УДК 574.6:66.092.89:628.385
МРНТИ 87.53.13; 87.15.15
DOI 10.37238/2960-1371.2960-138X.2026.103(3).28

Кузьмина Р. И.

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г.Чернышевского, Саратов, Россия

E-mail: kuzminaraisa@mail.ru

ТЕРМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД ОБЪЕКТОВ КПО б.в. И ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Аннотация. В статье представлены результаты комплексного исследования процессов пиролитической конверсии осадков хозяйственно-бытовых сточных вод Карачаганакского нефтегазоконденсатного месторождения (компания «Карачаганак Петролиум Оперейтинг б.в.», КПО б.в.). Опытно-лабораторные испытания проведены на базе аккредитованной испытательной лаборатории экологии и биогеохимии ЗКУ им. М. Утемисова совместно с аккредитованной лабораторией Института химии СГУ им. Н.Г. Чернышевского. На основе данных совмещенного термогравиметрического (ТГ) и дифференциально-термического анализа (ДТА) детально изучена трехстадийная динамика термоокислительной деструкции осадка в интервале температур от 20 до 1000 °C. В результате термолиза получены углеводородный газ, жидкая фракция и твердый углеродистый остаток. Методом БЭТ определена удельная площадь поверхности углеродистого остатка (154 м²/г). Доказано, что термическая обработка обеспечивает полную дезинфекцию осадка и очистку матрицы от тяжелых металлов (Hg, Cd). Подтверждена высокая сорбционная способность углеродистого остатка по отношению к нефти и моторным маслам, обоснована экономическая рентабельность (38%) его применения в качестве экологического сорбента.

Ключевые слова: осадки сточных вод; пиролиз; ДТА; ТГ; метод БЭТ; сорбционная емкость; нефтепоглощение; тяжелые металлы; детоксикация; экологический сорбент.

Введение

Проблема утилизации и обезвреживания отходов очистных сооружений - осадков сточных вод (ОСВ) - является одной из наиболее острых экологических задач для крупномасштабных объектов нефтегазовой отрасли [1, 2]. На Карачаганакском нефтегазоконденсационном месторождении (Бурлинский район Западно-Казахстанской области), эксплуатируемом компанией «Карачаганак Петролиум Оперейтинг б.в.» (КПО б.в.), осадки бытовых сточных вод обезвоживаются на иловых площадках и сжигаются в инсинераторе Экоцентра. Однако при сжигании ила образуются спекшиеся комки, способные вызывать повреждения печного оборудования, что делает необходимым поиск альтернативных ресурсосберегающих решений [1, 3].

Иловые осадки представляют собой сложную многокомпонентную систему, содержащую органическую составляющую (25-30 масс. %) и неорганическую часть (70-75 масс. %) [1, 4] . Наряду с ценными элементами осадки содержат патогенную микрофлору и соединения тяжелых металлов, миграция которых в почву и подземные горизонты создает значительные экотоксикологические риски [1, 5].

Наиболее перспективным подходом к регенерации ресурсопотенциала и детоксикации шлама является высокотемпературный пиролиз [1, 6]. Процесс позволяет осуществить полную термическую стерилизацию исходного материала и превратить его в горючий газ, жидкие углеводородные фракции и твердый углеродсодержащий остаток [1, 7].

Цель исследования: Разработка методологии пиролитической переработки осадков бытовых сточных вод объектов КПО б.в., определение оптимальных параметров процесса, изучение термохимических превращений (по данным ДТА/ТГ) и сорбционных свойств получаемого углеродистого остатка для ликвидации нефтяных загрязнений.

Материалы и методы исследования

Объекты исследований. Объектами исследования являлись репрезентативные пробы иловых осадков хозяйственно-бытовых сточных вод, отобранные на иловых площадках Экоцентра компании КПО б.в. (Карачаганакское НГКМ, ЗКО) [1, 3].

База проведения исследований. Лабораторные испытания, химический и радиометрический анализы выполнялись на базе аккредитованной испытательной лаборатории экологии и биогеохимии НАО «Западно-Казахстанский университет им. М. Утемисова» (г. Уральск) совместно с аккредитованной испытательной лабораторией Института химии Саратовского национального исследовательского государственного университета им. Н.Г. Чернышевского (СГУ, г. Саратов) в рамках научно-исследовательского контракта № AP/D/17/0905 (Дополнение № 03 от 12.05.2021 г.).

Методика комплексного термического анализа (ДТА/ТГ). Исследование термоокислительной деструкции проводилось методом совмещенного термического анализа (дифференциально-термического анализа ДТА и термогравиметрии ТГ) в интервале температур от 20 до 1000 °C. Измерялись величина тепловых эффектов (ДТА, мкВ) и динамика потери массы образца (ТГ) [8].

Методика пиролиза. Термическая обработка предварительно высушенного при 100-140 °C осадка проводилась в герметичном периодическом реакторе при атмосферном давлении в среде инертного газа (гелия). Нагрев осуществлен со скоростями 10, 20 и 30 град/мин [1].

Аналитическое оборудование и методы:

- *Газовый хроматографический анализ:* Продуктовый газ анализировался на хроматографе «Кристалл-2000» (колонки Porapak Q и цеолит 5А). Групповой состав жидкой фракции оценивался на хроматографе «Кристалл-5000» [1] .
- *Определение текстурных характеристик:* Удельная площадь поверхности и распределение пор углеродистого остатка по размерам определялись методом Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) [9] .
- *Оценка сорбционной емкости:* Нефтепоглощение исследовано с использованием нефти (ρ = 0,81–0,846 г/см^3) и моторного масла Т-1500 ПТД в статических и динамических условиях [1, 10, 11].

Результаты исследования

Термогравиметрический (ТГ) и дифференциально-термический (ДТА) анализ осадка.

Для детального понимания механизмов термодеструкции и физико-химических превращений илового осадка сточных вод КПО б.в. был проведен совмещенный ДТА/ТГ-анализ в интервале температур 20-1000 °С. Полученные термографические кривые четко демонстрируют трехстадийный характер процесса (рис. 1).

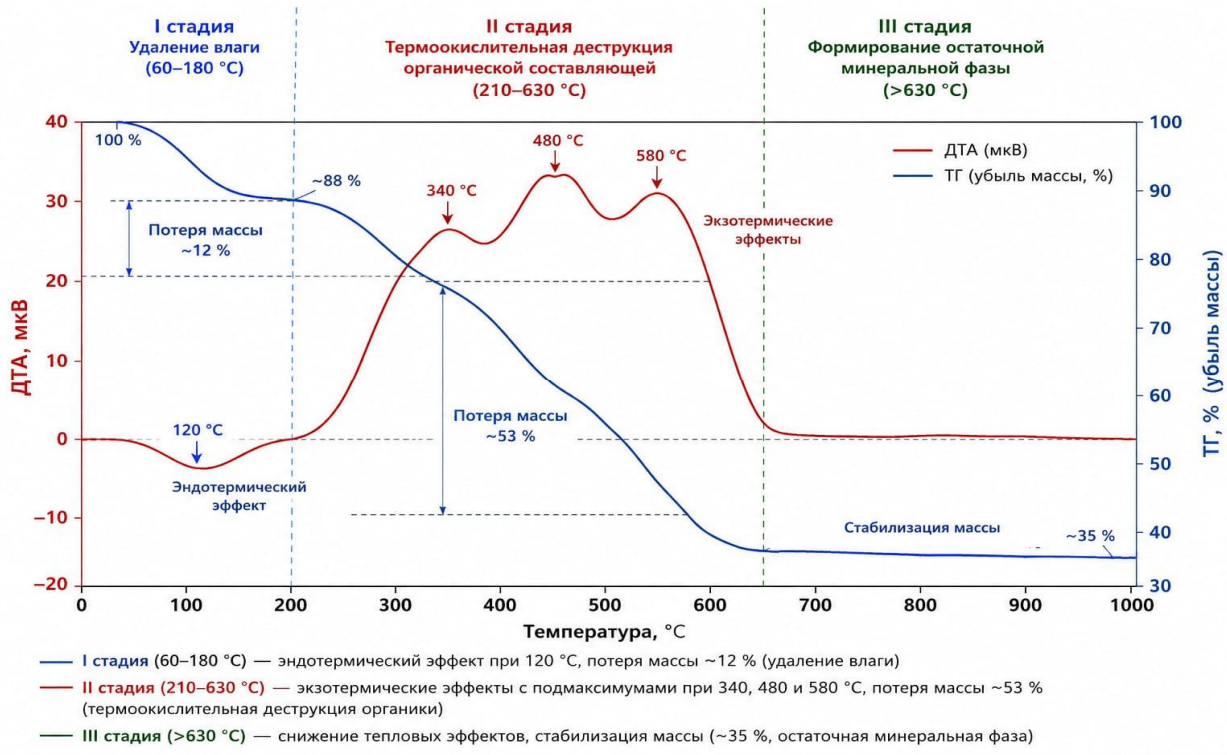


Рисунок 1 - Термограмма (кривые ДТА и ТГ) термической деструкции илового осадка бытовых сточных вод

Анализ термограммы позволяет выделить следующие ключевые стадии превращения сырья:

I стадия: Удаление влаги (60-180 °С). На кривой ДТА регистрируется четко выраженный эндотермический эффект с минимумом при температуре 120°С, обусловленный испарением физически связанной и гигроскопической влаги. Кривая ТГ фиксирует постепенное снижение массы образца с 100 до 88%, что соответствует относительной потере массы около 12%.

II стадия: Термоокислительная деструкция органической составляющей (210-630 °С). Данная стадия является наиболее интенсивной и сопровождается глубоким термическим расщеплением гумусоподобных веществ, жиров, синтетических ПАВ и белковых соединений осадка. На кривой ДТА фиксируются три последовательных экзотермических эффекта с локальными максимумами при 340°С, 480°С и 580°С, что отвечает выгоранию и пиролизу различных по молекулярной массе органических фракций. Кривая ТГ показывает максимальную скорость потери массы:

показатель снижается с 88% до 35%, что соответствует суммарному уносу летучих органических веществ на уровне 53%.

III стадия: Формирование остаточной минеральной фазы (630°C). При температурах выше 630°C происходит затухание тепловых эффектов, кривая ДТА выравнивается около нулевой линии. Кривая ТГ выходит на плато (стабилизация массы) на уровне 35% от первоначального значения. На этой стадии завершается коксование, происходят фазовые превращения минеральных компонентов (силикатов, карбонатов, алюмосиликатов) и окончательное формирование пористой структуры минерально-углеродистого остатка.

Материальный баланс пиролиза и влияние скорости нагрева.

В зависимости от скорости нагрева сырья меняется соотношение получаемых фаз (таблица 1).

Таблица 1 - Материальный баланс пиролиза илового осадка КПО б.в. (на 100 г сырья)

Продукты пиролиза	**10 °C/мин**	**20 °C/мин**	**30 °C/мин**
Объем газа, мл	13000	12600	12500
Выход газа, масс. %	12,6	14,9	13,5
Выход жидкой фракции, масс. %	25,6	24,4	20,6
Выход твердого остатка, масс. %	61,1	58,1	59,1
Потери, %	0,7	2,6	6,8

При медленном пиролизе (10°C/мин) преобладает образование жидких углеводородов (25,6 %), а при увеличении скорости до 20°C/мин интенсифицируется газообразование (14,9 %).

Состав газообразной и жидкой фракций. Газовый продукт содержит до 70 масс. % горючих компонентов (H_2 - до 33,9 %, CH_4 - до 50,7 %, CO/CO_2, углеводороды C_1-C_5) и обладает теплотой сгорания до 4000 кДж/м³. Жидкая фракция обогащена изопарафинами (32,8 %), ароматическими (25,6 %) и нафтеновыми углеводородами (23,4 %). Октановое число бензинового дистиллята составляет 92 по исследовательскому методу.

Текстурные, сорбционные свойства и детоксикация. Методом БЭТ установлено, что удельная площадь поверхности полученного в III стадии твердого остатка составляет 154 м²/г при объеме пор 0,042 см³/г.

Таблица 2 - Результаты нефте- и маслопоглощения остатком пиролиза

Температура пиролиза, °C	**Поглощение нефти, % (неизмельченный / измельченный)**	**Поглощение масла, % (неизмельченный / измельченный)**
600 °C	50,0 / 56,7	73,3 / 36,6
700 °C	53,3 / 66,7	66,7 / 33,3
800 °C	56,7 / 60,0	80,0 / 40,0

Максимальное нефтепоглощение наблюдается у измельченного образца при 700 °C (66,7 %). В процессе высокотемпературного термолиза происходит полная

стерилизация осадка и отгонка соединений тяжелых металлов (Hg, Cd). Расчет эколого-экономической эффективности подтвердил рентабельность процесса на уровне 38 %.

Заключение

Результаты ДТА/ТГ- анализа подтвердили трехстадийный характер деструкции иловых осадков КПО б.в.: удаление влаги (60-180 °C, потеря массы 12%), термоокислительная деструкция органики (210-630 °C, потеря массы 53%) и стабилизация минеральной фазы (630°C, остаточная масса 35%).

Пиролитическая переработка позволяет осуществлять полную детоксикацию и дезинфекцию шлама с получением топливного газа (4000 кДж/м^3), высокооктанового дистиллята (ИОЧ = 92) и сорбционного материала.

Полученный минерально-углеродистый остаток с удельной поверхностью 154 м²/г обладает высокой сорбционной емкостью по нефти (до 66,7 %) и моторным маслам (до 80,0 %).

Практическое применение метода экономически обосновано (рентабельность 38 %), а отработанный сорбент вторично утилизируется в асфальтобетонных композициях.

Благодарности

Работа выполнена в рамках совместного научно-исследовательского проекта между НАО «Западно-Казахстанский университет им. М. Утемисова» и СГУ им. Н.Г. Чернышевского по контракту № AP/D/17/0905 (Дополнение № 03 от 12.05.2021 г.) при финансовой и организационной поддержке компании «Карачаганак Петролиум Оперейтинг б.в.» (КПО б.в.).

ЛИТЕРАТУРА

[1] Кубашева Р.Н., Кузьмина Р.И., Кунашева З.Х. Термическая переработка осадков бытовых сточных вод // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. – 2021. – Т. 21, № 4. – С. 400–408.

[2] Захаров А.А., Есполов Т.И. Экологические проблемы утилизации промышленных и бытовых отходов в нефтегазовом регионе // Вестник Западно-Казахстанского университета. – 2022. – № 2 (86). – С. 115–124.

[3] Макеева Л.В., Смирнов Ю.В. Эколого-экономическая оценка технологий термической переработки осадков городских сточных вод // Экология и промышленность России. – 2020. – Т. 24, № 8. – С. 34–39.

[4] Huang Y., Li B., Liu D. Physicochemical characterization and thermal degradation behavior of sewage sludge // Waste Management. – 2021. – Vol. 131. – P. 201–210.

[5] Li H., Wang X., Zhao Q. Behaviour of heavy metals during the pyrolysis of sewage sludge: A review // Journal of Hazardous Materials. – 2021. – Vol. 416. – P. 125832.

[6] Bernal A., Cerdá A., Sánchez O. Sewage sludge pyrolysis for nutrient recovery and carbon sequestration: A review // Environmental Research. – 2022. – Vol. 204. – P. 112356.

[7] Wang Z., Chen D., Song X. Pyrolysis gas production from sewage sludge: A comprehensive analysis of yield and composition // Energy & Fuels. – 2023. – Vol. 37, No. 5. – P. 3412–3422.

[8] Берг Л.Г. Введение в термографию. – М.: Наука, 1969. – 395 с.

[9] Sing K.S.W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity // Pure and Applied Chemistry. – 1985. – Vol. 57, No. 4. – P. 603–619.

[10] Gao Y., Awasthi M.K., Ren X. Evaluation of biochar derived from sewage sludge pyrolysis as an adsorbent for organic pollutants // Bioresource Technology. – 2020. – Vol. 302. – P. 122842.

[11] Пат. 2734120 Российская Федерация, МПК C02F 11/12. Способ переработки осадков сточных вод / Кузьмина Р.И.; заявитель и патентообладатель СГУ им. Н.Г. Чернышевского. – № 2019134512; заявл. 28.10.2019; опубл. 12.10.2020, Бюл. № 29.

[12] Ryu C., Sharifi V.N., Swithenbank J. Waste pyrolysis and gasification: Process characterization and residue utilization // Fuel. – 2020. – Vol. 267. – P. 117180.

REFERENCES

[1] Kubasheva R.N., Kuz'mina R.I., Kunasheva Z.Kh. Termicheskaya pererabotka osadkov bytovykh stochnykh vod [Thermal processing of sewage sludge]. Izvestiya Saratovskogo universiteta. Novaya seriya. Seriya: Khimiya. Biologiya. Ehkologiya [Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology], 2021, vol. 21, no. 4, pp. 400–408. (In Russian)

[2] Zakharov A.A., Espolov T.I. Ehkologicheskie problemy utilizatsii promyshlennykh i bytovykh otkhodov v neftegazovom regione [Environmental problems of industrial and municipal waste disposal in the oil and gas region]. Vestnik Zapadno-Kazakhstanskogo universiteta [Bulletin of West Kazakhstan University], 2022, no. 2 (86), pp. 115–124. (In Russian)

[3] Makeeva L.V., Smirnov Yu.V. Ehkologo-ehkonomicheskaya otsenka tekhnologij termicheskoj pererabotki osadkov gorodskikh stochnykh vod [Ecological and economic assessment of technologies for thermal processing of urban sewage sludge]. Ehkologiya i promyshlennost' Rossii [Ecology and Industry of Russia], 2020, vol. 24, no. 8, pp. 34–39. (In Russian)

[4] Huang Y., Li B., Liu D. Physicochemical characterization and thermal degradation behavior of sewage sludge. Waste Management, 2021, vol. 131, pp. 201–210.

[5] Li H., Wang X., Zhao Q. Behaviour of heavy metals during the pyrolysis of sewage sludge: A review. Journal of Hazardous Materials, 2021, vol. 416, p. 125832.

[6] Bernal A., Cerdá A., Sánchez O. Sewage sludge pyrolysis for nutrient recovery and carbon sequestration: A review. Environmental Research, 2022, vol. 204, p. 112356.

[7] Wang Z., Chen D., Song X. Pyrolysis gas production from sewage sludge: A comprehensive analysis of yield and composition. Energy & Fuels, 2023, vol. 37, no. 5, pp. 3412–3422.

[8] Berg L.G. Vvedenie v termografiyu [Introduction to thermography]. Moscow, Nauka Publ., 1969. 395 p. (In Russian)

[9] Sing K.S.W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. Pure and Applied Chemistry, 1985, vol. 57, no. 4, pp. 603–619.

[10] Gao Y., Awasthi M.K., Ren X. Evaluation of biochar derived from sewage sludge pyrolysis as an adsorbent for organic pollutants. Bioresource Technology, 2020, vol. 302, p. 122842.

[11] Kuz'mina R.I. Sposob pererabotki osadkov stochnykh vod [Method for processing sewage sludge]. Patent RF, no. 2734120, 2020.

[12] Ryu C., Sharifi V.N., Swithenbank J. Waste pyrolysis and gasification: Process characterization and residue utilization. Fuel, 2020, vol. 267, p. 117180.

Кузьмина Р. И.

КПО б.в. ОБЪЕКТІЛЕРІНІҢ АҒЫНДЫ СУ ТҰНБАЛАРЫН ТЕРМИЯЛЫҚ ӨҢДЕУ ЖӘНЕ ОЛАРДЫ СОРБЕНТ РЕТІНДЕ ПАЙДАЛАНУ ТИІМДІЛІГІН БАҒАЛАУ

Аңдатпа. Мақалада «Карачаганак Петролиум Оперейтинг б.в.» (КПО б.в.) компаниясының Қарашығанақ мұнай-газ конденсаты кен орнындағы шаруашылық-тұрмыстық ағынды су тұнбаларын пиролиздік өңдеу процестерін кешенді зерттеу нәтижелері ұсынылған. Тәжірибелік-зертханалық сынақтар М. Өтемісов атындағы БҚУ Экология және биогеохимия аккредиттелген сынақ зертханасы базасында Н.Г. Чернышевский атындағы СҒЗУ Химия институтының аккредиттелген зертханасымен бірлесіп жүргізілді. Біріктірілген термогравиметриялық (ТГ) және дифференциалды-термиялық талдау (ДТА) деректері негізінде 20-дан 1000 °С-қа дейінгі температура аралығында тұнбаның термиялық-тотығу деструкциясының үш сатылы динамикасы егжей-тегжейлі зерттелді. Термолиз нәтижесінде көмірсутекті газ, сұйық фракция және қатты көміртекті қалдық алынды. БЭТ әдісімен көміртекті қалдықтың меншікті бетінің ауданы (154 $м^2/г$) анықталды. Термиялық өңдеу тұнбаны толық залалсыздандыруды және матрицаны ауыр металдардан (Hg, Cd) тазартуды қамтамасыз ететіні дәлелденді. Көміртекті қалдықтың мұнай мен мотор майларына қатысты жоғары сорбциялық қабілеті расталды, оны экологиялық сорбент ретінде қолданудың экономикалық рентабелділігі (38%) негізделді.

Кілт сөздер: ағынды су тұнбалары; пиролиз; ДТА; ТГ; БЭТ әдісі; сорбциялық сыйымдылық; мұнай сіңіргіштік; ауыр металдар; детоксикация; экологиялық сорбент.

Raisa I. Kuzmina

HERMAL PROCESSING OF SEWAGE SLUDGE FROM KPO b.v. FACILITIES AND EVALUATION OF THEIR EFFICACY AS SORBENT MATERIALS

Annotation. This article presents the results of a comprehensive study on the pyrolytic conversion processes of domestic sewage sludge from the Karachaganak oil and gas condensate field (Karachaganak Petroleum Operating B.V., KPO b.v.). Experimental laboratory tests were conducted at the accredited Testing Laboratory of Ecology and Biogeochemistry at M. Utemisov West Kazakhstan University in collaboration with the accredited laboratory of the Institute of Chemistry at N.G. Chernyshevsky Saratov State University. Based on combined thermogravimetric (TG) and differential thermal analysis (DTA) data, the three-stage dynamics of thermo-oxidative degradation of the sludge was studied in detail within the temperature range from 20 to 1000 °C. Thermolysis yielded hydrocarbon gas, a liquid fraction, and a solid carbonaceous residue. The specific surface area of the carbonaceous residue (154 m^2/g) was determined using the BET method. It was proven that thermal treatment ensures complete disinfection of the sludge and purifies the matrix from heavy metals (Hg, Cd). The high sorption capacity of the carbonaceous residue toward crude oil and motor oils was confirmed, and the economic profitability (38%) of its application as an environmental sorbent was substantiated.

Keywords: sewage sludge; pyrolysis; DTA; TG; BET method; sorption capacity; oil absorption; heavy metals; detoxification; environmental sorbent.