеродных материалов

кандидат технических наук,

доцент кафедры технологии нефти, газа и углеродных материалов <sup>2</sup>,

Казань, Россия

УДК 665.5-405. Шифр научной специальности ВАК: 1.4.12. «Нефтехимия»

E-mail: kemalov@mail.ru

**Аннотация:** статья посвящена разработке эффективных методов приготовления строительных материалов из высокопарафинистых нефтяных остатков.

**Abstract:** the article is devoted to the development of effective methods for the preparation of building materials from highly paraffinic oil residues.

**Ключевые слова:** нефтяное сырье, нефть и газ, экологические проекты, подход к утилизации асфальто-смолистого парафинового отложения.

**Keywords:** petroleum raw materials, oil and gas, environmental projects, an approach to the utilization of asphalt-tar-paraffin deposits.

## **1. ВВЕДЕНИЕ (INTRODUCTION)**

В Республике Казахстан интенсивному развитию нефтегазовой отрасли отводится ведущая роль. Неизбежным следствием этого является рост техногенного воздействия на объекты природной среды.

В районах разработки, добычи, транспортировки и переработки нефтяного сырья отмечаются нарушения естественного экологического равновесия.

Потребление нефти и газа в последние десятилетия стало одним из важнейших слагаемых развития экономики Республики Казахстан, которые в свою очередь входят в пятерку экологически неблагополучных отраслей отечественной промышленности. В связи с этим необходим новый подход к составлению и реализации экологических проектов охраны окружающей среды в нефтедобывающих регионах, являющийся практической реализацией задач, поставленных Президентом в Стратегии развития Казахстана до 2030 года: «Экологические, санитарно-эпидемиологические службы и органы стандартизации должны работать в соответствии с приоритетностью поставленных целей» [1].

Как показал анализ состояния проблемы и проведенные нами исследования по утилизации техногенных отходов на передний план выступают вопросы минимизации их образования, экологически безопасного обращения, максимального разделения их на группы уже на стадии образования для обеспечения возможности применения наиболее рациональных способов утилизации или обезвреживания каждой группы отходов, разработки экономически доступных и технически осуществимых технологий для вовлечения отходов в ресурсооборот. Необходима разработка методологических подходов, позволяющих решить проблему утилизации техногенных отходов не традиционными способами, а методами повышения потребительских свойств очистки от лишних примесей и компонентов концентрирования обезвреживания и другими способами обогащения с применением отходов в смежных областях производства. Такие подходы по вовлечению отходов в ресурсооборот должны быть положены в основу стратегии обращения с техногенными отходами и соответствующих технических решений.

## 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ (MATERIALS AND METHODS)

Наш подход к утилизации асфальто-смолистого парафинного отложения (АСПО) в составе органо-минеральных гидроизоляционных смесей основывался на создании материала, обладающего высокими физико-механическими показателями, с использованием доступных и недорогих компонентов.

Как было показано, структура органо-минерального гидроизоляционного материала, определяющая его физико-химические характеристики, обусловлена свойствами, количественными и качественными показателями составляющих, технологическими приемами, условиями последующего твердения.

Одним из ключевых вопросов выявления возможности получения материала с требуемыми физико-механическими показателями является назначение оптимального состава органо-минеральной гидроизоляционной смеси, под которым следует понимать количественное и качественное сочетание компонентов, обеспечивающее соблюдение общих требований гидроизоляционной конструкции к материалу.

Для определения оптимального состава органо-минерального гидроизоляционного материала проведены лабораторные исследования образцов различных комбинаций состава. Также нами были проведены натурные исследования на экспериментальной площадке, для того чтобы обосновать экологическую безопасность и подтвердить техническую эффективность разработанной конструкции. Для определения оптимального состава материала по результатам лабораторных экспериментов выявлены образцы, имеющие оптимальные свойства с использованием метода ранжирования, согласно которому оптимальным считается образец, для которого выполняется условие минимума суммарного ранга свойств;  $R_j \rightarrow \min$ . Суммарный ранг свойств образцов вычислялся по формуле

$$R_j = \sum_{i=1}^3 \lambda_i \cdot R_{ij} \quad (1)$$

где  $R_j$  - суммарный ранг свойств образца;  $\lambda_i$  - весовой коэффициент  $i$ -го показателя, который определен методом экспертных оценок;  $R_{ij}$  - ранг определенного свойства конкретного образца.

Ранжирование проводилось по трем самостоятельным показателям (ряд  $i$  от 1 до 3), определенным в ходе проведения лабораторных экспериментов:

1) прочность при сжатии ( $\sigma$ , кг/см), критериальное условие:  
 $\sigma \rightarrow \max, \lambda_1 = 0,25$ ;

2) водопоглощение ( $\varphi$ , в долях %), критериальное условие:  $\varphi \rightarrow \min, \lambda_2 = 0,25$ ;

3) коэффициент фильтрации ( $k_{\varphi}$ , м/с), критериальное условие:  
 $k_{\varphi} \rightarrow \min, \lambda_3 = 0,5$ .

По данным месторождений АСПО имеют следующий усредненный химический состав, мас. %: нефтепродукты (парафины, масла, смолы, асфальтены) – 80-93, механические примеси – 1-5, вода – 1-5. Для использования АСПО методом адсорбционной хроматографии определен групповой состав, а также основные свойства, характеризующие этот отход как твердый нефтепродукт, и условия фазового перехода по методикам, указанным ниже. В экспериментальных исследованиях были использованы АСПО, отобранные с месторождения Акшабулак Кызылординской области.

#### Характеристика АСПО:

Групповой состав, мас. %:

Асфальтены	3
Смолы	11,1
Масла:	
- парафино-нафтенновые углеводороды	52,3
- легкая и средняя ароматика	35,3
- тяжелая ароматика	5,6
- Механические примеси	1,27
- Вода	1,5
- Сера	0,1
- Физико-механические и химические свойства:	
- Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,0
- Температура размягчения по КиШ, °С	42,0
- Температура плавления, °С	43-46

Для приготовления материала использовали тонкоизмельченную строительную глину с удельной поверхностью 15 м<sup>2</sup>/г; песок строительный с удельной поверхностью 25 м<sup>2</sup>/г; известь строительную гидратную, резину отработанных автомобильных шин.

Экстракцию нефтепродуктов из гидроизоляционного материала проводили путем контакта его с водой в статических условиях при температуре 20 °С. Для этого образцы весом 300 г помещали в герметичную емкость с водой, объемом 3 дм и выдерживали 28 суток. Через 7, 14, 21 и 28 дней отбирали пробы воды, которые анализировали на содержание нефтепродуктов.

Таблица 1 - Значения рангов свойств образцов

Показатель	Порядковый номер образца						
	1	2	3	4	5	6	7
Прочность при сжатии, кг/см	7	6	5	1	2	3	4
Водопоглощение, %	6	5	3	1	2	3	4
Коэффициент фильтрации, 1·10 <sup>-10</sup> м/с	7	6	1	2	3	4	5
Суммарный ранг свойств образца	6,67	5,67	3,00	1,33	2,33	3,33	4,33

Таблица 2 - Определение диапазона оптимального состава органоминерального гидроизоляционного материала

Компонент смеси	Состав, мас, %			
	Образец №3	Образец №4	Образец №5	Оптимальный состав смеси
Известь	15	10	15	10-15
Песок	15	20	15	15-20
Глина	43	47	45	43-47
АСПО	25	20	20	20-25
Резина	2	3	5	2-5

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ (RESULTS)

Проведенные исследования позволили установить оптимальное соотношение компонентов органоминерального гидроизоляционного материала в мас. %: глина – 43-47, песок – 15-20, известь – 10-15, АСПО – 20-25, Резина – 2-5.

Материал оптимального состава имеет заданные физико-механические свойства: прочность при сжатии – 85-100 кг/см<sup>2</sup>, водопоглощение - 0,7-1,0%,

коэффициент фильтрации -  $0,95 \cdot 10^{-10}$ -  $2,0 \cdot 10^{-10}$  м/с. Коэффициент фильтрации находится на уровне требований нормативных документов [1-3], предъявляемых к средствам противofильтрационной защиты полигонов по обезвреживанию и захоронению любых видов отходов.

Результаты исследований показали [3,4], что при контакте образца гидроизоляционного материала с водой происходит экстракция нефтепродуктов. Продолжительность контакта образцов с водой (одна, две, три или четыре недели) существенно не влияла на содержание нефтепродуктов в визируемых пробах воды (0,60-0,70 мг/дм<sup>3</sup>). Это свидетельствует о том, что процесс экстракции происходит значительно быстрее. Увеличение времени контакта не влияет на экстракцию нефтепродуктов из материала. Этот положительный фактор может быть использован при эксплуатации гидроизоляционного экрана с применением разработанного материала. Для определения оптимального состава предлагаемого органо-минерального гидроизоляционного материала проведены лабораторные исследования физико-механических свойств образцов различных комбинаций состава.

Таблица 3 - Зависимость экстракции нефтепродуктов из разработанного гидроизоляционного материала оптимального состава от времени контакта с водой

Продолжительность контакта образца материала с водой, дни	Количество экстрагированных нефтепродуктов на единицу объема, мг/дм	pH водной среды после экстракции нефтепродуктов
1	0,16	8,32
2	0,48	8,30
3	0,55	8,27
4	0,57	8,25
5	0,58	8,23
6	0,60	8,22
7	0,60	8,20
14	0,61	8,17
21	0,70	7,15
28	0,67	7,08

Массовое содержание компонентов в образцах материала изменяли в пределах %: АСПО – 9-25, глина – 40-60, песок – 10-25, известь – 5-20, резина – 1-5, с шагом варьирования количества каждого ингредиента в составе смеси 5 % и менее. Состав образцов предлагаемого материала и результаты лабораторных исследований их свойств приведены в таблицах 3 и 4.

Гидроизоляционный материал, состоящий из АСПО (19,5-24,25%), глины (45-50%), песка (15-20%), извести (10-15%), и отходов автомобильных шин (0,5-1%). Материал имеет заданные физико-механические свойства: прочность при сжатии – 85-100 кг/см<sup>2</sup>, водопоглощение- 0,7-1,0%, коэффициент фильтрации-  $0,95 \cdot 10^{-10}$ - $2,0 \cdot 10^{-10}$  м/с. Разработан новый метод и соответствующая технологическая система подготовки гидроизоляционного материала с использованием АСПО (рис.2).

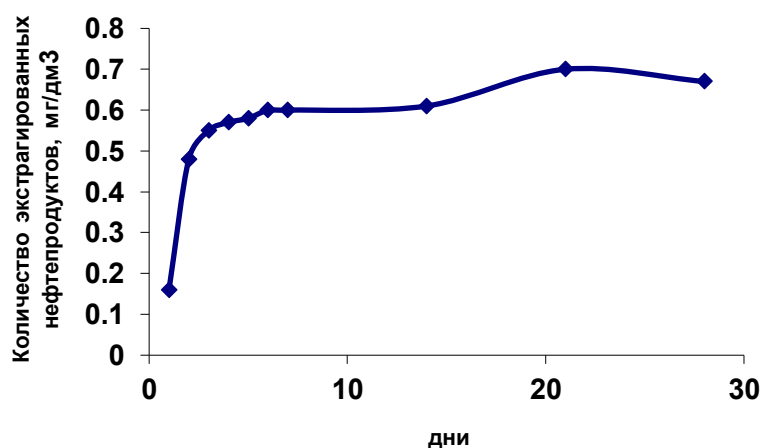


Рисунок 1- Зависимость экстракции нефтепродуктов из разработанного гидроизоляционного материала оптимального состава от времени контакта с водой

Таблица 4- Результаты лабораторных исследований образцов предлагаемого органо-гидроизоляционного материала различного состава

№ п/п	Показатели	Состав, мас. %						
		Известь-20 Песок-10 Глина-60 АСПО-9 Резина-1	Известь-5 Песок-25 Глина-40 АСПО-25 Резина-5	Известь-15 Песок-15 Глина-43 АСПО-25 Резина-2	Известь-10 Песок-20 Глина-47 АСПО-20 Резина-3	Известь-15 Песок-15 Глина-45 АСПО-20 Резина-5	Известь-12 Песок-17 Глина-46 АСПО-22 Резина-3	Известь-12 Песок-15 Глина-43 АСПО-25 Резина-5
		1	2	3	4	5	6	7
1	Прочность при сжатии, кг/см <sup>2</sup>	37	40	85	120	100	95	88
2	Водопоглощение, %	1,35	1,1	0,96	0,65	0,70	0,90	0,95
3	Коэффициент фильтрации, $1 \cdot 10^{-10}$ м/с	5,50	4,40	0,90	1,44	1,55	2,00	1,60



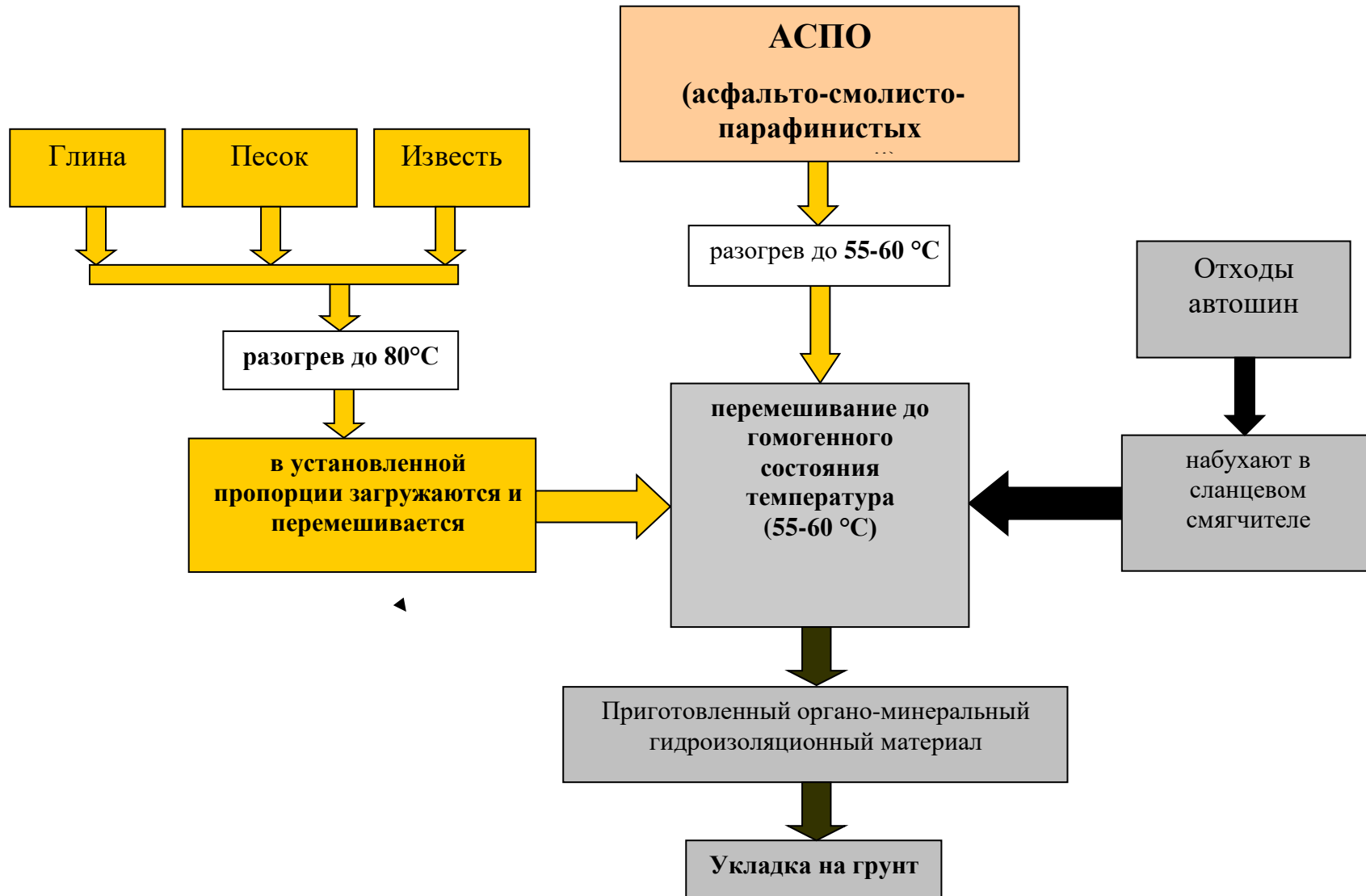


Рисунок 2- Технологическая схема приготовления образца органо-минерального гидроизоляционного материала на основе АСПО

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ (CONCLUSION)**

Научное значение работы заключается в расширении возможностей увеличения гидроизоляционного материала производств с использованием нефтяных отходов, как вторичного сырьевого запаса, в целях решения экологических проблем нефтедобывающих регионов Кызылординской области.

Разработанный в лабораторных условиях гидроизоляционный материал, отвечающий нормативным требованиям, подтверждается опытно-промышленными испытаниями и пилотным проектом.

## **КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ (CONFLICT OF INTEREST)**

Авторы подтверждают, что представленные данные не содержат конфликта интересов.

## **БИБЛИОГРАФИЯ (BIBLIOGRAPHY):**

1. Назарбаев, Н.А. Стратегия «Казахстана – 2030 : монография / Н.А. Назарбаев. - Алматы: Білім, 1998.– 130с. – Текст : непосредственный.
2. Ручникова, О.И. Утилизация асфальто-смоло-парафиновых отложений при производстве гидроизоляционного покрытия / О.И. Ручникова. - Текст : непосредственный // Нефтяное хозяйство - 2003. – Вып. 3. - С. 103-105.
3. Ручникова О.И. Утилизация асфальто-смоло-парафиновых отложений при производстве гидроизоляционного покрытия. //Нефтяное хозяйство- 2003. – Вып. 3. - С. 103-105.
4. Ручникова, О.И. Экологическая безопасная утилизация твердых нефтеотходов / О.И. Ручникова. – Текст : непосредственный // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе - 2003. – Вып. 4. – С. 29-30.
5. Солодова, Н. Л. Волновые технологии в нефтедобыче и нефтепереработке : учебное пособие / Н.Л. Солодова, Р.З. Фахрутдинов, Т.Ф. Ганиева. – Казань: КНИТУ, 2012. – 84 с. - ISBN 978-5-7882-1252-4. – Текст : непосредственный.