

О. Б. Гринишин, д-р техн. наук, професор
Національний університет «Львівська політехніка»
orcid.org/0000-0003-4103-3784
e-mail: oleh.b.hrynyshyn@lpnu.ua;

Ю. З. Знак
Національний університет «Львівська політехніка»
e-mail: yurii.z.znak@lpnu.ua

ПРОЛІЗ ВУГЛЕВОДНЕВОЇ ЧАСТИНИ НАФТОВИХ ШЛАМІВ, УТВОРЕНИХ ВНАСЛІДОК ПЕРЕРОБКИ НАФТИ

Вступ

Нафтовмісні відходи належать до категорії найбільш небезпечних серед промислових відходів. Вони формуються в результаті роботи підприємств, що займаються видобутком, транспортуванням та переробкою нафти, а також виникають під час експлуатації техніки та обладнання, яке використовує мастильні матеріали. До цієї групи відходів належать відпрацьовані масла, нафтові шлами, асфальто-смоло-парафінові залишки тощо. Обсяги таких відходів щороку зростають, що робить питання їх ефективної утилізації все більш актуальним.

Основну масу нафтовмісних відходів складають нафтові шлами, які утворюються під час зберігання і перероблення нафти. Зазвичай вони накопичуються у спеціальних ставках-накопичувачах, що розташовані поруч із нафтопереробними підприємствами або нафтопромислами. Таке зберігання призводить до забруднення ґрунтів, підземних вод та атмосферного повітря. Попри шкідливий вплив на навколишнє середовище, нафтові шлами також можуть бути цінним джерелом вуглеводнів для подальшого використання.

Постановка задачі

Встановлено, що нафтові шлами містять у своєму складі нафтові вуглеводні, кількість яких визначається специфікою виробничого процесу, умовами та тривалістю їх зберігання. У зв'язку з цим одним із пріоритетних напрямів наукових досліджень є виділення вуглеводневої фракції з таких відходів та пошук оптимального способу її подальшої переробки. Незважаючи на значний потенціал, нині нафтові шлами використовуються досить обмежено та неефективно. Одним із найбільш перспективних методів їх утилізації вважається термічна деструкція, зокрема низькотем-

пературний піроліз. Цей процес дозволяє отримати легкі вуглеводні, які можуть бути використані як сировина для виробництва моторних палив. З огляду на зазначене, саме цей спосіб переробки нафтових шламів, на нашу думку, є найдоцільнішим для впровадження в промислових масштабах.

Аналіз останніх досліджень і публікацій

Нафтошлами представляють собою складні багатоконпонентні системи, що містять органічні речовини (зокрема, нафтові продукти), тверді неорганічні включення (такі як пісок, глина, оксиди металів) і воду [1–2]. Їх утворення відбувається на різних етапах нафтового циклу – під час видобутку сировини на родовищах, а також у процесах транспортування та переробки нафти [3–4].

У більшості випадків ці відходи накопичуються у спеціальних резервуарах або відкритих ставках, що функціонують як тимчасові або постійні сховища, і чинять серйозний негативний вплив на навколишнє середовище, забруднюючи повітря, ґрунти та підземні води [5–6]. Ситуацію ускладнює багаторічне накопичення значних об'ємів нафтошламів, що потребують утилізації. Водночас у складі таких відходів міститься значна частка вуглеводнів різної структури, які можуть слугувати цінною сировиною для підприємств нафтопереробної та нафтохімічної галузей. У зв'язку з цим актуальність проблеми ефективної переробки вуглеводневої фракції нафтових шламів не викликає сумнівів [7–8].

Процес переробки нафтошламів ускладнюється їх неоднорідністю, що зумовлена нерівномірністю складу на різних глибинах резервуарів зберігання. Крім того, шлами часто містять значну кількість сторонніх механічних домішок – мінеральних частинок, піску, опалого листя або навіть побутових відходів [9]. Через це найчастіше

до переробки залучають лише верхній шар осадів із шламонакопичувачів.

Переважає більшість існуючих технологій утилізації передбачає вилучення органічної складової за допомогою мобільних трифазних центрифуг [10–11]. Отриману в результаті органічну фазу транспортують для подальшого використання, тоді як водна фаза, що містить механічні домішки, залишається у шламовій ємності. Органічні залишки, як правило, використовуються як паливо [12], або ж у деяких випадках направляються разом із нафтою на подальшу переробку на нафтопереробних підприємствах [13]. Варто зазначити, що спалювання цієї фракції супроводжується утворенням золи, яка забруднює повітря, тому цей метод не можна вважати екологічно доцільним [14].

Також відомі способи термічного розкладу (піролізу) нафтових шламів, включаючи процеси коксування [15–16]. Проте ці технології залишаються недостатньо опрацьованими та поширеними. Їхнє впровадження потребує значних фінансових витрат і встановлення спеціалізованого обладнання. Крім того, важливою задачею є детальне дослідження особливостей термічної деструкції шламів різного походження.

З огляду на те, що хімічний склад як самих нафтових шламів, так і виділеної з них органічної частини може суттєво варіюватися, актуальним є розроблення гнучких та ефективних технологій утилізації, здатних адаптуватися до відходів різного складу та походження.

Мета статті – вивчити процес низькотемпературного піролізу вуглеводневої частини нафтових шламів, утворених при переробці нафти,

вивчити властивості продуктів піролізу та запропонувати раціональні шляхи їхнього використання.

Виклад основного матеріалу

Матеріалом для проведення досліджень слугували нафтові шлами, що утворилися в процесі переробки нафти на підприємстві ПАТ «Нафтохімік Прикарпаття» (м. Надвірна, Івано-Франківська область). Відібрання проб здійснювалося з резервуара тривалого зберігання (ставка-накопичувача) на різній глибині. За фізичними характеристиками нафтові шлами являють собою густу масу, яка містить воду та механічні домішки різної гранулометричної структури. Детальний аналіз їх складу та властивостей представлено у роботі [9].

Для вилучення органічної (вуглеводневої) фракції з нафтошламів застосовували метод термообробки із додаванням води та перемішуванням за температури 90 °С. У таких умовах відбувалося ефективне відділення водної фази та твердих включень. Отриману забруднену органічну фазу осушували за допомогою хлориду кальцію, а подальше фільтрування при температурі 80–90 °С дозволяло вилучити частинки CaCl_2 і залишкові механічні включення.

З метою визначення температурного діапазону термічної деструкції компонентів органічної частини шламів та дослідження їх поведінки під час нагрівання були проведені дериватографічні аналізи. Для цього використовувався прилад Q-1500D (система Паулік-Паулік-Рдей), дослідження проводили в атмосфері азоту. Як дослідний матеріал використовувався усереднений зразок вуглеводневої фракції нафтошламів тривалого зберігання (рис. 1).

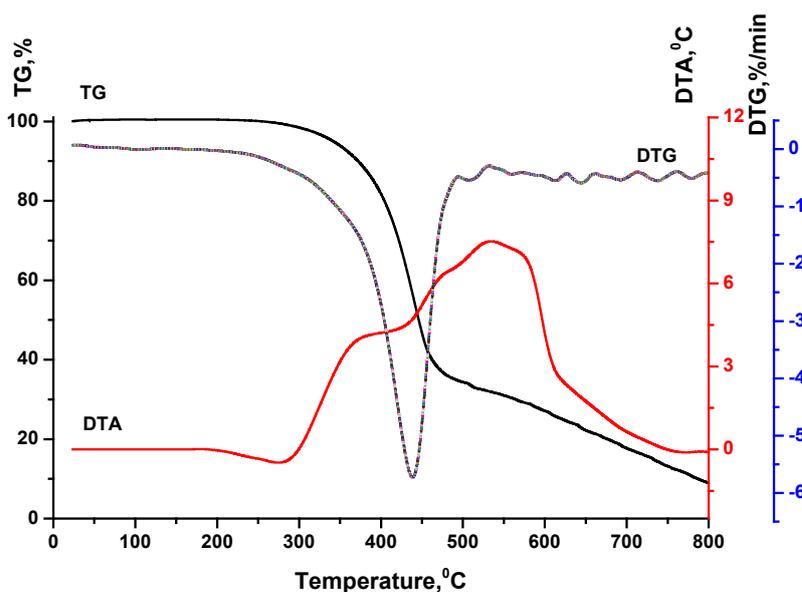


Рис. 1. Дериватограма органічної частини нафтошламу тривалого зберігання

У результаті проведених термогравіметричних досліджень було встановлено, що в температурному діапазоні 20–371 °С на кривій TG спостерігається зниження маси зразка, що супроводжується чітко вираженим ендотермічним ефектом на кривій ДТА. Це свідчить про випаровування легколетких фракцій, присутніх у нафтошламових пробах. У зазначеному температурному діапазоні також фіксується початок поліконденсаційних реакцій нестабільних високомолекулярних сполук, про що свідчить поява екзотермічного ефекту на ДТА при температурах вище 300 °С.

Подальше інтенсивне зниження маси зразка в інтервалі 371–485 °С вказує на активну фазу термічної деструкції органічних компонентів нафтошламів. Цей процес супроводжується ендотермічною реакцією, що чітко проявляється на ДТА-кривій. Завершення стадії деструкції супроводжується ущільненням залишкової маси, що виражається у вигляді екзотермічного ефекту на ДТА при температурах понад 485 °С та суттєвим зменшенням швидкості втрати маси.

У температурному діапазоні вище 485 °С темп втрати маси суттєво знижується, що свідчить про домінування процесів ущільнення та конденсації над подальшою деструкцією. У цьому інтервалі на кривій ДТА знову спостерігається екзотермічний пік, що пов'язаний із процесами коксоутворення та структурних перетворень вуглецевмісного залишку.

На основі аналізу термогравіметричних та дериватографічних даних встановлено, що найбільш доцільним температурним інтервалом для термічної деструкції нафтошламів є 420–460 °С. Саме в цьому діапазоні відбувається найінтенсивніша втрата маси, що вказує на активне розкладання органічної фази. З огляду на ці результати,

для подальших експериментів із низькотемпературного піролізу було обрано температуру 440 °С.

Піроліз органічної частини нафтошламів здійснювали у лабораторній установці, яка включала металевий герметичний реактор, холодильник для конденсації продуктів та приймальну колбу. Температуру в реакторі контролювали термопарою. Наважку попередньо підготовленого зразка поміщали в реактор, який герметично закривали кришкою на болтових з'єднаннях. Холодильник з'єднували з газовідвідною трубкою реактора, після чого запускали електричний нагрівач і забезпечували циркуляцію охолоджувальної води.

Температура поступово підвищувалась до встановленого робочого значення. Утворений під час піролізу піроконденсат конденсувався в холодильнику та стікав у приймальну колбу. Несконденсовані газоподібні продукти (пірогази) відводилися в атмосферу. Після завершення процесу (тобто припинення надходження конденсату до приймача) нагрів припиняли. Маса піроконденсату визначалася зважуванням колби до і після досліду. Після охолодження реактор також зважували для оцінки маси твердого залишку.

У результаті піролізу було отримано три фази продуктів: піроконденсат (суміш вуглеводнів, що утворилися внаслідок термодеструкції), тверді залишки у реакторі та газова фаза. Подальші дослідження були зосереджені на аналізі піроконденсату та твердого залишку. Газову фазу не вивчали, оскільки в промислових умовах її зазвичай використовують як паливо для технологічних потреб, шляхом спалювання з метою отримання теплової енергії. Дані матеріального балансу процесу піролізу вуглеводневої фракції наведено у табл. 1.

Таблиця 1

Матеріальний баланс процесу піролізу вуглеводневої частини нафтошламу тривалого зберігання

Сировина і продукти	Кількість, % мас.
Взято:	
Нафтошлам (вуглеводнева частина)	100,0
Отримано:	
Піроконденсат	84,0
Залишок	10,2
Газ і втрати	5,8
Всього:	100,0

Піроконденсат, отриманий в результаті піролізу, представляє собою прозору рідину світлокоричневого відтінку з характерним запахом, типовим для продуктів термічного розкладу. У таблиці 2 наведено основні фізико-хімічні характеристики цього піроконденсату. Всі проведені аналізи піроконденсату, його виділених фракцій та

твердого залишку виконувалися за загальноприйнятими стандартизованими методиками.

Фракційний склад світлих фракцій піроконденсату визначали за допомогою апарата АРНС. Йодне число рідких фракцій було визначене відповідно до методу Маргошеса. Додатково було визначено такі показники, як температура спала-

ху у закритому та відкритому тиглях, температури застигання і помутніння, густина та показник заломлення піроконденсату і його фракцій.

Високе йодне число свідчить про наявність у піроконденсаті значної кількості ненасичених вуглеводнів. Показник заломлення вказує на домінування ароматичних сполук у складі піроконден-

сату, що підтверджується також відносно низькою температурою застигання. Низька температура спалаху робить піроконденсат непридатним для використання як пічне або котельне паливо. Температура початку кипіння піроконденсату становить 64 °С, що є вищим значенням у порівнянні зі звичайними нафтовими фракціями.

Таблиця 2

Характеристика піроконденсату піролізу вуглеводневої частини нафтошлему тривалого зберігання

Показник	Значення показника
Зовнішній вигляд	В'язка рідина коричневого кольору
Густина, кг/м ³	852,6
Показник заломлення	1,5108
Вміст сірки, % мас.	1,25
Температура застигання, °С	-2
Температура спалаху	
у відкритому тиглі, °С	56
у закритому тиглі, °С	30

Наступним кроком досліджень стало розділення піроконденсату на вузькі фракції – бензинову, дизельну та залишкову – з подальшим вивченням їхніх властивостей для визначення можливих напрямків практичного застосування. Розділення здійснювали на класичній лабораторній установці для фракційного поділу світлих нафтопродуктів, що складається з колби, колбонагрівача, водяного холодильника, «павука» та приймачів для збору окремих фракцій.

У табл. 3 наведено основні характеристики бензинової фракції піроконденсату, яка дісталася при температурі кипіння до 200 °С. Виявлено, що ця фракція має дещо ускладнений фракційний склад. Вміст сірки перевищує нормативи, що пред'являються до комерційних автомобільних бензинів. Крім того, фракція містить значну кількість ненасичених вуглеводнів, про що свідчить високе йодне число. Через такі особливості ця бензинова фракція не може бути використана як складова товарних автомобільних бензинів без попередньої додаткової переробки.

Таблиця 3

Характеристика бензинової фракції піроконденсату піролізу вуглеводневої частини нафтошлему тривалого зберігання

Показник	Значення показника
Зовнішній вигляд	Прозора рідина світло-жовтого кольору
Вихід на піроконденсат, % мас.	15,4
Густина, кг/м ³	752
Показник заломлення	1,5138
Фракційний склад, °С:	
п.к.	64
10 %	78
50 %	131
90 %	179
к.к.	201
Вміст сірки, % мас.	0,74
Йодне число, г I ₂ /100 г	70,4

Для того, щоб бензинова фракція піроконденсату, отриманого в результаті піролізу нафтошлему, могла застосовуватись як складова частина товарних автомобільних бензинів, необхідно здійснити її гідрооблагородження. Цей процес включає гідрування ненасичених вуглеводнів і гідроочистку з метою зменшення вмісту сірки. Подальша переробка цієї фракції на установці каталітичного риформінгу дозволить підвищити її

октанове число. Варто відзначити, що таку додаткову обробку бензинової фракції піроконденсату можна проводити у суміші з бензином, який отримується при переробці сирової нафти на нафтопереробних заводах.

Дизельна фракція піроконденсату, що кипить у діапазоні 200-350 °С, характеризується високою температурою спалаху, що відповідає вимогам для дизельних палив (табл. 4). Низькотемпера-

турні властивості, які оцінюються за температурами помутніння і застигання, дозволяють використовувати цю фракцію для виробництва літніх дизельних палив. Проте, високий вміст сірки та значна кількість ненасичених вуглеводнів вимагають додаткових стадій очищення.

Тому дизельну фракцію піроконденсату також рекомендується піддавати гідрооблагороженню, яке включає гідрування і гідроочистку для зниження вмісту сірки. Після такої обробки ця фракція може бути використана як складова частина товарних дизельних палив.

Таблиця 4

Характеристика дизельної фракції піроконденсату піролізу вуглеводневої частини нафтошляму тривалого зберігання

Показник	Значення показника
Зовнішній вигляд	Прозора рідина жовтого кольору
Вихід на піроконденсат, % мас.	38,7
Густина, кг/м ³	849
Показник заломлення	1,4984
Йодне число, г I ₂ /100 г	62,7
Фракційний склад, °С:	
п.к.	196
10 %	229
50 %	280
90 %	334
98 %	351
Вміст сірки, % мас.	1,08
Температура помутніння, °С	-3
Температура застигання, °С	-9
Температура спалаху в закритому тиглі, °С	74

Залишок після перегонки піроконденсату при температурі понад 350 °С є в'язким матеріалом, який за зовнішнім виглядом нагадує пластичне мастило (табл. 5). Він містить значну кількість ненасичених вуглеводнів, що підтверджується високим йодним числом, а також має підвищений вміст сірки. Низькотемпературні характеристики, зокрема температура застигання, у поєднанні з дуже високою температурою спалаху ускладню-

ють застосування цього залишку як компонента паливного мазуту. Втім, можливо додавати його у невеликих дозах до паливних мазутів, за умови проведення додаткових досліджень. Ще одним перспективним напрямком використання цього залишку є виготовлення різних видів пластичних мастил, зокрема консерваційних, що також потребує подальшого вивчення.

Таблиця 5

Характеристика залишку перегонки піроконденсату піролізу вуглеводневої частини нафтошляму тривалого зберігання

Показник	Значення
Зовнішній вигляд	В'язкий продукт темно-коричневого кольору
Вихід на піроконденсат, % мас.	45,9
Густина, кг/м ³	926
Показник заломлення	1,5276
Вміст сірки, % мас.	1,59
Йодне число, г I ₂ /100 г	52,3
Температура застигання, °С	+17
Температура спалаху	
у відкритому тиглі, °С	137
у закритому тиглі, °С	104

Для визначення концентрації окремих хімічних елементів у піроконденсаті, а також у його виділених фракціях і залишку був застосований метод рентгенофлуоресцентного спектрального аналізу (табл. 6). Дослідження проводили на високоточному аналізаторі Elvax Light SDD.

Було виявлено, що вміст металів у піроконденсаті, його фракціях і залишку є досить низьким. Серед ідентифікованих металів виявлені так звані випадкові домішки, зокрема кальцій (Ca). Позитивним фактом є відсутність у піроконденсаті та його фракціях важких металів, характерних для

важких нафтових фракцій і залишків, таких як ванадій (V) і нікель (Ni). Згідно з класичними уявленнями про нерівномірний розподіл металів у нафтових фракціях, у фракціях досліджуваного піроконденсату спостерігається збільшення кон-

центрації металів зі зростанням температури кипіння фракцій. Невеликий вміст металів у піроконденсаті та його фракціях є позитивною характеристикою, оскільки сприяє їх подальшій переробці за допомогою каталізаторів.

Таблиця 6

Вміст окремих хімічних елементів у піроконденсаті піролізу нафтошламу тривалого зберігання та його фракціях

Елемент	Вміст елемента, ppm			
	піроконденсат	бензинова фракція	дизельна фракція	залишок
Ca	42,6	22,5	40,9	74,3
Cu	18,7	17,5	18,7	22,1
Zn	1,2	0,3	1,2	2,4
Cr	5,3	0,9	1,9	6,8
Fe	9,4	0,5	0,9	12,4
Ni	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
V	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
Mn	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Ba	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Mo	8,7	0,5	3,2	16,8
Pb	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0

Для дослідження основних властивостей твердого залишку, отриманого в результаті піролізу вуглеводневої складової нафтових шламів, було

проведено визначення зольності, вмісту летких речовин і вологи, а також вивчення елементного складу за допомогою рентгенофлуоресцентного аналізу (табл. 9).

Таблиця 7

Загальна характеристика твердого залишку піролізу вуглеводневої частини нафтошламів тривалого зберігання

Показник	Значення
Зольність, % мас.	19,5
Вміст вологи, % мас.	0,35
Вміст летких, % мас.	10,4

Таблиця 8

Вміст окремих хімічних елементів у золі залишку, отриманого при піролізі вуглеводневої частини нафтошламу тривалого зберігання

Елемент	Вміст, ppm
Mg	5742,4
Al	4233,5
Si	225347,5
P	75645,7
S	185625,2
K	3815,4
Ca	219142,3
Ti	2816,4
Cr	1815,3
Mn	878,3
Fe	37415,6
Ni	2556,1
Cu	18325,7
Zn	152648,7
Sr	314,2
Pb	3817,7

Було встановлено, що зольність залишку становить 19,5 %. Аналіз показав, що у складі залишку піролізу міститься багато різних хімічних елементів (усього ідентифіковано 16), серед яких найбільший вміст мають кальцій (Ca), кремній (Si), сірка (S) та цинк (Zn). Чіткої відповіді щодо причин присутності саме цих елементів у золі залишку піролізу нафтових шламів немає, однак припускається, що вони потрапляють до нафтошлему разом із нафтою або мінеральними домішками механічного походження. Порівняння матеріального балансу піролізу (табл. 1), а також вмісту хімічних елементів у піроконденсаті (табл. 6) та твердому залишку (табл. 8) показало, що більша частина металів, присутніх у вуглеводневій частині нафтошлему, переходить у тверду фазу під час піролізу. Враховуючи склад і властивості твердого залишку, отриманого в результаті низькотемпературного піролізу органічної частини нафтових шламів, пропонується його застосування у дорожньому будівництві, зокрема для формування нижнього шару дорожнього покриття. Крім того, перспективним напрямом використання цього залишку є виробництво твердопаливних брикетів, проте для реалізації цього методу необхідно провести додаткові дослідження.

Висновки

Встановлено принципову можливість переробки вуглеводневої частини нафтових шламів, утворених під час переробки нафти, методом низькотемпературного піролізу з отриманням рідких і твердих продуктів, які можуть бути використані у виробництві моторних палив та інших матеріалів.

Піроліз вуглеводневої частини нафтових шламів проведено при температурі 440 °С, в результаті чого отримано 84,0 % маси піроконденсату, 10,2 % — твердого залишку і 5,8 % — газу піролізу.

Світлі фракції піроконденсату після розділення можуть служити сировиною для виробництва товарних моторних палив. Для цього необхідне додаткове гідрооблагородження, яке включає гідрування ненасичених вуглеводнів, зниження вмісту сірки та підвищення октанового числа бензинової фракції. Залишок після розділення піроконденсату може використовуватися як компонент мазуту або добавка до пластичних масил.

Твердий залишок, отриманий у процесі піролізу нафтових шламів, рекомендується застосовувати у дорожньому будівництві для облаштування нижніх шарів дорожнього покриття.

Перспективи подальших досліджень

Для вдосконалення дослідженого процесу піролізу вуглеводневої частини нафтових шламів є два перспективних напрямки. Перший – вивчення процесу піролізу бруто-нафтошламів, тобто нафтових шламів без виділення органічної частини. Другий напрям – використання для проведення піролізу проточного реактора безперервної дії. Це, на нашу думку, дасть змогу отримати з нафтових шламів більшу кількість світлих продуктів.

ЛІТЕРАТУРА

- [1] Рагімова К., Абдуллаєва Н. Особливості знешкодження нафтовмісних промислових відходів, 2015. *Науковий вісник НЛТУ України*, 2015. 25(3). С. 106–112.
- [2] Islam B. Petroleum sludge, its treatment and disposal: A review. *International Journal of Chemical Science*, 2015. 13. P.1584–1602.
- [3] Kobilov N., Khamidov B., Shukurov A., Kodirov S., Sharifov G., Shukhratov J. Study of oil sludge of oil refinery and their processing. *The Austrian Journal of Technical and Natural Sciences*, 2023. № 9–10. P. 67–70.
- [4] Aliyev G. S., Hajiyeva R. J., Ahmadova E. N., Imanova T. R., Rahimov M. G. Analysis of Physico-Chemical Methods for Investigation of Oil Sludge. *Journal of Survey in Fisheries Sciences*, 2023. 10(2S). P. 826–830.
- [5] Абдуллаєва І. Ю. Підвищення рівня екологічної безпеки при утилізації відходів нафтового видобутку. Дис. канд. техн. наук. Суми: Сумський державний університет, 2016.
- [6] Шкіца Л. С., Троценко А. В. Зберігання відходів нафтогазової промисловості та шляхи їх утилізації. *Прикарпатський вісник НТШ*, 2010. 4(12), С. 105–112.
- [7] Pauzi N.N.M., Shah M.S.A. A review on the treatment of petroleum sludge and use as construction materials. *Civil and Sustainable Urban Engineering*, 2022. 2(1). P 12–20.
- [8] Yuxiao S., Yi L., Jianqi C., Yuan H., Hao L., atc. Physical pretreatment of petroleum refinery wastewater instead of chemicals addition for collaborative removal of oil and suspended solids. *Journal of Cleaner Production*, Elsevier, 2021. 278. P. 12–38.
- [9] Знак Ю. З., Гринишин О. Б., Червінський Т. І. Вивчення складу та властивостей нафтошламів, утворених внаслідок переробки нафти. *Хімія, технологія речовин та їх застосування*, 2023. 1(6). С. 69–74.
- [10] Johnson O., Affam A. Petroleum sludge treatment and disposal: A review. *Environmental Engineering Research*, 2019. 24(2), P. 191–201.
- [11] Шестопалов О. В. Охорона навколишнього середовища від забруднення нафтопродуктами. Навчальний посібник, Харків: НТУ ХПІ, 2015.

- [12] Aitkaliyeva G., Yelubay M., Ismailova A., Mas-sakbayeva S., Baisariyeva A. Oil Sludge and Methods of Its Disposal. *Pol. J. Environ. Stud.*, 2022. 31(6). P. 5563–5569.
- [13] Chelyadyn V., Bogoslavets M., Chelyadyn L., Poznyak O., Novosad P. Sludge of Oil Refining Units and Their Processing. *Journal of Ecological Engineering*, 2020. 21. P. 169–177.
- [14] Humadi J. I., Jafar S. A., Ali N. S., Ahmed M. A., Mzeed M. J., Al-Salhi R. J., atc. Recovery of fuel from real waste oily sludge via a new eco-friendly surfactant material used in a digital baffle batch extraction unit. *Scientific Reports*. [Online] 2023, 13. www.nature.com/scientificreports (accessed June 19, 2023).
- [15] Вдовенко С. В., Бойченко С. В. Розробка комплексного методу переробки нафтошламів. *Східно-Європейський журнал передових технологій*, 2015. 1/6 (73). С. 8–12.
- [16] Jia H., Zhao S., Zhou X., Qu C., Fan D., Wang C. Low-temperature pyrolysis of oily sludge: roles of Fe/Al-pillared bentonites. *Archives of Environmental Protection*, 2017. 43. P. 82–90.

Гринишин О. Б., Знак Ю. З.

ПРОЛІЗ ВУГЛЕВОДНЕВОЇ ЧАСТИНИ НАФТОВИХ ШЛАМІВ, УТВОРЕНИХ ВНАСЛІДОК ПЕРЕРОБКИ НАФТИ

У статті запропоновано метод одержання компонентів моторних палив шляхом низькотемпературного піролізу вуглеводневої частини нафтових шламів тривалого зберігання. Перевагою цього методу є можливість переробки сировини будь-якого складу. Для досліджень використовували нафтові шлами, утворені при переробці нафти на ПАТ «Нафтохімік Прикарпаття» (м. Надвірна, Івано-Франківська обл.). Відбір проб здійснювалося з ставка-накопичувача тривалого зберігання на різних глибинах. Далі з використанням методів термообробки з додаванням води, відстоювання, фільтрування та осушування від нафтових шламів відділяли органічну (вуглеводневу) частину. На основі результатів дериватографічного аналізу встановлено, що оптимальним температурним інтервалом для термічної деструкції вуглеводневої частини нафтошламів є 420–460 °С. Процес піролізу проводили на лабораторній установці періодичної дії при температурі 440 °С, у металевому герметичному реакторі з водяним холодильником і колбою-приймачем. В результаті піролізу отримували рідкий піроконденсат, твердий залишок у реакторі та газу піролізу. Піроконденсат розділяли на вузькі фракції – бензинову, дизельну та залишок – та досліджували їхні властивості для визначення напрямків практичного застосування. Бензинова фракція містить високий вміст сірки та ненасичених вуглеводнів, тому її можна використовувати як компонент товарних бензинів після гідроочистки та каталітичного риформінгу. Аналогічно дизельна фракція, після гідроочистки, придатна для виробництва товарного дизельного палива. Залишок після перегонки піроконденсату може слугувати компонентом мазуту або добавкою до пластичних масил. Твердий залишок, що утворюється в процесі піролізу, рекомендовано застосовувати у дорожньому будівництві для облаштування нижніх шарів дорожнього покриття. За допомогою рентгенофлуоресцентного спектрального аналізу встановлено, що вміст металів у піроконденсаті, його фракціях і залишку є досить низьким, що сприяє їх подальшій переробці на каталітичних процесах. У фракціях досліджуваного піроконденсату спостерігається збільшення концентрації металів зі зростанням температури кипіння фракцій.

Ключові слова: нафтові шлами, піроліз, піроконденсат, бензинова фракція, дизельна фракція, залишок.

Grynishyn O., Znak Yu.

PYROLYSIS OF THE HYDROCARBON PART OF OIL SLUDGE FORMED AS A RESULT OF OIL REFINING

The article proposes a method for obtaining motor fuel components by low-temperature pyrolysis of the hydrocarbon part of long-term storage oil sludge. The advantage of this method is the possibility of processing raw materials of any composition. For the research, oil sludges formed during oil processing at PJSC "Neftekhimik Prykarpattya" (Nadvirna, Ivano-Frankivsk region) were used. Sampling was carried out from a long-term storage pond at different depths. Then, using heat treatment methods with the addition of water, settling, filtering and drying, the organic (hydrocarbon) part was separated from the oil sludges. Based on the results of derivatographic analysis, it was established that the optimal temperature range for thermal destruction of the hydrocarbon part of oil sludges is 420–460 °C. The pyrolysis process was carried out on a laboratory batch plant at a temperature of 440 °C, in a metal sealed reactor with a water cooler and a receiving flask. As a result of pyrolysis, liquid pyrocondensate, solid residue in the reactor and pyrolysis gases were obtained. The pyrocondensate was separated into narrow fractions – gasoline, diesel and residue – and their properties were studied to determine the directions of practical application. The gasoline fraction contains a high content of sulfur and unsaturated hydrocarbons, so it can be used as a component of commercial gasoline after hydrotreating and catalytic reforming. Similarly, the diesel fraction, after hydrotreating, is suitable for the production of commercial diesel fuel. The residue after distillation of pyrocondensate can serve as a component of fuel oil or an additive to plastic lubricants. The solid residue formed during pyrolysis is recommended for use in road construction for the arrangement of the lower layers of the road surface. Using X-ray fluorescence spectral analysis, it was established that the content of metals in the pyrocondensate, its fractions and the residue is quite low, which contributes to their further processing by catalytic processes. In the fractions of the studied pyrocondensate, an increase in the concentration of metals is observed with an increase in the boiling point of the fractions.

Keywords: oil sludge, pyrolysis, pyrocondensate, gasoline fraction, diesel fraction, residue.

Стаття надійшла до редакції 06.10.2025 р.
Прийнято до друку 10.12.2025 р.