

На правах рукописи



ПИМЕНОВ АНДРЕЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

**УПРАВЛЕНИЕ ОТХОДАМИ И ОСТАТКАМИ ПРЕДПРИЯТИЙ ХИМИИ И
НЕФТЕХИМИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИХ РЕСУРСНОГО ПОТЕНЦИАЛА**

03.02.08 – Экология (в химии и нефтехимии)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

доктора технических наук

Уфа – 2018

Работа выполнена в Научно-аналитическом центре промышленной экологии, на кафедре «Химическая технология и промышленная экология» и на кафедре «Химия и технология органических соединений азота» ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет».

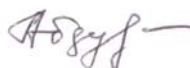
Научный консультант	доктор технических наук, профессор Быков Дмитрий Евгеньевич
Официальные оппоненты:	Доктор технических наук, профессор Мещеряков Станислав Васильевич , ФГБОУ ВО «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) им. И.М. Губкина», заведующий кафедрой промышленной экологии Доктор технических наук, профессор Свергузова Светлана Васильевна , ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова», заведующий кафедрой промышленной экологии Доктор технических наук, профессор Рудакова Лариса Васильевна , ФГБОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», заведующий кафедрой охраны окружающей среды
Ведущая организация	ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева», кафедра общей химии и экологии

Защита состоится « 4 » июля 2018 г. в 14 ч. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.289.03 при ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» по адресу: 450062, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» и на сайте www.rusoil.net.

Автореферат разослан « ___ » _____ 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Абдульминев Ким Гимадиевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Эффективное управление отходами ресурсо- и энергоемких производств химических и нефтехимических продуктов неразрывно связано с развитием ключевых отраслей современной промышленности. На современном этапе развития химии и нефтехимии к процессам управления отходами предъявляются жесткие требования комплексного характера по снижению энерго- и ресурсопотребления, повышению их технико-экономической эффективности, обеспечению экологической безопасности на уровне мировых стандартов.

Актуальная задача выполнения этой совокупности одновременно предъявляемых требований приводит к фундаментальной проблеме построения сложно-структурированной системы управления отходами производства и потребления предприятий химии и нефтехимии, учитывающей базовые показатели технологий использования, переработки и размещения отходов и их экологическую безопасность.

Традиционные подходы к управлению переработкой углеводородсодержащих отходов, основанные на сжигании, биоразложении, высокотемпературных процессах изготовления строительных материалов, предполагают утрату ценных компонентов, при этом частично снижая техногенную нагрузку на территорию (например, размещение нефтесодержащих отходов в амбарах, сжигание в топках или на факелах, разбавление и т.п.). Негативное воздействие отходов предприятий химической и нефтехимической промышленности на окружающую среду и здоровье человека представляет значительную экологическую проблему прежде всего ввиду их высокой токсичности.

Организация системы управления отходами на основе процессов рециклинга высокого уровня для полезных компонентов отходов предприятий химии и нефтехимии требует разработки научных основ прогнозирования направлений оценки и использования ресурсного потенциала существующих и вновь создаваемых технологий утилизации.

Тема и содержание диссертационной работы соответствуют формуле специальности 03.02.08 – Экология (в химии и нефтехимии), а именно пунктам: п. 4.4 - «научное обоснование, разработка и совершенствование методов проектирования технологических систем и нормирования проектной и изыскательской деятельности, обеспечивающих минимизацию антропогенного воздействия объектов легкой, тек-

стильной, химических и нефтехимических отраслей промышленности на окружающую среду»; п. 4.9 - «разработка систем управления отходами производства и потребления предприятий легкой, текстильной, химических и нефтехимических отраслей промышленности».

Степень разработанности темы

В российских и зарубежных периодических изданиях и монографиях отсутствуют сведения о применении подхода прогнозирования, оценки и использования состава отходов и остатков предприятий химии и нефтехимии с позиций формирования структуры элементов системы управления отходами. Подходы и методы анализа состава многокомпонентных систем и отходов описаны в работах В.Н. Майстренко, П. Бруннера, Л. Дален, Ю. Каацке.

Вопросы увеличения эффективности использования ресурсного потенциала и улучшения качества переработки отходов и побочных продуктов предприятий химической и нефтехимической промышленности отражены в работах таких ученых, как Г.Г. Ягафарова, Е.А. Кантор, Р.Р. Даминев, Н.С. Миниغازимов, В.Д. Назаров, В.И. Сафарова, А.Ф. Кемалов, А.А. Гуреев, В.Г. Рябов, Ю.А. Кутьин и др. Новые технологические решения по утилизации отходов предложены А.М. Сыроежко, Ю.И. Грудниковой, А.С. Ширкуновым, А.Ю. Пустынниковым, Н.В. Майдановой, А.И. Лескиным, О.В. Тупицыной, К.Л. Чертесом и др. Проблемы оценки и снижения негативного воздействия отходов предприятий химической и нефтехимической промышленности на человека и окружающую среду получили развитие в работах Д.Е. Быкова, А.В. Васильева, Ю.А. Тунаковой. Метод оценки стоимости нефти нефтешламонакопителя ОАО «Самаранефтегаз» разработан Н.Г. Гладышевым. Пермской школой инженеров-экологов (Я.И. Вайсман, Н.Н. Коротаев, Н.Н. Слюсарь и др.) разработаны методологические подходы к оценке и расчету ресурсного потенциала твердых бытовых отходов. Для промышленных отходов химии и нефтехимии такой подход не применялся. Таким образом, тема исследования была практически не разработанной.

Цель и задачи работы

Цель работы – снижение негативного воздействия на окружающую среду путём разработки системы управления отходами на основе оценки и квалифицированного использования ресурсного потенциала отходов химии, нефтехимии, нефтедобычи и тяжелых нефтяных остатков.

Для достижения поставленной цели в работе решены **задачи**:

1 Анализ и обобщение мирового опыта формирования систем управления отходами предприятий химической и нефтехимической промышленности, снижения их негативного воздействия на окружающую среду и здоровье человека.

2 Разработка обоснования целесообразности применения качественной и количественной оценки ресурсного потенциала отходов и остатков химии, нефтехимии как структурного элемента отраслевой системы управления отходами.

3 Экспериментальное определение ресурсно-ценных компонентов объектов размещения отходов предприятий химической и нефтехимической отраслей промышленности.

4 Разработка методики оценки ресурсного потенциала крупнотоннажных отходов (остатков) предприятий химической и нефтехимической отраслей промышленности, тяжелых нефтяных остатков.

5 Разработка алгоритмов инженерной защиты территории искусственных экосистем на основе трансформации отходов (остатков) с учетом состава, фазового состояния и физико-химических характеристик их компонентов.

6 Разработка природоохранных технологий использования ресурсного потенциала углеводородных фракций на основе нефтесодержащих отходов (НСО) и остатков как методов инженерной защиты техногенно деградированных территорий.

Научная новизна

1. В качестве элемента системы управления отходами предприятий химии и нефтехимии разработана научно обоснованная модель оценки их ресурсной ценности, используя которую можно оценить относительную степень пригодности объектов размещения отходов (ОРО) в рассматриваемой группе в качестве вторичных материальных ресурсов (ВМР). При этом в математической модели впервые предложено учитывать упорядоченные конечные множества разноразмерных характеристик нефтегазопромышленных отходов как ресурсный потенциал (*reuse potential – RP*).

2 Для реализации предложенной модели в системе управления отходами разработан Data Envelopment Analysis (DEA)–метод расчета ресурсного потенциала нефтесодержащих отходов (остатков), позволяющий провести сравнительный анализ компонентного состава объектов хранения отходов и определить приоритетность использования источников ресурсной ценности из ранжированной выборки.

При этом информация об относительной оценке ресурсной ценности R_n каждого из 20 объектов является основой для их ранжирования.

3 Впервые в качестве элементов методологической основы системы управления отходами для выбора стратегии использования основных ресурсных составляющих отходов (остатков) предложены принципы физико-химической комплементарности фаз и компонентов отходов, основанные на их объединении в группы по принципу сродства свойств, наиболее важных с точки зрения последующей переработки. Применение разработанных принципов, определяющих ценность отходов (остатков) как вторичных ресурсов и/или их негативное воздействие на окружающую среду, способствует эффективному использованию основных ресурсных составляющих отходов и минимизации антропогенного загрязнения окружающей среды.

4 Разработаны этапы технологического дизайна процессов использования ресурсного потенциала нефтегазохимических отходов для их квалифицированной утилизации, на примере технологии обезвреживания отходов одоризации природного газа на этапе критериальной оценки RV установлено, что:

- основным критерием, определяющим ресурсную ценность отходов, является токсикологический, оцениваемый качественно, поскольку в их состав входят вещества с низкими порогами запаха (порядка $10^{-15} \dots 10^{-19}$ ppm);

- экспериментально доказано изменение химического состава емкостей хранения одоранта в процессе хранения, обусловленное конденсацией смеси природных меркаптанов в диалкилдисульфиды в количестве до 70% от массы органической фазы отходов.

5 В качестве основы для разработки методов инженерной защиты искусственных экосистем от возможного размещения отходов получены математические закономерности влияния углеводородного состава сырья, продуктов и параметров процесса окисления на физико-химические свойства битумов, что позволило создать рецептуры и определить параметры окисления утяжеленных гудронов условной вязкостью до 300 с при температуре 80 °С в смеси с различными тяжелыми нефтяными остатками.

Теоретическая и практическая значимость

Теоретическая значимость работы заключается в научном обосновании комплексной системы оценки и использования ресурсного потенциала в качестве гносеологической основы системы управления отходами и побочными продуктами предприятий химической и нефтехимической промышленности, в результате чего

обеспечивается снижение негативного воздействия на окружающую среду и здоровье человека.

Практическая значимость работы заключается в следующем:

1 Получены результаты значений показателей относительной ресурсной ценности 72 нефтешламонакопителей предприятий нефтехимической промышленности Самарской области, значения которых позволяют обоснованно определять приоритеты в очередности ликвидации объектов размещения нефтесодержащих отходов.

2 Разработаны принципы наращивания ресурсного потенциала отходов и остатков нефтехимической и нефтедобывающей промышленности, газотранспортной отрасли. На разработанный способ переработки нефтесодержащих шламов получен Патент РФ № 2506303.

3 Разработан способ и технология обезвреживания меркаптансодержащих и других отходов предприятий химии, нефтехимии (Патент РФ № 2537593, Патент РФ № 142737), позволяющие решить проблему их накопления на территории Российской Федерации. На созданную технологию обезвреживания отходов одоранта природного газа получено положительное заключение комиссии государственной экологической экспертизы, утвержденное приказом № 228 Управления Росприроднадзора по Самарской области 01 марта 2016 г.

4 Разработаны способы получения нефтяных дорожных битумов (Патент РФ № 2515471), которые включают три стадии: стадию смешения утяжелённых гудронов условной вязкостью до 300 с с вакуумными газойлями и асфальтом деасфальтизации, стадию окисления при температуре 220-230 °С, времени пребывания в реакционной зоне колонны не более 3 часов и стадию компаундирования окисленной битумной основы смесями утяжелённых гудронов с нетоварными углеводородными фракциями и компонентами масляного производства в количестве 3-10 % масс. на композицию.

Представленный технологический режим апробирован и внедрен в производство на битумной установке АО «Сызранский НПЗ».

5 Подготовлен СТО Автодор 2.1-2011 «Битумы нефтяные дорожные улучшенные. Технические условия» государственной компании «Российские автомобильные дороги».

6 Разработанные методы использования ресурсного потенциала отходов и остатков предприятий химии и нефтехимии используются в ФГБОУ ВО «Самарский

государственный технический университет» при проведении практических и лабораторных работ в цикле подготовки бакалавров и магистров по направлениям подготовки 18.03.01 «Химическая технология», 18.03.02 «Энерго - и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии» на кафедре «Химическая технология и промышленная экология».

На защиту выносятся:

1 Научное обоснование математической модели расчета ресурсной ценности и ресурсного потенциала отходов (остатков) предприятий химической и нефтехимической отраслей промышленности с помощью DEA-метода.

2 Методика измерения ресурсной ценности объектов размещения отходов предприятий химической и нефтехимической отраслей промышленности с помощью DEA-метода.

3 Доказательство научной корректности и достоверности разработанных критериев оценки ресурсной ценности отходов (остатков) химии, нефтехимии.

4 Обоснование применимости использованных при выполнении диссертации: алгоритма прогнозирования состава основных ресурсных составляющих отходов и остатков; алгоритма дизайна технологий наращивания ресурсного потенциала.

5 Научное обоснование принципа комплементарности компонентов и фаз для создания технологий утилизации нефтяных отходов и побочных продуктов.

6 Перспективность использования основных результатов диссертации при создании новых методов инженерной защиты естественных и искусственных экосистем от воздействия предприятий химической и нефтехимической промышленности.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность результатов работы обеспечивалась применением широко апробированных, а также оригинальных методов и методик экспериментальных исследований, осуществленных на средствах измерений и оборудовании, прошедшем государственную поверку (аттестацию) в аккредитованных на техническую компетентность испытательных лабораториях (центрах). Перед построением графических зависимостей все массивы экспериментальных данных обрабатывались с использованием подходов теории ошибок эксперимента и математической статистики.

Основные положения диссертационной работы доложены и обсуждены на: Международной научно-практической конференции «Ашировские чтения» (г. Туапсе, 2010-2013 г.); XVII-й Всероссийском конгрессе «Экология и здоровье человека» (г. Самара, 2012 г.); II-й Всероссийской научно-практической конференции «Техногенная и природная безопасность» (г. Саратов, 2013 г.); XVIII-м Всероссийском конгрессе «Экология и здоровье человека» (г. Самара, 2013 г.), XIII-й Международной научно-практической конференции «Экологическая безопасность регионов России и риск от техногенных аварий и катастроф» (г. Пенза, 2013 г.)

Публикации по результатам исследований.

По теме диссертации опубликовано 59 работ, в том числе монография, 17 статей в журналах, рекомендованных ВАК, и 6 патентах РФ.

Структура и объем работы

Диссертационная работа изложена на 265 листах машинописного текста и состоит из введения, 6 глав, библиографического списка литературы из 138 наименований, содержит 40 рисунков, 60 таблиц и приложения.

Диссертация выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг.» (государственные контракты от 24 мая 2011 г. № 14.740.11.1096 и от 07 июня 2011 г. № 16.740.11.0674), государственного задания (проекты № 2006 и № 10.3260.2017/ПЧ), Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 – 2020 годы» (соглашение от 03 октября 2016 г. №14.577.21.0209).

Автор обязан своему Учителю, д.х.н., профессору Моисееву Игорю Константиновичу, без которого данная работа не могла бы состояться.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обосновывается актуальность темы диссертационной работы, сформулирована цель и основные задачи исследования, показана новизна и практическая значимость проведенных работ.

В **первой главе** приведен аналитический обзор в области систем управления отходами и систем управления отходами производства и потребления предприятий химической и нефтехимической отраслей промышленности с использованием их ресурсного потенциала, а также методы инженерной защиты от их негативного воздействия на окружающую среду и здоровье человека. По итогам которого сформулированы цели и задачи работы.

Охарактеризованы объекты исследования – углеводородсодержащие отходы и остатки предприятий химической, нефтехимической и нефтедобывающей промышленности, газотранспортной отрасли.

Сделано заключение, что для создания системы управления отходами и остатками производства и потребления предприятий химической и нефтехимической промышленности с использованием их ресурсного потенциала необходимо систематизировать имеющуюся информацию по объектам диссертационного исследования, разработать недостающие элементы системы управления и провести апробацию теоретических разработок на реальных отходах производства, которые имеют свою глубокую специфику.

Во **второй главе** диссертационной работы обосновано понятие ресурсного потенциала (reuse potential, RP) отходов и остатков предприятий химической и нефтехимической промышленности, приведена методика его оценки как характеристики отраслевой системы управления отходами (рисунок 1).

Целью управления является выбор оптимального метода инженерной защиты территорий искусственных и естественных экосистем от воздействий отходов с использованием их ресурсного потенциала. На основе информации об отходах производства и потребления предприятий химической и нефтехимической отраслей, содержащихся в соответствующих накопителях, формируется база данных отходов и остатков. База данных технологий переработки формируется параллельно с базой данной отходов и остатков на основе информации о традиционных и инновационных методах инженерной защиты от воздействия отходов путем их переработки. Сопоставление информации указанных баз данных, ее анализ, расчёт ресурсного потенциала отходов и решение задачи управления, позволяющей осуществить оптимальный по заданным критериям выбор метода инженерной защиты от воздействий отходов путем их переработки, происходит в блоке

управления.

Для анализа информации и оценки критериев выбора используются соответствующие группы параметров и характеристик отходов, остатков и методов их переработки (количественные, качественные, логистические, технологические, экологические и другие).

Стадия транспортировки отходов и остатков производства и потребления является связующим звеном предприятий производства продуктов химии и нефтехимии и предприятий переработки отходов и остатков. Данная стадия может рассматриваться как отдельный элемент системы управления, когда отходы и остатки, минуя накопители, направляются на переработку.

Управляющее воздействие в виде принятого решения о способе инженерной защиты от воздействия отходов или остатков с помощью конкретного способа их переработки направлено на предприятие переработки, на котором реализуется выбранный процесс переработки. Обратная связь в системе управления организована посредством информационного обмена баз данных в блоке управления.

Для достижения базовой цели системы управления отходами «ноль отходов» ресурсный потенциал может рассматриваться в двух аспектах:

- материальном, определяемом массой (объемом) извлекаемых из отхода ценных компонентов;
- энергетическом, оцениваемом энергией, которая может быть получена при термических технологиях переработки (сжигание, пиролиз, инсинерация и т.п.);

С позиций необходимости максимально полного использования сырьевого ресурса первый подход является более приоритетным. При сжигании происходит разрушение и безвозвратная утрата энергии химических связей компонентов отхода, созданных нативно или в предыдущих технологических переделах, т.е. на стадиях производства продукции, перешедшей в фазу жизненного цикла отхода или, в случае нефтепереработки, остатка.



Рисунок 1 - Структурно-функциональная схема системы управления отходами производства и потребления предприятий химической и нефтехимической отраслей промышленности

В связи с этим под ресурсным потенциалом отхода (остатка) в настоящей работе понимается совокупность (конечное упорядоченное множество) его свойств и характеристик, отражающее сравнительную ценность как продукта или сырья при вторичном использовании (утилизации) по соответствующей технологии. Возможным вариантом представления такого упорядоченного множества является многомерная матрица:

$$[RP] = [RV] \times [TO], \quad (1)$$

где RP – матрица ресурсного потенциала, RV – матрица ресурсной ценности отхода (остатка), включающая в себя критериальную оценку, TO (technological operator) – матрица оператора, учитывающая технологические параметры утилизации.

Первым логическим этапом оценки RP является построение матрицы ресурсной ценности (RV -матрицы) по нижеприведенным критериям (рисунок 2).

Физический <ul style="list-style-type: none"> – вязкость; – фазовый состав и его физическая стабильность; – плотность; – летучесть; – температура потери текучести; – температура кристаллизации; – температуры начала и конца кипения. 	Химический <ul style="list-style-type: none"> – химическая активность по отношению к воде, кислороду воздуха; – химическая стабильность; – растворимость в воде и органических растворителях; – компонентный химический состав каждой фазы; – кислотно-щелочная реакция среды; – пожароопасность; – коррозионная активность по отношению к конструкционным и легированным сталям. 	Токсикологический <ul style="list-style-type: none"> – класс опасности отхода и компонентов его, слагающих; – уровень токсичности компонентов, количественно выраженный; – концентрация каждого входящего в состав токсиканта; – радиоактивность.
---	---	--

Рисунок 2 – Критерии оценки ресурсной ценности отходов и остатков предприятий химии, нефтехимии

Поиск оптимального направления использования РР основывается на вычислении матрицы ресурсного потенциала отхода (остатка), получаемой путём умножения матрицы ресурсной ценности на оператор, характеризующий технологию переработки (использования) отхода (остатка). Оператор, как функция многих переменных, в обязательном порядке включает в себя учёт уровня опасности использования РР для окружающей среды и здоровья человека. Помимо него переменными оператора являются показатели технологического процесса (или его этапа), например, температура, давление, соотношение и время контакта реагентов, конверсия, металлоемкость, уровень необходимой коррозионной стойкости и взрывозащищенности оборудования и т.п. В результате умножения матрицы на оператор может получаться не одна, а несколько матриц РР, это зависит от самого оператора.

Процедура оценки RV и RP совместно по физическому и химическому критерию для нефтесодержащих отходов, размещенных в различных накопителях Самарской области, может быть пояснена на примере сравнительной оценки ресурсной ценности объектов хранения нефтесодержащих отходов, выполненной на основе DEA-метода анализа данных. Токсикологический критерий не оценивался количественно, поскольку вопросы негативного воздействия нефтесодержащих отходов на естественные и искусственные экосистемы обширно освещены в литературе. Суть подхода состоит в определении границы максимальной ресурсной ценности оцениваемых объектов хранения отходов по эмпирическим данным о компонентном составе и свойствах отходов в нижних, средних и верхних слоях анализируемой группы ресурсных источников. Каждому ресурсному источнику соответствует точка в многомерном пространстве «компоненты – ресурсная ценность», полученная в ре-

зультате решения соответствующей оптимизационной задачи в отраслевой системе управления отходами.

DEA-метод позволяет определить наиболее эффективные с позиций управления отходами объекты из множества N n -ых ресурсных источников, $n = \overline{1, N}$, в анализируемой группе и построить соответствующую им границу эффективности, при этом определяется и мера неэффективности всех остальных объектов по сравнению с наиболее эффективными.

Для формализации описания анализируемой группы объектов запишем набор k физических и химических параметров $c_j, j = \overline{1, k}$, с достаточной для оценки ресурсной ценности R степенью полноты характеризующих компонентный состав нефтесодержащих отходов, в виде матрицы-строки:

$$C = (c_1, \dots, c_j, \dots, c_k). \quad (2)$$

Тогда, в соответствии с (2), каждый n -ый ресурсный источник ($n = \overline{1, N}$) представляется набором $C_n = (c_{nj}), j = \overline{1, k}$ значений физических и химических параметров компонентного состава отходов, содержащихся в данном объекте.

В составе отходов можно выделить элементы, характеризующие не пригодные для вторичного использования компоненты состава, мешающие примеси и прочие химические и физические параметры, отрицательно влияющие на ресурсную ценность отходов анализируемой группы объектов хранения. Набор таких элементов может быть представлен в виде множества $X = (x_i), i = \overline{1, m_{ex}}, m_{ex} < k$ входных параметров модели объектов хранения отходов, где m_{ex} - число входных параметров. Таким образом, выбор входных величин $x_i, i = \overline{1, m_{ex}}$ осуществляется так, чтобы уменьшение каждой из них приводило к повышению величины ресурсной ценности R , т.е., чтобы выполнялись условия:

$$\frac{\partial R(X)}{\partial x_i} < 0, i = \overline{1, m_{ex}}. \quad (3)$$

Аналогично в составе отходов могут быть выделены элементы, характеризующие компоненты, пригодные для вторичного использования, и прочие химические и физические параметры, характеризующие элементы, положительно влияющие на ресурсную ценность отходов анализируемой группы объектов хранения. Набор таких параметров может быть представлен в виде множества

$Y = (y_j), j = \overline{1, m_{\text{вых}}}, m_{\text{ex}} + m_{\text{вых}} \leq k$ выходных параметров модели объектов хранения отходов, где $m_{\text{вых}}$ - число выходных параметров.

Выбор выходных величин $y_j, j = \overline{1, m_{\text{вых}}}$ осуществляется таким образом, чтобы каждая из них характеризовала положительный фактор при оценке ресурсной ценности R исследуемых объектов, т.е. чтобы выполнялись условия:

$$\frac{\partial R(Y)}{\partial y_j} > 0, j = \overline{1, m_{\text{вых}}}. \quad (4)$$

В общем случае, помимо элементов компонентного состава (2), в качестве параметров, входящих в X и Y , могут рассматриваться величины, измеряемые в разных физических единицах и имеющие совершенно различный физический смысл, удовлетворяющие условиям (3) или (4). В качестве таких критериев могут использоваться показатели эколого-экономического анализа, энергетические и технологические характеристики и пр.

Модель n -го объекта хранения отходов может быть представлена в виде блока, имеющего на входе множество $X_n = (x_{ni}), i = \overline{1, m_{\text{ex}}}$ соответствующих данному объекту параметров, отрицательно влияющих на ресурсную ценность, и на выходе – множество $Y_n = (y_{nj}), j = \overline{1, m_{\text{вых}}}$ соответствующих данному объекту факторов, положительно влияющих на ресурсную ценность (рисунок 3). Множество указанных величин представляет достаточно полную и адекватную характеристику n -го объекта.

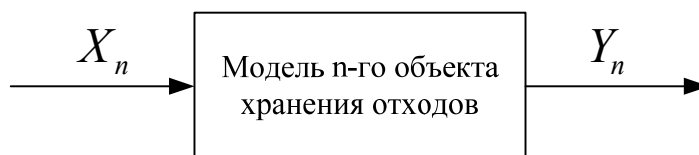


Рисунок 3 - Модель n -го объекта хранения отходов для оценки его сравнительной ресурсной ценности

Структура комплексного показателя ресурсной ценности (потенциала) $R_n, n = \overline{1, N}$ каждого анализируемого объекта формируется на основе m_{ex} значений входных величин $x_{ni}, i = \overline{1, m_{\text{ex}}}$ и $m_{\text{вых}}$ выходных величин $y_{nj}, j = \overline{1, m_{\text{вых}}}$ как отношение некоторого обобщённого (интегрального) выходного параметра к обобщённому входному параметру, при этом в качестве обобщённого выхода (входа) рассчитывается взвешенная сумма по всем составляющим множества выхода (входа):

$$R_n = \frac{\sum_{j=1}^{m_{\text{вых}}} u_{nj} y_{nj}}{\sum_{i=1}^{m_{\text{вх}}} v_{ni} x_{ni}}; \quad u_{nj} \geq 0, j = \overline{1, m_{\text{вых}}}; v_{ni} \geq 0, i = \overline{1, m_{\text{вх}}}; n = \overline{1, N}. \quad (5)$$

В (5) $u_{nj}, j = \overline{1, m_{\text{вых}}}$ – неотрицательные весовые коэффициенты, характеризующие относительный вклад каждого из выходных факторов $y_{nj}, j = \overline{1, m_{\text{вых}}}$ в комплексный показатель ресурсной ценности R_n , а, соответственно, $v_{ni}, i = \overline{1, m_{\text{вх}}}$ – неотрицательные весовые коэффициенты при входных величинах $x_{ni}, i = \overline{1, m_{\text{вх}}}$. Весовые коэффициенты $u_{nj}, j = \overline{1, m_{\text{вых}}}$ и $v_{ni}, i = \overline{1, m_{\text{вх}}}$ в (4) являются неизвестными и различными для всех N исследуемых объектов.

Комплексные показатели ресурсной ценности $R_n, n = \overline{1, N}$ для N исследуемых объектов определяли по соотношению (5), считая, что их значения конечны и распределены в числовом интервале $[0, 1]$.

Тогда задачу оценки ресурсной ценности (потенциала) можно свести к решению оптимизационной задачи на максимум целевой функции, определяемой по (5) для каждого объекта, а область G изменения значений весовых коэффициентов $(u_{nj}, v_{ni}) \in G, j = \overline{1, m_{\text{вых}}}; i = \overline{1, m_{\text{вх}}}; n = \overline{1, N}$ можно определить из системы неравенств $R_n \leq 1, n = \overline{1, N}$ при заданных значениях элементов входных $X_n = (x_{ni}), i = \overline{1, m_{\text{вх}}}, n = \overline{1, N}$ и выходных $Y_n = (y_{nj}), j = \overline{1, m_{\text{вых}}}, n = \overline{1, N}$ множеств.

Таким образом, общая постановка задачи сравнительной оценки ресурсной ценности N объектов хранения отходов может быть записана следующим образом:

$$R_n(X_n, Y_n) = \frac{\sum_{j=1}^{m_{\text{вых}}} u_{nj} y_{nj}}{\sum_{i=1}^{m_{\text{вх}}} v_{ni} x_{ni}} \rightarrow \max_{(U_n, V_n) \in G} \quad \forall n = 1, \dots, N; \quad (6)$$

$$\text{при } \frac{\sum_{j=1}^{m_{\text{вых}}} u_{nj} y_{nj}}{\sum_{i=1}^{m_{\text{вх}}} v_{ni} x_{ni}} \leq 1 \quad \forall n = 1, \dots, N; \quad u_{nj} \geq 0, j = \overline{1, m_{\text{вых}}}; v_{ni} \geq 0, i = \overline{1, m_{\text{вх}}}, \quad (7)$$

где $U_n = (u_{nj}), j = \overline{1, m_{\text{вых}}}; V_n = (v_{ni}), i = \overline{1, m_{\text{вх}}}$ – множества весовых коэффициентов.

Полученные с помощью DEA-метода относительные оценки ресурсной ценности показывают относительную степень пригодности размещаемых в рассматриваемой группе хранения объектов отходов для использования в качестве вторичных ма-

териальных ресурсов (ВМР) при построении отраслевой системы управления отходами.

Как видно из приведенных в таблице 1 данных, каждый n -ый объект размещения характеризуется основными геометрическими параметрами: глубиной H_n и площадью поверхности S_n . В общем случае компонентный состав отходов анализируемого n -го ресурсного источника, $n = \overline{1, 20}$, может быть представлен в виде матрицы:

$$P_n = \begin{pmatrix} p_{n11} & \dots & p_{n1k} \\ \dots & p_{nrj} & \dots \\ p_{ns1} & \dots & p_{nsk} \end{pmatrix}, \quad (8)$$

где $r, r = \overline{1, s_n}$ - номер слоя, s_n - количество слоев n -ого ресурсного источника; $p_{nrj}, j = \overline{1, k}$ - численное значение j -ого элемента компонентного состава отходов в r -ом слое n -го ресурсного источника, k - количество анализируемых компонентов состава отходов.

В расчете принимается, что в каждом из анализируемых объектов размещения отходы разделены на три слоя, отличающихся высотой h_{nr} и плотностью $\rho_{nr}, r = \overline{1, 3}$. Компонентный состав P_n отходов n -го объекта размещения анализируемой группы может быть представлен в виде (1) при $s = 3$ и $k = 5$. Данные таблиц 1-2 являются основой расчёта средневзвешенного процентного содержания компонентов состава нефтешлама на объекте размещения отходов, что позволит с учетом $k = 5$ перейти от представления компонентного состава P_n в виде (1) к матрице-строке следующего

вида $P_n^m = [p_{n1}^m \ p_{n2}^m \ \dots \ p_{n5}^m]$, где $p_{nj}^m = \sum_{r=1}^3 M_{nr} p_{nrj} / M_n; j = \overline{1, 5}$ - средневзвешенное процентное

содержание j -ого компонента состава отходов в n -ом объекте размещения;

$M_{nr} = S_n h_{nr} \rho_{nr}; r = \overline{1, 3}$ - масса отходов в r -ом слое n -ого объекта размещения; $M_n = \sum_{r=1}^3 M_{nr}$

- общая масса отходов в n -ом объекте размещения.

Таблица 1 – Геометрические и физические параметры объектов размещения отходов

№	Наименование объекта размещения отходов	Площадь поверхности, м ²	Глубина объекта, м	Характеристики слоев объекта					
				Верхний слой		Средний слой		Нижний слой	
				Толщина, м	Плотность, т/м ³	Толщина, м	Плотность, т/м ³	Толщина, м	Плотность, т/м ³
1	Амбар №1	710	1,5	0,3	0,942	0,7	0,96	0,5	1,132
2	Амбар №2	40	3	0,75	0,86	0,0001	0,0001	2,25	0,91
3	Амбар №4	144	0,6	0,3	0,947	0,00001	0,0001	0,3	1,355
4	Амбар №5	2700	0,4	0,03	0,961	0,3	1,021	0,07	1,299
5	Амбар №6	310	0,7	0,05	0,989	0,6	0,996	0,05	1,002
6	Илонакопитель № 1	4660	2,5	1	0,958	1	0,987	0,5	1,253
7	Илонакопитель №2	2630	2,5	1	0,913	1	1,008	0,5	1,179
8	Илонакопитель №3	3970	2,5	0,6	0,92	1,4	1	0,5	1,003
9	Илонакопитель №4	1670	2,5	1	0,919	1	1,001	0,5	1,147
10	Илонакопитель №5	4520	2,5	0,6	0,932	1,4	1,002	0,5	1,086
11	Илонакопитель №7	2210	2,5	1	0,92	1	1,006	0,5	1,059
12	Илонакопитель №8	2350	2,5	1	0,922	1	1,001	0,5	0,932
13	Илонакопитель №9	2430	2,5	1	0,909	1	0,971	0,5	1,052
14	Нефтеловушка №1	260	1,2	0,3	0,922	0,5	0,933	0,4	1,028
15	Нефтеловушка №2	390	1,2	0,3	0,915	0,5	1,004	0,4	0,936
16	Нефтеловушка №3	800	1,5	0,3	0,94	0,5	1	0,7	0,953
17	Нефтешламный накопитель №1	2850	1,8	1,3	0,987	0,2	0,956	0,3	0,954
18	Нефтешламный накопитель №2	2900	1,1	0,5	0,947	0,4	0,986	0,2	1,017
19	Нефтешламный накопитель №3	3000	1,1	0,5	0,973	0,4	0,991	0,2	1,069
20	Нефтешламный накопитель №4	3000	1,1	0,5	0,969	0,4	1,04	0,2	1,312

Таблица 2 – Компонентный состав нефтешламов на объектах размещения отходов, [%/г]

№ п/п	Наименование объекта размещения отходов	Верхний слой					Средний слой					Нижний слой				
		Асфальтены, смолы	Мин. часть	Сера	Вода	Св. нефтепродукты	Асфальтены, смолы	Мин. часть	Сера	Вода	Св. нефтепродукты	Асфальтены, смолы	Мин. часть	Сера	Вода	Св. нефтепродукты
1	Амбар №1	9,88	9,58	1,07	13,06	66,41	7,4	4,41	0,56	13,23	74,4	11,26	28,32	0,36	24,32	35,73
2	Амбар №2	15,1	17,9	0,67	10,73	55,6	22,93	14,2	0,61	10,6	51,66	12,62	15,75	0,9	3,05	67,68
3	Амбар №4	11,13	4,52	0,94	13,57	69,84	0,03	0,03	0,16	99,61	0,17	16,59	13,92	0,78	30,07	38,64
4	Амбар №5	4,54	3,48	0,67	35,09	56,22	0,04	1,73	0,17	97,07	0,99	3,47	55,86	0,89	25,52	14,26
5	Амбар №6	0,02	0,17	0,07	99,66	0,08	4,99	2,43	1,03	72,96	18,59	39,8	4,93	1,95	49,33	3,99
6	Илонакопитель №1	13,16	3,93	0,97	7	74,94	0	0,03	0,13	99,82	0,02	10,38	27,34	0,69	19,45	42,14
7	Илонакопитель №2	11,97	0,24	1,74	7,04	79,01	5,83	2,07	0,91	42,15	49,05	13,11	1,42	1,04	6,65	77,78
8	Илонакопитель №3	19,03	1,15	1,58	5,75	72,49	4,34	2,23	0,9	45,8	46,73	12,14	2,63	0,91	7,8	76,52
9	Илонакопитель №4	8,15	4,29	1,71	2,1	83,75	8,47	1,83	0,98	52,03	36,69	9,64	2,41	1,08	13,87	73
10	Илонакопитель №5	15,69	0,3	1,53	3,04	79,44	0,23	0,06	0,76	96,45	2,49	4,36	28,9	0,91	55,16	10,67
11	Илонакопитель №7	7,99	2,78	1,62	0,84	86,77	1,54	0,33	0,93	96,46	0,75	10,77	21,66	0,98	51,48	15,11
12	Илонакопитель №8	11,76	4,03	1,66	4,12	78,43	0,26	0,98	0,98	93,95	3,83	5,22	22,02	1,06	21,04	50,67
13	Илонакопитель №9	9,01	6,12	1,14	1,76	81,98	0,07	0,42	0,91	95,26	3,34	5,15	6,13	0,95	41,21	46,56
14	Нефтеловушка №1	20,94	4,62	2,15	3,6	68,69	19,69	1,95	0,91	2,96	74,49	21,7	2,29	1,34	20,33	54,34
15	Нефтеловушка №2	11,69	0,05	2,16	0,32	85,78	1,62	0,33	0,9	94,72	2,43	5,57	1,84	1,37	31,79	59,43
16	Нефтеловушка №3	7,87	2,85	1,8	6,28	81,2	3,7	0,14	0,91	90,13	5,11	12,76	1,92	1,35	44,84	39,13
17	Накопитель №1	19,74	4,3	1,15	5,83	68,97	10,48	0,97	1,13	14,39	73,04	23,87	4,47	1,13	13,85	56,68
18	Накопитель №2	8,71	4,46	1,35	20,8	64,68	19,4	19,15	0,95	21,89	38,61	12,01	31,35	0,28	25,64	30,72
19	Накопитель №3	9,4	7,94	0,8	16,19	65,67	14,1	6,25	1,49	30,1	48,06	62,26	1,73	0,8	22,5	12,71
20	Накопитель №4	19,46	1,56	0,81	34,54	43,63	10,68	6,93	0,31	67,95	14,13	23,25	26,17	0,64	22,96	26,98

Очевидно, что чем выше содержание светлых нефтепродуктов в единице общей массы отходов объекта, тем выше его ресурсная ценность, а чем больше концентрация мешающих примесей и воды, тем она ниже. При этом существенное значение имеет отношение массы светлых нефтепродуктов M_n^{cs} к суммарной массе мешающих примесей и воды M_n^{sp} , являющееся фактором, положительно влияющим на ресурсную ценность.

Согласно общей постановке (5)-(6), для сравнительной оценки ресурсной ценности $N=20$ объектов хранения отходов в Самарской области формулируются и последовательно решаются задачи математического программирования для $n=1,2,\dots,N$, каждая из которых может быть записана следующим образом:

$$R_n(X_n, Y_n) = \frac{\sum_{j=1}^2 u_{nj} y_{nj}}{\sum_{i=1}^4 v_{ni} x_{ni}} \rightarrow \max_{(U_n, V_n) \in G}; \quad (9)$$

$$\text{при } \frac{\sum_{j=1}^2 u_{nj} y_{nj}}{\sum_{i=1}^4 v_{ni} x_{ni}} \leq 1; u_{nj} \geq 0, j = \overline{1,2}; v_{ni} \geq 0, i = \overline{1,4}, \quad (10)$$

где $V_n = (v_{ni}), i = \overline{1,4}; U_n = (u_{nj}), j = \overline{1,2}$ - множества весовых коэффициентов при входных и выходных параметрах, соответственно, n -го объекта хранения.

Решение оптимизационных задач даёт значения показателей относительной ресурсной ценности для каждого объекта хранения отходов относительно всего их множества (строка 3, таблица 3). Максимальное значение сравнительной ресурсной ценности (100%) имеют объекты №№ 1,2,7,9,13-15,17, которые образуют так называемую границу максимальной ресурсной ценности, относительно которой располагаются остальные исследуемые объекты.

Информация об относительной оценке ресурсной ценности R_n каждого из 20 объектов является основой для их ранжирования при принятии решений о приоритетности переработки в системе управления отходами. В рассматриваемом случае следует выделить четыре группы объектов хранения.

1-ая группа: объекты хранения с высокой относительной ресурсной ценностью от 90% до 100% №№ 1, 2, 7-9, 13-15, 17).

2-ая группа: объекты хранения со средним уровнем сравнительной ресурсной ценности от 75% до 89% (№№ 3, 4, 6, 12).

3-я группа: объекты хранения с низким уровнем относительной ресурсной ценности от 50% до 74% (№№ 10, 11, 16, 18-20).

4-я группа: объекты хранения отходов, применение которых в качестве вторичных ресурсов нельзя считать целесообразным, т.е. объекты с относительной ресурсной ценностью ниже 50% (№ 5).

В общем случае важную роль играет оценка ресурсного потенциала по токсикологическому критерию: чем выше токсичность перерабатываемых отходов (остатков), тем более отрицательный вклад вносит токсикологический критерий в интегральную оценку RP (рисунок 2).

Таблица 3 – Результаты расчёта сравнительной ресурсной ценности и ресурсного потенциала с ранжированием

№ п/п, n	Наименование объекта хранения отходов	Оценка ресурсной ценности RV		Оценка ресурсного потенциала RP				
		Интегральная DEA-оценка	Ранг	Характеристика отгона дизельной фракции			Интегральная DEA-оценка	Ранг
				Температура конца кипения, °С	Содержание серы в отгоне, %/т	Плотность светлых нефтепродуктов, т/м ³		
1	Амбар №1	1,000	1	330	0,71	0,810	1,000	1
2	Амбар №2	1,000	1	340	0,79	0,730	1,000	1
3	Амбар №4	0,804	5	355	0,68	0,846	0,811	6
4	Амбар №5	0,753	6	370	0,79	0,832	0,753	8
5	Амбар №6	0,28	13	340	0,59	0,840	0,342	14
6	Илонакопитель №1	0,828	4	370	0,95	0,830	0,826	5
7	Илонакопитель №2	1,000	1	365	1,15	0,828	1,000	1
8	Илонакопитель №3	0,999	2	385	1,17	0,839	0,837	4
9	Илонакопитель №4	1,000	1	385	1,16	0,844	0,956	2
10	Илонакопитель №5	0,513	12	370	1,06	0,841	0,513	12
11	Илонакопитель №7	0,689	8	380	0,82	0,837	0,729	10
12	Илонакопитель №8	0,870	3	340	1,09	0,842	0,901	3
13	Илонакопитель №9	1,000	1	360	0,77	0,841	1,000	1
14	Нефтеловушка №1	1,000	1	375	0,84	0,849	1,000	1
15	Нефтеловушка №2	1,000	1	375	0,83	0,836	1,000	1
16	Нефтеловушка №3	0,561	11	400	0,77	0,847	0,713	11
17	Нефтешламовый накопитель №1	1,000	1	370	0,96	0,872	1,000	1
18	Нефтешламовый накопитель №2	0,604	9	355	0,67	0,815	0,738	9
19	Нефтешламовый накопитель №3	0,734	7	350	0,71	0,830	0,767	7
20	Нефтешламовый накопитель №4	0,601	10	360	0,59	0,826	0,495	13

В пределе возможны ситуации, когда ресурсный потенциал становится отрицательным, в таком случае логически его увеличение с отрицательного значения до нуля

будет являться обезвреживанием отхода, а с нуля в область положительных значений – утилизацией (использованием: регенерацией или рекуперацией).

В **третьей** главе диссертационной работы разработаны принципы и алгоритмы инженерной защиты территории искусственных экосистем путем наращивания ресурсного потенциала отходов и остатков нефтехимической и нефтедобывающей промышленности, газотранспортной отрасли.

Главные технические принципы при определении направлений использования ресурсного потенциала:

1. Приоритет концентрирования над разбавлением основных ресурсных составляющих;
2. Аддитивность покомпонентного учета ресурсной ценности (потенциала).

Базовая схема проектирования технологических систем использования ресурсного потенциала нефтегазпромышленных отходов приведена на рисунке 4. После постановки задачи и критериальной оценки ресурсного потенциала следующим этапом является определение основных ресурсных составляющих. В результате критериальной оценки RV объектов его использования детально устанавливается фазовый и компонентный состав отхода (остатка), его токсичность и реакционная способность. Для выбора стратегии переработки предложено понятие основных ресурсных составляющих – веществ, определяющих основную экологическую опасность или ценность отходов (остатков) как вторичных ресурсов, при этом в процессе утилизации по той или иной технологии используется потенциал только этих, а не всех компонентов. Основных ресурсных составляющих может быть один, два и более.

Однако перед экспериментальным определением ресурсно-ценных компонентов проводится прогнозирование их состава по алгоритму, представленному на рисунке 5.

Исходным материалом для достижения поставленной цели являются результаты анализа технологической документации по процессам образования отходов (остатков). В результате прогнозирования должен быть сформирован материальный баланс для каждой стадии «жизненного цикла отхода (остатка), после чего прогнозные данные по составу подвергаются экспериментальной проверке методами химического анализа. В случае отсутствия сходимости материального баланса пробы выполняются дополнительные исследования по уточнению состава.

Выявленные компоненты ресурсной ценности при переработке могут быть модифицированы индивидуально или в комплексе с сопутствующими веществами. Формирование комплексов основных ресурсных составляющих в составе объекта использова-

ния ресурсного потенциала – это процесс теоретической классификации компонентов, входящих в отходы (остатки), на группы по принципу сродства их свойств, наиболее важных с точки зрения последующей переработки. При этом важно, что одной из ключевых характеристик отходов является их опасность для окружающей среды и здоровья человека, и направление их преобразования должно снижать уровень этой опасности.



Рисунок 4 – Алгоритм проектирования технологических систем использования РП

Для обоснования наиболее экологически приемлемых способов переработки в настоящей работе впервые предложены и разработаны принципы комплементарности фаз и компонентов отходов (остатков) химии и нефтехимии.

Основой предложенного принципа комплементарности фаз является объединение фаз для более эффективного использования основных ресурсных составляющих отхода. В результате операций по трансформации фаз должны быть получены продукты или полупродукты, состав которых является наиболее подходящим к использованию основных ресурсных составляющих, содержащихся в них (рисунок 6).

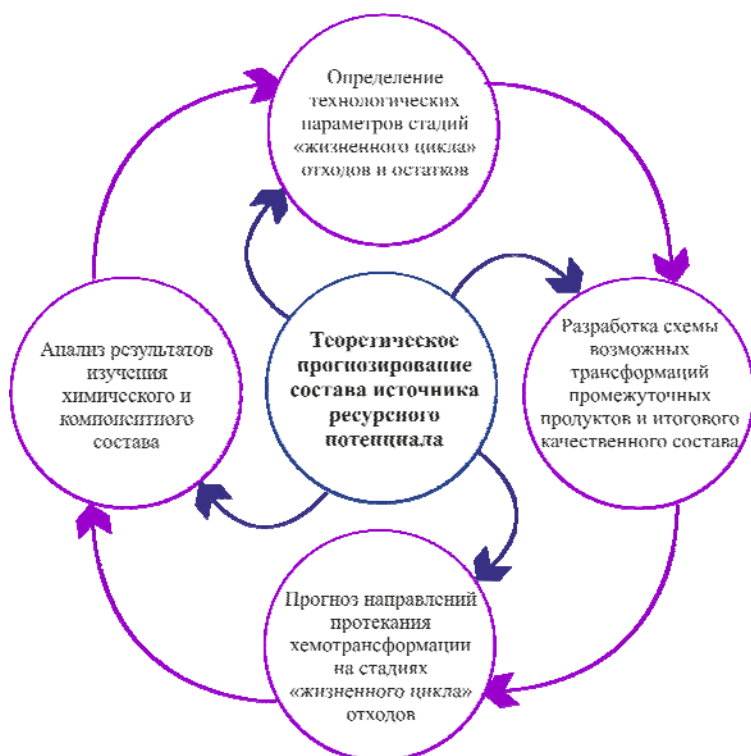


Рисунок 5 – Алгоритм прогнозирования состава основных ресурсных составляющих отходов (остатков) предприятий химии, нефтехимии



Рисунок 6 - Алгоритм реализации принципа комплементарности фаз при проектировании технологических систем утилизации отходов химии, нефтехимии

Идея фазового разделения или объединения (в том числе перераспределения) направлена на использование комплексов основных ресурсных составляющих. Важным принципом является принцип комплементарности компонентов, заключающийся в том, чтобы все вещества всех материальных потоков, выполняя свои основные функции в процессе утилизации, или находясь в системе в качестве балластной части, в комплексе соответствовали своими свойствами общему направлению переработки и качеству получаемой продукции. Обычно по отношению ко всем компонентам системы этот принцип является вполне подходящим, но создание новой сбалансированной технологии наращивания ресурсного потенциала без применения этого принципа к превращениям основных ресурсных составляющих отходов невозможно.

Применяемые вещества для переработки отходов могут быть избраны из составных частей отходов (остатков, сырья, продуктов) или не должны оказывать негативного влияния на ход процесса переработки и на качество получаемой при этом продукции.

Успешное практическое использование принципа комплементарности компонентов можно продемонстрировать на нескольких примерах. Например, близость химического и группового состава дизельных фракций нефтешламов и дизельных топлив предопределила направление их утилизации в качестве компонента смесового сырья для производства последних. Однако высокое содержание серы поставило ограничение по соотношениям прямогонных и вторичных фракций в сырье процесса гидроочистки. Аналогичная ситуация имеет место для кубовых остатков выделения дизельных углеводородов нефтешламов и дорожных битумов. В этом случае макромолекулы углеводородов первичного и вторичного сырья комплементарно дополняют друг друга в составе асфальтобетонной смеси.

Таким образом, применение принципов комплементарности компонентов и фаз является основой для последнего теоретического этапа проектирования технологических систем наращивания РР – определения направлений его использования. Пятый этап включает в себя разработку способа трансформации отходов (остатков), при этом основным критерием отбора методов для использования является простота переработки. Дальнейшие этапы управления отходами с использованием их ресурсного потенциала подразумевают оптимизацию выбранного способа переработки с последующей разработкой технологической схемы производства, подбором (конструированием) оборудования, проектированием промышленной установки, строительно-монтажными и пуско-наладочными работами. Логическим итогом теоретических изысканий является практическая иллюстрация применения разработанных положений и принципов рядом

работ, внедренных в системах управления отходами химических и нефтехимических предприятий или положенных в основу проектной (конструкторской) документации, получившей положительные заключения государственных экспертиз.

В главе 4 представлен разработанный в диссертационной работе метод инженерной защиты экосистем от воздействий предприятий химических и нефтехимических отраслей промышленности путем рекуперативного обезвреживания отходов одоризации природного газа. Целью разработки является детоксикация органической фазы меркаптансодержащих отходов для использования ресурсного потенциала металла выведенных из эксплуатации емкостей хранения одоранта, поскольку существующие методы их утилизации при экспериментальной проверке не проявили удовлетворительной эффективности. На этапе постановки задачи установлено, что главным фактором, определяющим проблему переработки данных отходов, является сильный запах их органической фазы, что не позволяет передать отходы на переработку как вторичный металл.

На этапе критериальной оценки RV выявлено:

- основным критерием, определяющим ресурсную ценность отходов, является токсикологический, поскольку в их состав входят вещества с низкими порогами запаха (порядка $10^{-15} \dots 10^{-19}$ ppm);

- экспериментально подтверждено теоретически спрогнозированное изменение химического состава емкостей хранения одоранта в процессе хранения, обусловленное конденсацией смеси природных меркаптанов в диалкилдисульфиды в количестве до 70% от массы органической фазы отходов (таблица 4);

- оценена величина потенциального экологического ущерба земельным ресурсам от резервуаров хранения одоранта.

В ходе разработки способа использования ресурсного потенциала металла установлено:

- высокая устойчивость диалкилдисульфидов, отходов одоранта природного газа в условиях применения известных методов обезвреживания с использованием щелочных растворов или окисления перманганатом калия, пероксидом водорода, надуксусной или азотной кислотой;

- пирофорность внутренней поверхности стенки емкости хранения одоранта, содержание серы в которой достигает 8 % масс;

- на основе моделирования в ходе сравнительных экспериментов по оценке методов обезвреживания использованы следующие окислители: азотная кислота, гипохлорит натрия, пероксида водорода, надуксусная кислота и озон. Наибольшую эффектив-

ность проявил озон, который выбран для проведения серии экспериментов на этапе оптимизации условий процесса.

Таблица 4 – Результаты хроматомасс-спектрометрического изучения состава характерной пробы органической фазы отходов одоризации природного газа

№	Название компонента	Содержание, % масс.
1	Этантиол	8.48
2	2-Пропантиол	15.63
3	трет-Бутилмеркаптан	0.56
4	1-Пропантиол	2.92
5	2-Бутантиол	6.88
6	Пентантиол	0.54
7	Пентантиол	0.23
8	Диэтилдисульфид	5.88
9	Этилизопропилдисульфид	21.25
10	Этилпропилдисульфид	3.19
11	Диизопропилдисульфид	14.45
12	Неидентифицированные компоненты	19,99

На стадии разработки метода инженерной защиты путем обезвреживания одной из основных задач стало создание эффективного массообмена в гетерогенной системе «емкость – рабочий раствор – озонкислородная смесь», в результате решения которой предложена представленная на рисунке 7 технологическая схема процесса озонирования, основной особенностью которой является использование утилизируемой емкости в качестве реактора. Процесс продолжается до полного исчезновения запаха одоранта в растворе и отсутствия остаточного содержания меркаптанов и дисульфидов по данным аналитического контроля.

Выполненная оценка воздействия на окружающую среду разработанного процесса обезвреживания емкостей хранения одоранта показала, что основным компонентом воздействия является отработанный технологический раствор, который передается на очистные сооружения сточных вод.

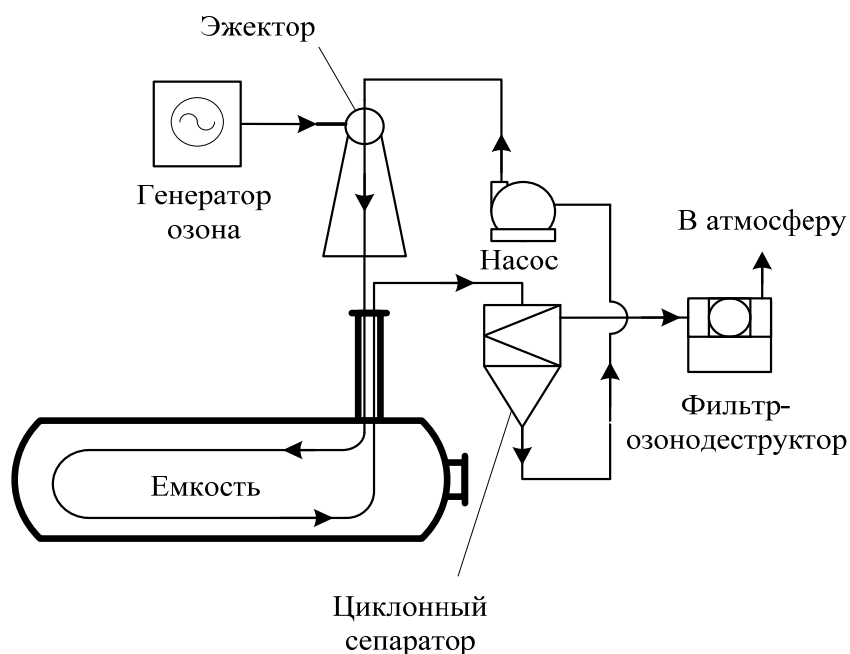


Рисунок 7 - Технологическая схема процесса озонирования отработанной ёмкости хранения одоранта

Объёмы образования этого отхода составляют $0,2 \text{ м}^3$ на 1 м^3 внутреннего объёма обезвреживаемой емкости (за счет многократного использования раствора). Рекуперированный металл очищенных емкости хранения передается лицензированным организациям для использования в качестве лома черных металлов.

Разработанный метод инженерной защиты экосистем путем обезвреживания отходов одоранта природного газа позволяет решить проблему их накопления на территории Российской Федерации, что подтверждено положительным заключением государственной экологической экспертизы федерального уровня. На последующих этапах наращивания РР полученные результаты позволили выполнить опытно-конструкторские, монтажные и пусконаладочные работы промышленного комплекса обезвреживания отходов и остатков одоранта.

В **пятой** главе диссертации представлены результаты проектирования технологических систем рекуперации углеводородных фракций нефтешламов. Применение принципа комплементарности фаз при определении способа использования ресурсного потенциала нефтешламов позволило предположить вероятную перспективность экспериментальных работ по разработке и оптимизации способа применения углеводородной фракции нефтешламов в составе дизельных топлив. Однако, с учетом данных хромато-масс-спектрометрического анализа выделенные из нефтешламов углеводородные фракции невозможно использовать в качестве компонента товарных моторных топлив из-за высокого содержания сераорганических соединений и полициклических ароматических

углеводородов. В связи с этим следующим этапом работы было исследование возможности гидрооблагораживания углеводородных фракций, полученных из НСО, в процессах гидроочистки.

Результаты непрерывных экспериментов (в течение более 150 ч при постоянном давлении 4,0 МПа и соотношении водород/сырье 500 нл/л) на этапе оптимизации создаваемого процесса гидроочистки (по критериям температуры и объемной скорости подачи сырья) позволили выявить оптимальные условия для наработки проб стабильного гидрогенизата (таблицы 5 и 6). При гидроочистке смесового сырья с содержанием ДФН 5 % мас. для получения гидрогенизатов с содержанием серы менее 10 ppm необходимо вести процесс при температуре не ниже 348°C и ОСПС 1,5 ч⁻¹. Увеличение же ОСПС до 2,0 ч⁻¹ необходимо компенсировать подъемом температуры до 357 °С.

Процесс гидрооблагораживания смесового сырья ВГ и вакуумного газойля нефтешламов исследован при следующих параметрах: температура 390°C, давление 4,0 МПа, объемная скорость подачи сырья 0,5-1,0 ч⁻¹, соотношение водород: сырье 500 нл/л, катализатор NiW/Al₂O₃.

Таблица 5 – Физико-химические показатели полученных образцов стабильных гидрогенизатов

Наименование показателя	Норма ДТ ЕВРО Сорт С, по ГОСТ Р 52368-2005	Значения для стабильного гидрогенизата, полученного из	
		ПДФ (95%) и ДФН 1 (5%)	ПДФ (95%) и ДФН 2 (5%)
Цетановое число	не менее 51,0	52,7	51,8
Плотность при 15 ⁰ С, кг/м ³	820 – 845	834	839
Фракционный состав: - при 250°C, % об. - при 350°C, % об. - 95% об. перегоняется при температуре, °С	менее 65 не менее 85 не выше 360	40 94 352	25 92 357
Содержание серы, ppm вид II вид III	не более 50 10		34
Предельная температура фильтруемости, °С	не выше - 5	- 5	- 5
Температура вспышки в закры- том тигле, °С	выше 55	58	60
Содержание полициклических ароматических углеводородов, % мас.	не более 8,0	2,5	3,4
Вязкость кинематическая при 40°C, мм ² /сек	2,0 – 4,5	2,85	3,14

Как видно из представленных данных, полученные образцы гидрогенизатов полностью удовлетворяют всем основным требованиям ГОСТ Р 52368-2005, т.е. дизельные фракции, полученные из нефтешламов, могут служить компонентами сырья установок гидроочистки для получения дизельного топлива стандарта Евро-4 и Евро-5, при вовлечении в процесс до 5 % масс.

Таблица 6 – Физико-химические показатели полученных образцов стабильных гидрогенизатов

Состав сырья, % мас.		Содержание в сырье		Содержание в стабильном гидрогенизате, полученном при условиях:			
				390°С, ОСПС = 1,0 ч ⁻¹		390°С, ОСПС = 0,5 ч ⁻¹	
ВГ	ВГН	серы, ppm	ПЦА, % мас.	серы, ppm	ПЦА, % мас.	серы, ppm	ПЦА, % мас.
100	0	17900	14,2	170	6,9	66	6,4
95	5	17527	14,1	174	6,9	64	6,5
90	10	17154	14,0	183	6,7	63	6,1
85	15	16781	13,9	194	6,6	67	6,2
75	25	16035	13,7	207	6,5	64	5,9
50	50	14170	13,2	215	5,8	69	5,5

Увеличение содержания вакуумного газойля, полученного из нефтесодержащих отходов, в сырье приводит к снижению степени гидродесульфаризации по сравнению с прямогонным вакуумным газойлем. Ужесточение технологических параметров, снижение ОСПС до 0,5 ч⁻¹, позволяет получать гидрогенизаты с содержанием общей серы на уровне гидроочищенного прямогонного вакуумного газойля (далее – ВГ), благодаря чему данные условия могут быть рекомендованы для получения гидроочищенного ВГ, содержащего рекуперированную газойлевую фракцию нефтешлама, который может являться, например, сырьем для процессов каталитического крекинга.

В результате экспериментов по компаундированию кубовых остатков (далее – КО) выделения ДФН со стандартным битумом в соотношении 1:1 удалось получить битумные вяжущие материалы, пригодные для применения в дорожном строительстве. Результаты эксперимента подтверждают, что асфальтобетоны, изготовленные с применением вторичных компаундированных битумов на основе НСО, по комплексу физико-механических характеристик соответствуют требованиям ГОСТ 9128-2013 (таблица 7).

На основе полученных экспериментальных данных предложена блок-схема технологической системы использования ресурсного потенциала углеводородных фракций на основе нефтесодержащих отходов, включающая в себя стадии (рисунок 8) термиче-

ского обезвоживания, вакуумной перегонки НСО с получением углеводородных фракций и кубового остатка, гидроочистки дизельной фракции и вакуумного газойля НСО с получением нефтепродуктов, отвечающих действующим нормативным требованиям, и получения дорожных асфальтобетонных смесей с использованием кубового остатка рекуперации.

Таблица 7 - Результаты испытаний асфальтобетонной смеси, произведённой с использованием вторичного компаундированного битума

Наименование показателя	Результаты испытаний асфальтобетонной смеси, произведённой на вторичном компаундированном битуме и щебне		Нормативные требования к плотной асфальтобетонной смеси типа Б марки II для III дорожно-климатической зоны по ГОСТ 9128-2013
	АО «Орское карьероуправление»	АО «Миньярский карьер»	
Средняя плотность, г/см ³	2,57	2,49	-
Водонасыщение, %	2,3	1,8	1,5-4,0
Предел прочности при 20°C, МПа	6,4	5,8	Не менее 2,2
Водостойкость	0,92	0,97	Не менее 0,85
Предел прочности при 50°C, МПа	1,6	2,7	Не менее 1,0
Предел прочности при 0°C, МПа	11,2	7,7	Не более 12,0
Предел прочности на растяжение при расколе, Мпа	3,9	4,4	3,0-6,5
Коэффициент внутреннего трения	0,83	0,92	Не менее 0,81
Сцепление при сдвиге при температуре 50°C, Мпа	0,37	0,41	Не менее 0,35
Водостойкость при длительном водонасыщении	0,88	0,93	Не менее 0,85
Пористость минеральной части, %	17	15	14-19
Остаточная пористость, %	3,2	2,8	2,5-5,0

Предлагаемая блок-схема технологической системы (рисунок 8) позволяет минимизировать объемы нефтесодержащих отходов с максимальным использованием ресурсного потенциала углеводородных ресурсов нефтесодержащих отходов.



Рисунок 8 - Блок-схема технологической системы получения углеводородных фракций на основе нефтесодержащих отходов

Шестая глава диссертационной работы посвящена исследованию ресурсного потенциала тяжелых нефтяных остатков. На этапе постановки задачи показано, что в России существенной проблемой является обеспечение дорожного хозяйства высококачественными дорожными битумами, поскольку требования отраслевых стандартов постоянно ужесточаются как по объективным (увеличение интенсивности и грузонапряженности транспортных потоков), так и субъективным причинам (необходимость гармонизации требований к битумам с нормами Евросоюза и, в перспективе, США).

На этапе критериальной оценки RV гудронов и их модификаторов применялся ДЕА-метод (см. главу 2 диссертационной работы). Расчёт RV и RP проводили для двух групп параметров:

1) RV^{phys} группы 1 отражает влияние на характеристики состаренных по RTFOT битумов (выходы Y) физико-механических свойств гудрона (входы X), а RP^{phys} – дополнительно учитывает параметры технологии: температуру, расход воздуха и продолжительность окисления (все учтены во входах X);

2) аналогично группа 2 создана для поиска взаимосвязей между компонентным составом гудрона (входы X для RV^{chem}) с учетом тех же технологических параметров (дополнительных 3 входа X для RP^{chem}) и свойствами старения битумов (выходы Y).

Выборка из результатов расчетов R_V и R_P для 99 экспериментов по окислению гудронов различного генезиса, произведенных из восточносибирских (Ачинский НПЗ, Ангарская НХК) и западносибирских нефтей (Сызранский, Новокуйбышевский, Саратовский НПЗ, Рязанская НХК) представлена в таблице 8.

Видно, что предложенная методика эффективна для сравнения больших объемов разноразмерных данных по составу и свойствам гудронов и битумов, полученные значения R_V и R_P (при их сопоставительной оценке внутри массива) согласуются с известными закономерностями «свойства и компонентный состав гудрона – условия окисления – свойства и компонентный состав битума». Например, $R_{V7}^{\text{phys}} = 0,956$, а $R_{V8}^{\text{phys}} = 1,000$ (здесь и далее индексы соответствуют лабораторному номеру эксперимента): для 8-го образца все свойства устойчивости к старению выше, чем у №7. Аналогичную тенденцию чувствительности к качеству продукта можно проследить у остальных образцов битума, полученных из одной и той же битумной основы. В то же время $R_{P7}^{\text{phys}} = R_{P8}^{\text{phys}} = 1,000$, что свидетельствует о положительном влиянии снижения температуры окисления на 20°C на величину R_P .

Эксперименты № 24-26 с высоковязкими (270 с) и высокосмолистыми (38 % масс.) гудронами показали их низкую ресурсную ценность $R_{V24-26}^{\text{phys}} = 0,145$, $R_{V24-26}^{\text{chem}} = 0,077-0,088$, однако полученные значения $R_{P24-26}^{\text{phys}} = R_{P24-26}^{\text{chem}} = 1,000$ свидетельствуют о достижении нормативного качества продукта по характеристикам старения при 3-ех вариантах условий ведения процесса: 250°C , $5 \text{ м}^3/\text{ч}$, 2 ч; 230°C , $5 \text{ м}^3/\text{ч}$, 3 ч; 220°C , $5 \text{ м}^3/\text{ч}$, 3,5 ч.

Модифицирование гудронов АНПЗ и АНХК асфальтом деасфальтизации (АД, опыты № 28-30) и затемненным вакуумным газойлем (ЗВГ, опыты №36-37) показали принципиальную возможность эффективного использования этих нефтяных остатков, оптимальные концентрации которых в гудроне составили: для АД – 20 % масс., для ЗВГ – 40 % масс.

Также для гудронов РНПК наибольшая эффективность в части достижения нормативных характеристик старения битумов достигнута при следующих концентрациях модификаторов: 10 % масс. вакуумного газойля для гудрона 76 с, 7 % масс. тяжелого вакуумного газойля для гудрона 92 с, 6 % масс. мазута для гудрона 121с, 20 % мазута для гудрона 61 с, 25 % масс. мазута для гудрона 48 с.

Таблица 8. Результаты оценки сравнительной ресурсной ценности и потенциала некоторых гудронов предприятий нефтепереработки

Лаб. №	Модификатор и его концентрация	Характеристика гудрона					Параметры окисления, °C				Физико-механические свойства битума после прогрева по ГОСТ 33140-2014			Группа пара- метров 1		Группа пара- метров 2	
		Содержание, % масс.			Физ. – мех. свойства		Т, °C	Расход воздуха, м³/ч	Про- должи- тель- ность, ч	ΔКиШ, °C	Ост. П ₂₅ , %	Д ₂₅ см	Т _{сп} , °C	RV ^{phys}	RP ^{phys}	RV ^{chem}	RP ^{chem}
		смола	асфаль- тенов	Масел	ВУ ₈₀ , с	КиШ, °C											
	Референсные значения	17-38	3.5-6.5	65-73	30-80	22-27	-	-	-	≤7	≥65	≥40	≥13	-	-	-	-
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	17	18	20	24	25	26	27
АНПЗ и АНХК. Гудроны из смеси нефтей восточно-сибирских месторождений и Ванкорского месторождения, гудроны, модифицированные асфальтом деасфальтизации (АД) и затемненным вакуумным газойлем (ЗВГ)																	
7	-	29.6	6.1	64.3	58.7	26.3	250	5	6	7.1	64	24	22	0.956	1.000	0.294	0.901
8	-	29.6	6.1	64.3	58.7	26.3	230	5	7	6.9	67	27	23	1.000	1.000	0.308	0.939
3	-	21.8	5.4	72.8	29.7	22.4	250	5	9.2	7.3	52	18	26	0.540	0.951	0.349	0.964
4	-	20.9	3.4	75.7	34.1	25.6	250	5	9.5	8.1	56	16	24	0.759	0.915	0.163	0.877
11	-	31	6.5	62.5	64.2	26.5	250	5	8.5	6	65	37	24	0.752	0.894	0.219	0.877
14	-	28	6.6	65.4	71	26.6	250	5	8.4	5	65	34	24	0.594	0.882	0.458	0.911
15	-	27.4	6.9	65.7	82	26.7	250	5	6.5	5	65	35	22	0.432	0.881	0.613	1.000
16	-	27.4	6.9	65.7	82	26.7	230	5	7.1	5	74	41	23	0.452	0.937	0.641	1.000
17	-	27.4	6.9	65.7	82	26.7	230	6	6.1	6.5	60	30	17	0.334	0.731	0.474	0.829
18	-	28	6.6	65.4	85.1	26.9	250	5	7	5	40	65	24	0.428	0.985	0.458	0.984
20	-	28	6.6	65.4	85.1	26.9	230	5	8	4.5	42	65	24	0.428	0.977	0.458	0.980
21	-	28	6.6	65.4	85.1	26.9	220	5	8.5	4	45	70	24	0.428	1.000	0.458	1.000
22	-	32.3	7.1	61.1	170.2	33.3	250	5	2.5	5.7	67	46	14	0.071	0.692	0.098	0.770
23	-	32.3	7.1	61.1	170.2	33.3	230	5	3.5	5.4	67	78	21	0.115	0.892	0.148	0.974
24	-	38	9	53	270	37.3	250	5	2	3.5	78	150	26	0.145	1.000	0.088	1.000
25	-	38	9	53	270	37.3	230	5	3	3	78	150	13	0.145	1.000	0.077	1.000
26	-	38	9	53	270	37.3	220	5	3.5	3	77	150	13	0.145	1.000	0.077	1.000
28	20% АД	28.7	4.7	66.6	54.1	28.1	250	5	7.5	6.9	36	71	23	0.775	1.000	0.635	1.000
29	30% АД	31.8	5.2	63	67	28.3	250	5	7	6.8	39	65	21	0.394	0.909	0.484	0.872
30	10% АД	30	6.1	63.9	81.5	28	250	5	7.5	6.5	40	65	19	0.283	0.796	0.230	0.754
36	40 % ЗВГ	27.2	5.9	66.8	43	26.1	230	3	12.5	7.3	68	29	24	0.784	0.965	0.769	1.000
37	50 % ЗВГ	22.4	4.5	73	38	25.8	250	5	6.5	7.9	60	25	23	0.743	0.956	0.298	0.893

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	17	18	20	24	25	26	27
СНПЗ. Гудроны из смеси западносибирских нефтей Покровского направления модифицированные ЗВГ и тяжелым вакуумным газойлем (ТВГ)																	
43	-	33	5.7	61.3	83.64	34.6	230	5	4.1	2.5	68	47	22	0.158	1.000	0.195	1.000
44	-	33	5.7	61.3	83.64	34.6	230	6	3.5	5.3	60	27	17	0.122	0.890	0.151	0.885
47	-	31.5	8	60	103	35	250	5	5.6	4.5	68	41	17	0.102	0.643	0.112	0.645
48	-	31.5	8	60	103	35	230	5	4.5	4.3	66	49	22	0.132	0.916	0.145	0.917
49	-	31.5	8	60	103	35	220	5	4.2	4.3	67	66	23	0.137	1.000	0.152	1.000
50	-	23.1	8.5	68.4	107	36	250	5	6	4.1	62	51	20	0.110	0.751	0.225	1.000
51	-	23.7	7.3	69	115	36	230	5	6.5	4.7	63	49	17	0.088	0.686	1.000	1.000
52	-	27	6.3	66.7	119	38.5	250	5	5	3.8	75	44	17	0.076	0.647	0.444	0.906
53	-	27	6.3	66.7	119	38.5	230	6	5.1	3.4	77	50	19	0.085	0.777	0.497	1.000
54	-	28.2	7	64.8	120	37	250	5	5	3.7	70	40	17	0.081	0.646	0.267	0.773
55	-	28.2	7	64.8	120	37	220	5	3.5	3.6	71	49	18	0.086	0.829	0.282	1.000
56	-	28.2	7	64.8	120	37	220	6	4.4	3.7	69	31	17	0.081	0.733	0.267	0.873
57	-	23.5	12.3	64.2	130.5	38.8	220	6	5	3.8	54	31	17	0.071	0.722	0.107	0.752
58	-	23.5	12.3	64.2	130.5	38.8	220	5	5.5	3	67	66	18	0.075	0.773	0.114	0.800
59	-	23.5	12.3	64.2	130.5	38.8	250	5	4.5	4	75	49	16	0.067	0.612	0.101	0.740
60	-	29.4	8.7	61.9	146.3	39	230	5	4.1	3.5	78	150	17	0.128	1.000	0.157	1.000
61	-	29.9	7.6	61.5	148.2	39.5	250	5	4	3.9	70	100	14	0.083	0.738	0.120	0.810
70	3 % ТВГ	30.7	9.2	60.1	111	37.2	230	5	4	4.2	68	69	18	0.091	0.858	0.117	0.839
71	10 % ТВГ	27.6	7.8	64.6	45	31.8	230	5	6.5	6	69	81	19	0.242	0.984	0.421	1.000
РНПК. Гудроны из смеси западносибирских нефтей Покровского направления и модифицированные ЗВГ, вакуумным газойлем (ВГ) и мазутом (М)																	
75	-	36.4	7.6	56	157	38.7	230	5	5	4.9	81	123	14	0.107	0.813	0.080	0.825
76	-	36.4	7.6	56	157	38.7	210	6	7.5	4.2	75	128	16	0.111	0.924	0.083	0.921
77	-	38.2	9.7	52.1	349.5	40.5	230	5	3	4.2	65	150	14	0.116	1.000	0.072	1.000
78	-	38.7	10.6	48.7	364	44.6	250	5	1.5	4	65	85	12	0.052	0.756	0.034	0.756
79	-	38.7	10.6	48.7	364	44.6	230	5	2	3.5	70	100	14	0.061	0.716	0.041	0.716
84	3,2 % ВГ	32.3	3.9	63.8	123	32	210	6	9.5	3.7	75	83	16	0.137	0.788	0.147	0.805
85	5 % ВГ	30	4.8	65.2	107	30.5	210	6	11	4.9	74	82	16	0.169	0.799	0.421	0.847
86	10 % ВГ	25.4	4.7	69.9	76	29.8	210	6	12.5	4.8	73	87	17	0.227	0.877	0.655	0.913
88	4 % ТВГ	29.2	4.8	66.1	121	32.5	210	6	9.5	4.3	70	109	16	0.168	0.881	0.461	0.925
89	7 % ТВГ	26.5	3.2	70.3	92	31	220	5	10	5.1	77	95	19	0.186	0.915	0.473	0.947
90	20 % ТВГ	24.1	2.9	73	40	27	220	5	11.5	6.5	69	35	19	0.429	0.790	0.204	0.790
93	6 % М	27.6	4.9	67.5	121	32	210	6	9.5	3.6	74	146	15	0.241	1.000	1.000	1.000
94	8 % М	28.6	3.8	67.6	112	31.2	210	6	10	4.3	74	136	15	0.251	0.969	0.575	0.969
95	11 % М	28.8	4.1	67.1	92	30	210	6	10.5	4	82	144	14	0.324	1.000	0.547	0.986
96	11 % М	28.8	4.1	67.1	92	30	230	6	8	5	73	128	15	0.288	0.985	0.486	0.919
97	20 % М	27.3	3.6	69.1	61	26.8	210	6	11.5	4.2	75	117	17	0.754	1.000	1.000	1.000
98	20 % М	27.3	3.6	69.1	61	26.8	230	6	8.5	5.1	71	104	16	0.670	0.977	0.941	1.000
99	25 % М	27.1	3.1	69.8	48	25.6	210	6	12	5.3	68	89	20	1.000	1.000	0.662	1.000

Таким образом, разработанная методика оценки ресурсной ценности и потенциала тяжелых нефтяных остатков нефтепереработки позволяет сравнивать многомерные массивы экспериментальных данных по процессам производства битумов и обоснованно выбирать оптимальные с позиций многопараметрической оптимизации варианты. При этом ключевым фактором является корректный выбор параметров входа X и выхода Y .

При переходе к этапу оптимизации условия проведения процесса алгоритма проектирования технологических систем использования РР тяжелых нефтяных остатков АО «Сызранский НПЗ» разработан подход к прогнозированию группового углеводородного состава сырья окисления по заданным физико-химическим свойствам нефтяных битумов (и наоборот) при постоянных параметрах процесса окисления: температуре 230 °С и расходе воздуха 5 л/мин/кг. Для построения регрессионных уравнений была взята выборка исследований 65 образцов битумов одной глубины окисления, полученных окислением гудронов ЗСН и ВСН условной вязкостью при 80 °С 17-364 с. Идентификация параметров линейных уравнений регрессии была сведена к решению системы линейных алгебраических уравнений (СЛАУ) вида $X=AY+B$.

В качестве экзогенных переменных были взяты параметры группового углеводородного состава сырья (содержание парафино-нафтеновых (X_1), моноциклоароматических (X_2), бициклоароматических (X_3), полициклоароматических (X_4) углеводородов, смол (X_5), асфальтенов (X_6), в качестве эндогенных переменных Y были выбраны глубина проникания иглы при 25 °С (Y_1) и при 0 °С (Y_2), растяжимость при 25 °С (Y_3), динамическая вязкость при 60 °С (Y_4), изменение температуры размягчения после прогрева (Y_5), растяжимость после прогрева (Y_6):

$$\left\{ \begin{array}{l} X_1=0,172 \cdot Y_1+0,268 \cdot Y_2-0,043 \cdot Y_3+0,002 \cdot Y_4+0,887 \cdot Y_5-0,011 \cdot Y_6+2,611 \\ X_2=-0,066 \cdot Y_1+0,102 \cdot Y_2+0,008 \cdot Y_3-0,024 \cdot Y_4+0,597 \cdot Y_5-0,009 \cdot Y_6+13,209 \\ X_3=-0,097 \cdot Y_1+0,041 \cdot Y_2+0,028 \cdot Y_3-0,013 \cdot Y_4+0,176 \cdot Y_5-0,014 \cdot Y_6+10,999 \\ X_4=0,058 \cdot Y_1-0,057 \cdot Y_2+0,007 \cdot Y_3+0,018 \cdot Y_4-0,981 \cdot Y_5-0,015 \cdot Y_6+31,530 \\ X_5=0,011 \cdot Y_1-0,292 \cdot Y_2+0,007 \cdot Y_3+0,017 \cdot Y_4+0,168 \cdot Y_5+0,049 \cdot Y_6+23,555 \\ X_6=-0,086 \cdot Y_1-0,029 \cdot Y_2-0,006 \cdot Y_3+0,001 \cdot Y_4-0,859 \cdot Y_5-0,002 \cdot Y_6+17,627 \end{array} \right.$$

Полученная СЛАУ позволяет рассчитывать углеводородный состав сырья, окисление которого при постоянных условиях приводит к получению битумов с заданными значениями физико-химических свойств. Это позволило на основе полученных данных разработать способы и рецептуры получения высококачествен-

ных дорожных битумов для нефтеперерабатывающих предприятий топливного и топливно-масляного профиля.

Разработанные способы получения нефтяных дорожных битумов включают три стадии: стадию смешения утяжелённых гудронов условной вязкостью до 300 с вакуумными газойлями и асфальтом деасфальтизации, стадию окисления при температуре 220-230 °С, времени пребывания в реакционной зоне колонны – не более 3 часов и стадию компаундирования окисленной битумной основы смесями утяжелённых гудронов с нетоварными углеводородными фракциями и компонентами масляного производства в количестве 3-10 % масс. на композицию.

Необходимая глубина окисления смесевое сырьё достигается рекомендуемыми технологическими параметрами (таблица 9).

Таблица 9 – Технологические параметры окисления

Наименование параметров	Стандартный технологический режим	Рекомендуемые значения
1. Температура сырья на входе в колонну, °С	не более 240	не более 200
2. Температура в колонне, °С		
- верх	110-240	150-180
- низ	200-260	220-230
3. Расход сырья из печи в окислительную колонну, м ³ /час	10-80	50-80
4. Расход воздуха в колонну, удельный, м ³ /т	не нормируется	50-70
5. Давление в колонне, кг/см ²	не более 0,6	не более 0,6
6. Время пребывания битумной массы в окислительной колонне, не более, ч	не нормируется	3,0

Представленный технологический режим апробирован и внедрен в производство на битумной установке АО «Сызранский НПЗ».

С учетом полученных результатов по определению влияния углеводородного состава сырья, продуктов и параметров процесса окисления на физико-химические свойства битумов, а также данных расчета математических моделей предложены рецептуры получения компаундированных дорожных битумов с улучшенными эксплуатационными свойствами (таблица 10).

Таблица 10 – Рецептуры получения дорожных битумов

Марка битума	Содержание компонентов в сырье окисления, % масс.			Компаундирование окисленной битумной основы				
				Состав модификатора, % масс.			Температура размягчения битумной основы, °С	Содержание модификатора в битуме, % масс.
	Гудрон	АД	ЗВГ	Гудрон	ТВГ	ЭСОМ		
Получение битумов по ГОСТ 33133-2014								
БНД 35/50	20-80	0-30	0-20	80-100	0-20	-	54-55	3-5
БНД 50/70	20-80	0-10	0-20	20-80	0-80	0-80	52-53	3-5
БНД 70/100	20-80	0-10	0-20	80-100	0-20	-	49-50	3-5
БНД 100/130	20-80	-	0-20	20-80	0-80	0-80	46-47	5-10
БНД 130/200	20-80	-	0-20	20-80	0-80	0-80	43-44	5-10
Получение битумов по СТО АВТОДОР 2.1-2011								
БНДУ 60	20-80	0-20	0-20	80-100	0-20	-	52-53	3-5
БНДУ 85	20-80	0-10	0-20	80-100	0-20	-	49-50	3-5

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ И РЕКОМЕНДАЦИИ

1 Анализ литературных источников и научно-технической документации, проведенный на начальном этапе выполнения диссертационной работы, показал, что в мировой науке отсутствуют систематизированные данные о ресурсно-ценностном подходе к построению систем управления отходами химических и нефтехимических предприятий для снижения их негативного воздействия на окружающую среду и здоровье человека. Имеются отдельные фрагментарные сведения об эффективности использования основных ресурсных составляющих и улучшения качества переработки отходов и побочных продуктов отраслевых предприятий. В то же время существуют методологические подходы к оценке и расчету ресурсного потенциала твердых бытовых отходов. Обобщение данного опыта позволило выдвинуть теоретические предположения о целесообразности и эффективности применения подхода к качественной оценке и расчету ресурсного потенциала промышленных отходов химии и нефтехимии.

2 Разработаны научные основы оценки и наращивания ресурсного потенциала отходов предприятий химической и нефтехимической промышленности, вклю-

чающие принципы комплементарности компонентов и фаз на основе одновременного учета химического, компонентного состава, фазового состояния и физико-химических характеристик компонентов отходов, позволяющие разрабатывать оптимальные природоохранные технологии инженерной защиты естественных и искусственных экосистем и создавать на их основе производства по переработке отходов. Для определения относительной степени пригодности нефтегазопромышленных отходов в качестве вторичных продуктов разработана математическая модель оценки ресурсной ценности отходов и объектов их размещения.

3 Для реализации разработанной модели разработаны DEA-методика расчета ресурсной ценности и ресурсного потенциала нефтесодержащих отходов (остатков) и алгоритм прогнозирования состава основных ресурсных составляющих отходов (остатков) предприятий химии, нефтехимии. Решение оптимизационных задач позволило получить массив данных относительной ресурсной ценности для каждого объекта хранения отходов относительно их множества, которые легли в основу ранжирования отходов (остатков) химии, нефтехимии по ресурсной ценности, что позволяет оптимизировать отраслевые системы управления отходами.

4 На основе полученных экспериментальных данных предложена блок-схема проектирования технологических систем использования ресурсного потенциала углеводородных фракций нефтесодержащих отходов, включающая в себя стадии термического обезвоживания, вакуумной перегонки НСО с получением углеводородных фракций и кубового остатка, гидроочистки дизельной фракции и вакуумного газойля НСО с получением нефтепродуктов, отвечающих действующим нормативным требованиям, а также получения дорожных асфальтобетонных смесей с использованием кубового остатка рекуперации.

5 При реализации предложенных этапов создания процессов наращивания РР на примере отходов одоризации природного газа – емкостей хранения одоранта установлено, что главным фактором, определяющим проблему переработки данных отходов является наличие в их составе меркаптанов и дисульфидов в ультранизких концентрациях, что не позволяет передать отходы на переработку как вторичный металл. В результате решения данной проблемы разработана технологическая схема процесса озонирования гетерогенной системы «емкость – рабочий раствор – озонкислородная смесь», основной особенностью которой является использование утилизируемой емкости в качестве реактора. Создание процесса обезвреживания отходов одоранта природного газа позволило решить проблему их накопления на территории Российской Федерации, что подтверждено положительным заключением государственной экологической экспертизы федерального уровня.

6 Разработанная методика оценки RP и RV легла в основу сравнительной оценки ресурсного потенциала тяжелых нефтяных остатков нефтепереработки. Результаты проведения экспериментальных исследований окисления гудронов различного генезиса, произведенных из восточносибирских (Ачинский НПЗ, Ангарская НХК) и западносибирских нефтей (Сызранский, Новокуйбышевский, Саратовский НПЗ, Рязанская НХК) по определению влияния углеводородного состава сырья, продуктов и параметров процесса окисления на физико-химические свойства битумов показали, что:

- модифицирование гудронов АНПЗ и АНХК асфальтом деасфальтизации и затемненным вакуумным газойлем целесообразно для использования этих нефтяных остатков, оптимальные концентрации которых в гудроне составили: для АД – 20 % масс., для ЗВГ – 40 % масс;

- для модифицирования гудронов РНПК наибольшая эффективность в части достижения нормативных характеристик старения битумов достигнута при следующих концентрациях модификаторов: 10 % масс. вакуумного газойля для гудрона 76 с, 7 % масс. тяжелого вакуумного газойля для гудрона 92 с, 6 % масс. мазута для гудрона 121 с, 20 % мазута для гудрона 61 с, 25 % масс. мазута для гудрона 48 с.

На основе полученных данных разработаны рецептуры получения компаундированных дорожных битумов с улучшенными эксплуатационными свойствами для нефтеперерабатывающих предприятий топливного и топливно-масляного профиля.

7 Результаты применения алгоритма проектирования технологических систем использования ресурсного потенциала отходов предприятий химии, нефтехимии позволяют на альтернативной основе обосновывать экологически и экономически сбалансированные методы инженерной защиты территорий естественных и искусственных экосистем от воздействия предприятий химической и нефтехимической отраслей промышленности, определять приоритеты в системе управления отходами по очередности ликвидации объектов их размещения.

Содержание работы опубликовано в 59 научных трудах, в том числе:

- в ведущих рецензируемых научных журналах и изданиях, выпускаемых в РФ, в соответствии с требованиями ВАК Минобрнауки России:

1. А.А. Пименов, Е.А. Кисельников, Н.Г. Гладышев, П.А. Никульшин, В.В. Коновалов, А.А. Пимерзин, Д.Е. Быков. Разработка безотходного варианта утилизации жидких нефтесодержащих отходов. // Экология и промышленность России. - 2011. - № 3. - С. 45-48.

2. А.А. Пименов, Е.А. Кисельников, Н.Г. Гладышев, П.А. Никульшин, В.В. Коновалов, А.А. Пимерзин, Д.Е. Быков. Разработка безотходного варианта утилизации жидких нефтесодержащих отходов. // Экология и промышленность России. - 2011. - № 3. - С. 45-48.

3. А.А. Пименов, Н.А. Уварова, М.С. Кузнецова, В.А. Бурлака, В.В. Ермаков. Дифференциация нефтешламонакопителей на основании их ресурсного потенциала. // Экология и промышленность России. - 2011. - № 12. - С. 30-34.

4. Сухонослова А.Н., Пименов А.А., Гладышев Н.Г., Ермаков В.В., Кузнецова М.С. Основные направления квалифицированного использования кубовых остатков выделения дизельных фракций из нефтесодержащих отходов // Экология и промышленность России. - 2011. - № 12. - С. 10-14.

5. Пименов А.А. Особенности производства улучшенных битумов в ОАО «Ачинский НПЗ ВНК» Компании «Роснефть» / П.М. Тюклина, Л.В. Зиновьева, В.Н. Мельников, В.А. Тыщенко, С.В. Хандархаев, Н.В. Вохмянин, А.А. Пименов // Мир нефтепродуктов. - 2014. - № 11. - С. 44-48.

6. А.А. Пименов, Пивсаев В.Ю., Красников П.Е., Ермаков В.В., Кузнецова М.С., Григорян Л.Г. Исследование возможности применения кубовых остатков выделения дизельных фракций нефтешламов в составе мелкозернистых асфальтобетонов. // Электронный научный журнал "Нефтегазовое дело". - 2012. - №4. - С. 285-292.

7. А.А. Пименов, Неретин Д.А., Шабанов К.Ю., Субботин В.А., Красников П.Е., Кац Н.Г., Лесухин С.П., Быков Д.Е. Разработка метода обезвреживания выведенных из эксплуатации ёмкостей хранения одоранта природного газа. // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». - 2012. - №4. - С. 293. <http://www.ogbus.ru>.

8. А.А. Пименов, Неретин Д.А., Шабанов К.Ю., Субботин В.А., Красников П.Е., Быков Д.Е. Исследования в области обезвреживания выведенных из эксплуатации ёмкостей хранения одоранта природного газа. // «Газовая промышленность». Спецвыпуск «Экология и энергосбережение в газовой промышленности». - 2013. - № 688. - С. 65-67.

9. Д.А. Неретин К.Ю. Шабанов В.А. Субботин П.Е. Красников Д.Е. Быков. Экологически безопасный метод утилизации емкостей хранения одоранта природного газа. // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. - 2012. - Т.14 - №5(3) - С. 823-828.

10. В.Ю. Пивсаев, П.Е.Красников, В.В. Ермаков, М.С. Кузнецова, В.А. Бурлака, Д.Е. Быков. Поисковые исследования в области разработки новых методов получения битумов из нефтесодержащих отходов. // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. - 2012. - Т.14. - №5(3). - С. 832-835.

11. А.А. Пименов, М.М. Гаврилов, М.М. Григорьева, М.А. Николаева, В.Ю. Пивсаев, П.Е. Красников. Перспективные способы применения застарелых нефтесодержащих отходов для получения компонентов асфальтобетона. // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. - 2013. - Т.15. - №3(6). - С. 1749-1752.

12. А.А. Пименов, М.А. Николаева, А.Н. Сухонослова, П.Е. Красников, Д.Е. Быков. Поисковые исследования в области разработки метода обезвреживания вододисперсионного слоя нефтешламонакопителей. // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. - 2013. - Т.15. - №3(6). - С. 1891-1893.

13. В.Ю. Пивсаев, П.Е. Красников, М.С. Кузнецова, А.Н. Сухоносова. Модификация вторичных битумных вяжущих элементарной серой. // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2013. - Т.15. - №3(6). - С. 1908-1910.

14. Пименов А.А. Применение методов озонирования при утилизации отходов одоранта / Неретин Д.А., Васильев А.В. // Экология и промышленность России. - 2016. - № 10. - С. 21-23.

15. А.В. Васильев, Д.Е. Быков, А.А. Пименов. Экологический мониторинг загрязнения почвы нефтесодержащими отходами. // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2015. - Т.17 - №4 - С. 269-272.

16. Пименов А.А. Утилизация выведенных из эксплуатации емкостей хранения одоранта природного газа / Неретин Д.А., Васильев А.В. // Безопасность жизнедеятельности. - 2017. - № 7 (199). - С. 47-49.

17. Пименов А.А. Методологические этапы создания технологий использования ресурсного потенциала отходов нефтегазовой отрасли / Васильев А.В. // Безопасность жизнедеятельности. - 2017. - № 8 (200). - С. 55-57.

- в монографии

18. Неретин Д.А., Пименов А.А., Грабовец В.А., Быков Д.Е., Субботин В.А. Обезвреживание отходов одоризации природного газа. Монография. Самара – ФГБОУ ВО «СамГТУ», 2017. – 189 с.

- в публикациях в изданиях, включенных в международные базы Web of science и Scopus:

19. Пименов А.А. Сравнительная оценка ресурсной ценности объектов хранения нефтесодержащих отходов на основе ДЕА метода / Ю.Э. Плешивцева, М.Ю. Деревянов, Д.В. Каширских, А.В. Керов, В.К. Тянь // Нефтяное хозяйство, 2018. В печати.

20. Пивсаев В.Ю., Кузнецова М.С., Самсонов М.В., Ермаков В.В., Никульшин П.А., Пименов А.А., Пимерзин А.А., Быков Д.Е. Рекуперация дизельной фракции нефтешламов путем вовлечения в процесс глубокой гидроочистки для получения ультрачистых дизельных топлив // Нефтехимия. 2013.– Т.53. – №3. – С.185 - 192.

21. Пименов А.А. Повышение адгезионных свойств дорожных битумов – продуктов переработки нефтесодержащих отходов /В.Ю. Пивсаев, П.Е. Красников, А.А. Пименов, Д.Е. Быков // Нефтехимия. – 2015. – Т.55. №1. – С. 85-88.

22. Пименов А.А. Оценка возможности изменения физико-химических свойств дорожных битумов подбором группового состава гудронов западносибирских нефтей / П.М. Тюкилина, Л.В. Зиновьева, В.Н. Мельников, В.А. Тыщенко, А.А. Пименов // Нефтепереработка и нефтехимия.– 2014.–№ 7.–С. 15-19.

23. Пименов А.А. Использование метода анализа многомерных данных при разработке технологии производства высококачественных дорожных битумов / П.М. Тюкилина, В.Н. Мельников, В.А. Тыщенко, В.В. Ермаков, А.А. Пименов // Химия и технология топлив и масел. – 2015. – № 5. С 13-18.

24. A.V. Vasilyev, D.E. Bykov, A.A. Pimenov. Methods and results of environmental monitoring of soil pollution by oily waste. Proc. of the International Scientific Conference (XIII International Forum) Heritage and Technology. Mind Knowledge Experience "Le vie dei Mercanti", June 11th – 13th 2015, Aversa-Capri, Italy, Edition of La scuola di Pitagora, Naples, Italy. - pp.85-89.

- в патентах РФ:

25. А.А. Пименов, Е.А. Кисельников, В.М.Радомский, Д.Е. Быков. Установка для оптимизации процессов обезвоживания и обезвреживания жидких нефтесодержащих отходов с получением вторичных нефтепродуктов. // Заявка на полезную модель № 2011116814.

26. Патент РФ 2 506 303 С1 Способ переработки нефтесодержащих шламов / Пивсаев В.Ю., Ермаков В.В., Красников П.Е., Пименов А.А., Радомский В.М., Быков Д.Е. – Заявл. Оpub. 10.02.2014, бюл. №4.

27. Патент РФ 2 515 471 С1 Способ получения битума из нефтесодержащих отходов / Пивсаев В.Ю., Кузнецова М.С., Ермаков В.В., Красников П.Е., Пименов А.А., Быков Д.Е. – Заявл. Оpub. 10.05.2014, бюл. №13.

28. Патент РФ 2 515 277 С1 Минеральный порошок для асфальтобетонной смеси / Пивсаев В.Ю., Кузнецова М.С., Красников П.Е., Ермаков В.В., Пименов А.А., Быков Д.Е. – Заявл. Оpub. 10.05.2014, бюл. №13.

29. Патент РФ 2 541 546 Способ термического обезвоживания нефтесодержащих отходов / Григорьева М.М. Пивсаев В.Ю., Кузнецова М.С., Красников П.Е., Пименов А.А., Быков Д.Е. – Заявл. Оpub. 20.02.2015, бюл. №5.

30. Патент РФ № 2537593 Способ очистки резервуара / Субботин В.А., Грабовец В.А., Шабанов К.Ю., Неретин Д.А. Красников П.Е., Пименов А. А., Быков Д.Е. – Заявл. 25.06.2013. Оpub. 10.01.2015, бюл. № 1.

31. Патент РФ № 142737 Пробоотборник / Неретин Д.А., Пименов А.А., Красников П.Е., Гращенко А.А., Быков Д.Е. – Заявл. 19.11.2013. Оpub. 10.07.2014, бюл. № 7.

в материалах различных конференций и семинаров:

32. А.А. Пименов, Е.А.Кисельников. Комбинированные методы обезвоживания жидких нефтесодержащих отходов как первая стадия получения утилизационных нефтепродуктов. // Тезисы докладов Международной научно-практической конференции «Ашировские чтения», г. Туапсе, 6-9 октября 2010 г. - С. 45.

33. А.А. Пименов, К.И. Каценельсон. Генеральные схемы очистки территорий населённых пунктов – основа муниципальной системы санитарной очистки и уборки. // Тезисы докладов Международной научно-практической конференции «Ашировские чтения», г. Туапсе, 6-9 октября 2010 г. - С. 45.

34. А.А. Пименов, Е.А. Кисельников, П.А. Никульшин, В.В. Коновалов, А.А. Пимерзин, Д.Е. Быков. Малоотходная утилизация жидких нефтесодержащих отходов. // Сборник докладов Конференции Международной ассоциации по твёрдым отходам (ISWA) «Передовые технологии переработки и захоронения отходов: ориентиры применения и критерии выбора» - С. 22.

35. А.А. Пименов, Пивсаев В.Ю., Кузнецова М.С., Сухонослова А.Н. Регулирование группового состава тяжелых остатков термической утилизации нефтешла-

мов. // Тезисы докладов Международной научно-практической конференции «Ашировские чтения», г. Туапсе, 3-10 сентября 2011 г. -С. 22.

36. А.А. Пименов, Пивсаев В.Ю., Ермаков В.В. Исследование жирно-кислотного состава соапстока в зависимости от параметров щелочной рафинации подсолнечного масла. // Тезисы докладов Международной научно-практической конференции «Ашировские чтения», г. Туапсе, 3-10 сентября 2011 г. - С. 23.

37. А.А. Пименов, Николаева М.А., Гурьянова А.О., Рюмина Н.В., Ермаков В.В. Структурные аналоги региональной системы управления отходами и системы водопользования города. // Тезисы докладов Международной научно-практической конференции «Ашировские чтения», г. Туапсе, 3-10 сентября 2011 г. - С. 24.

38. А.А. Пименов, Кузнецова М.С., Пивсаев В.Ю., Пименов А.А., Никульшин П.А., Коновалов В.В., Ермаков В.В. Углеводороды дизельной фракции нефтешламов как компонент сырья гидроочистки в производстве дизельных топлив. // Тезисы докладов Международной научно-практической конференции «Ашировские чтения», г. Туапсе, 3-10 сентября 2011 г. С. 25.

39. А.А. Пименов, М.А. Николаева П.Е. Красников Д.Е. Быков. Способ снижения токсичности отходов водозмульсионного слоя нефтешламонакопителей. //Ашировские чтения: Сб. трудов Международной научно-практической конференции. Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2012. С 273-274.

40. А.А. Пименов, Д.А. Неретин, П.Е. Красников, Д.Е. Быков. Озонирование как метод детоксикации отходов и остатков одоранта природного газа. // Ашировские чтения: Сб. трудов Международной научно-практической конференции. Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2012. С 274-275.

41. А.А. Пименов, Д.А. Неретин, Н.Е. Лаврентьева, Е.В. Петровская. Серусодержащие продукты нефтегазопереработки как фактор риска развития профессиональной патологии органов дыхания. // Ашировские чтения: Сб. трудов Международной научно-практической конференции. Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2012. С 276-277.

42. А.А. Пименов, В.Ю. Пивсаев, П.Е. Красников, Д.Е. Быков. Поисковые исследования в области разработки способа утилизации тяжелых нефтесодержащих отходов. // Ашировские чтения: Сб. трудов Международной научно-практ. конф. Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2012. С 277-280.

43. А.А. Пименов, М.С. Кузнецова, Д.Е. Быков. Основы комплексной системы дифференцирования и рекуперации органоминеральных шламов нефтедобычи. // Ашировские чтения: Сб. трудов Международной научно-практ. конф. Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2012. С 270-273.

44. А.А. Пименов, В.Ю. Пивсаев. Разработка новых методов получения битумов из нефтесодержащих отходов. // Экологическая безопасность регионов в России и риск от техногенных аварий и катастроф: сборник статей XIII Международной научно-практической конференции. –Пенза: Приволжский дом знаний, 2013, С. 62-64.

45. А.А. Пименов, Неретин Д.А. Экологически безопасный метод утилизации выведенных из эксплуатации ёмкостей хранения одоранта природного газа. // Экологическая безопасность регионов в России и риск от техногенных аварий и катастроф: сборник статей XIII Международной научно-практ. конференции. – Пенза: Приволжский дом знаний, 2013, С. 53-56.

46. А.А. Пименов, Неретин Д.А. Красников П.Е. Поглощающий состав для предотвращения выбросов в атмосферу паров одоранта природного газа. // Экологическая безопасность регионов в России и риск от техногенных аварий и катастроф: сборник статей XIII Международной научно-практической конференции. – Пенза: Приволжский дом знаний, 2013, С. 52-53.

47. А.А. Пименов, Гращенко А.А., Красников П.Е. Экологически безопасный метод обращения с участками разлива одоранта природного газа. // Ашировские чтения: Сб. трудов X Юбилейной Международной научно-практической конференции. Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2013. С 369-370.

48. А.А. Пименов, М.М. Гаврилов, М.А. Николаева, П.Е. Красников. Метод обезвреживания водоземлюсионного слоя нефтешламонакопителей. // Ашировские чтения: Сб. трудов X Юбилейной Международной научно-практической конференции. Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2013. С 277-280.

49. Неретин Д.А. Экологически безопасный метод утилизации ёмкостей хранения одоранта природного газа / Д.А. Неретин, А.А. Пименов //Материалы XVII Всероссийского Конгресса «Экология и здоровье человека». – Самара, 2012. С. 54.

50. Кузнецова М.С., Пименов А.А., Гладышев Н.Г. Об оценке стоимости нефтешлама и рекуперированного нефтепродукта // В сб.: Ашировские чтения: Сб. трудов X Международной научно-практической конференции. – Самара, 2014. – С. 391-395.

51. В.Ю. Пивсаев, П.А. Никульшин, М.С. Кузнецова. Оптимизация процессов гидроочистки углеводородов дизельной фракции нефтешламов различного генезиса. // Техногенная и природная безопасность: Материалы II Всероссийской научно-практ. конф. - г. Саратов: изд-во «КУБиК», 2013 г.- С. 212-214.

52. А.А. Пименов, Седогин М. П., Кузнецова М.С., Григорьева М. М. Разработка системы сбора и утилизации отработанных ртутных ламп. // Проблемы современной науки: сборник научных трудов: выпуск 7. Часть 3. Ставрополь: Логос, 2013. С.61-69 с.

53. Пивсаев В.Ю., Кузнецова М.С., Никульшин П.А., Пименов А.А. Оптимизация процессов гидроочистки углеводородов дизельной фракции нефтешламов различного генезиса // В сб.: Техногенная и природная безопасность: Материалы II Всероссийской научно-практ. конф. – Саратов, 2013. – С. 212-214.

54. Васильев А.В., Пименов А.А. Анализ источников загрязнения почв нефтью и нефтепродуктами и методов экологического мониторинга почв. В сб. тезисов докладов международной научно-техн. конф. "7-е Луканинские чтения". Москва, МАДИ, 02 февраля 2015 г.: Изд-во МАДИ, 2015. с. 136-138.

55. Д.А. Неретин, А.А. Пименов, А.В. Васильев. Исследование отходов одоранта на примере ООО "Газпром Трансгаз Самара". Сборник докладов конференции с участием предприятий, учреждений, организаций городского округа Тольятти «Проблемы экологии городского округа Тольятти и пути их решения», 25.11.2015 г., г. о. Тольятти: - Тольятти: Кассандра, 2015. С. 248-249. ISBN 978-5-91687-171-5.

56. Васильев А.В., Пименов А.А. Анализ динамики современных требований к нефтяным дорожным битумам. В сборнике докладов XV Всероссийской конференции – школы «Химия и инженерная экология» с международным участием, г. Казань, 1-3 июля 2015 г. Изд-во КАИ-КНИТУ, 2015, с.81-84. ISBN 978-5-9222-1053-9.

57. Неретин Д.А., Пименов А.А., Васильев А.В. Разработка технологии утилизации отходов одоранта газа. В сборнике докладов XV Всероссийской конференции – школы «Химия и инженерная экология» с международным участием, г. Казань, 1-3 июля 2015 г. Изд-во КАИ-КНИТУ, 2015, с.57-61.

58. Неретин Д.А., Пименов А.А., Васильев А.В. Исследование окислительной активности озона при утилизации отходов одоранта. В сб. трудов V международного экологического конгресса (VII международной научно-технической конференции) «Экология и безопасность жизнедеятельности промышленно-транспортных комплексов» ELPIT-2015, гг. Самара-Тольятти, 16-20 сентября 2015 г., изд-во АНО «Издательство СНЦ», г. Самара. Т.4, научный симпозиум «Экологический мониторинг промышленно-транспортных комплексов», с. 224-227.

59. Неретин Д.А., Пименов А.А., Васильев А.В. Изучение особенностей использования озона для утилизации отходов одоранта. В сб. трудов V международного экологического конгресса (VII международной научно-технической конференции) «Экология и безопасность жизнедеятельности промышленно-транспортных комплексов» ELPIT-2015, гг. Самара-Тольятти, 16-20 сентября 2015 г., изд-во АНО «Издательство СНЦ», г. Самара. Т.5, научный симпозиум «Урбо-экология. Экологические риски урбанизированных территорий», с. 224-228.