ТЕХНОЛОГИЯ СТРОИТЕЛЬСТВА. СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ. НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

УДК 504+691

DOI: 10.22227/2305-5502.2017.3.3

УТИЛИЗАЦИЯ ШЛАМОВЫХ ОТХОДОВ В ГРУНТОПОДОБНЫЕ РЕКУЛЬТИВАЦИОННО-СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

К.Л. Чертес, О.В. Тупицына, Е.Г. Мартыненко, В.Н. Пыстин

*Самарский государственный технический университет (СамГТУ),
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244*

АННОТАЦИЯ. Статья посвящена исследованию обработки и утилизации обезвреженных малотоксичных шламовых отходов. Рассматривается вопрос использования таких отходов для производства грунтоподобных рекультивационно-строительных материалов (ГРСМ). Утилизация таких отходов в качестве ГРСМ позволяет снизить затраты на приобретение грунта, а также предотвратить экологический ущерб, связанный с разработкой месторождений строительных материалов. Описаны разновидности наиболее крупнотоннажных шламовых отходов и предложены направления их использования. Приведены технологии обезвреживания промышленных отходов, включая их гео-контейнерное обезвреживание, штабельно-слоевую биодеструкцию, а также описано повышение их прочности добавками, обладающими вяжущими и структурообразующими свойствами.

Предложено технологическое оформление комплекса производства ГРСМ в границах ликвидируемого шламо-накопителя, внедрение которого в условиях действующего производства позволило достичь несомненного экономического эффекта.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: отходы шламовые, утилизация, материалы рекультивационно-строительные, обезвреживание геоcontainerное, компостирование биотермическое, минерализация мезофильная

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Чертес К.Л., Тупицына О.В., Мартыненко Е.Г., Пыстин В.Н. Утилизация шламовых отходов в грунтоподобные рекультивационно-строительные материалы // Строительство: наука и образование. 2017. Т. 7. Вып. 3 (24). Ст. 3. Режим доступа: <http://Inso-journal.ru>.

DISPOSAL OF SOLID WASTE INTO SOIL-LIKE REMEDIATION AND BUILDING MATERIALS

K.L. Chertes, O.V. Tupitsyna, E.G. Martynenko, V.N. Pystin

*Samara State Technical University (SamSTU), 244 Molodogvardeyskaya str.,
Samara, 443100, Russian Federation*

ABSTRACT. For reclamation of the disturbed geo-environment, natural soils are used. This measure is not completely ecological, as it leads to secondary degradation of the earth's surface. The article discusses the use of large-capacity slurry waste as raw material for the production of soil-like remediation and building materials.

The data on the composition and properties of the most large-tonnage sludge wastes with the proposed directions of their use as soil-like remediation and building materials. The results of the authors' research in the field of processing and utilization of slime wastes are presented. The revealed characteristics of the course of processing, including duration, speed, staging, were used for building and technological equipment for the disposal and utilization of sludge wastes.

Geo-container drying, biothermal composting and layered mineralization are considered as treatment methods. The results of the research are the technologies of neutralization and utilization, used in the design and construction of sludge treatment facilities.

Utilization of large-tonnage waste as remediation-building materials allows to reduce costs for the acquisition of mineral soil, as well as to prevent environmental damage associated with the development of deposits of building materials.

KEY WORDS: waste sludge, recycling, remediation and building materials, geo-container drying, biothermal composting, layered mineralization

FOR CITATION: Chertes K.L., Tupitsyna O.V., Martynenko E.G., Pystin V.N. Utilizatsiya shlamovykh otkhodov v gruntopodobnye rekultivatsionno-stroitel'nye materialy [Disposal of Solid Waste into Soil-Like Remediation and Building Materials]. Stroitel'stvo: nauka i obrazovanie [Construction: Science and Education]. 2017, vol. 7, issue 3 (24), paper 3. Available at: <http://Inso-journal.ru>. (In Russian)

Для рекультивации нарушенной геосреды используют природные грунты. Данное мероприятие не вполне экологично, так как приводит к вторичной деградации земной поверхности карьерами и намывами грунта [1].

Альтернативой природным грунтам выступают материалы на основе обезвреженных малотоксичных шламовых отходов. Перечень и основные характеристики наиболее крупнотоннажных шламовых отходов, пригодных к использованию, представлены в табл. 1. Здесь же приведены основные отрасли и источники их образования, технологии подготовки и направления утилизации в грунтоподобные рекультивационно-строительные материалы (ГРСМ) [2–6].

В отдельных регионах объемы шламовых отходов сопоставимы с объемами природных грунтов, пригодных для рекультивации и строительно-хозяйственного освоения земель. Показатели состава и свойств отдельных видов шламовых отходов представлены в табл. 2.

Наиболее широко изучены методы утилизации шламов в качестве компонентов производства строительных материалов. При этом отходы использу-

ются в качестве сырья для производства цемента, кирпича, клинкера, тепло- и шумоизоляционных материалов, вяжущих и др. [7–12]. Большинство шламовых отходов содержит в своем составе соединения, обладающие буферностью, коагулирующими и, в отдельных случаях, грунтоформирующими свойствами. Такие виды отходов, как буровые шламы, пастообразные отходы хвостохранилищ, карьерный балласт, содержат выбуренную горную породу. Склонность к скелетообразованию из-за наличия в некоторых шламах прочной матрицы и пластичность отходов также придают им подобие с отдельными видами природных грунтов. Однако избыточная влага, присутствие разлагаемой органики и низкая прочность шламовых отходов диктуют необходимость предварительной обработки перед использованием: обезвоживания, минерализации и повышения прочности.

Авторами в течение многих лет разрабатываются и внедряются в практику технологии обезвреживания промышленных отходов, включая их геоконтейнерное обезвоживание, штабельно-слоевую биодеструкцию, а также повышение прочности добавками, обладающими вяжущими и структуро-

Табл. 1. Основные виды и направления утилизации шламовых отходов

Название отхода	Отрасль	Источник образования	Технологии обработки	Направления утилизации (тип ГРСМ)
Осадки и избыточные активные илы станций аэрации (ОПО и ИАИ)	Жилищно-коммунальное хозяйство	Очистка сточных вод	Биотермическая обработка совместно с органоминеральными отходами	Источник редуцирующей микрофлоры (грунты биологической рекультивации)
Осадки водопроводных очистных сооружений (ОГ-ВОС)	Нефтегазовый, теплоэнергетический и металлургический комплексы, жилищно-коммунальное хозяйство	Водоподготовка	Обезвоживание, слоевая минерализация, упрочнение	Формирование грунтовых элементов дамб, корректировка реакции среды (грунты технической рекультивации)
Шламы химводоочистки (ШХВО)				Источник редуцирующей микрофлоры (грунты биологической рекультивации)
Шламы оборотного водоснабжения (ШОВ)				
Золошлаковые отходы гидроудаления (ЗШОГ)	Теплоэнергетические комплексы		Повышение пластичности	Упрочняющий агент / (грунты технической рекультивации, основа конструктивных грунтовых элементов: отсекающих дамб и призм выполаживания)
Нефтесодержащие шламы и замазученные грунты (НШ и НЗГ)	Нефтегазовый комплекс	Добыча, транспорт и переработка нефтепродуктов	Биотермическая обработка	Источник минеральной компоненты (грунты технической и биологической рекультивации)
Буровые шламы, пульпы и отходы хвостохранилищ (БШ и ОХХ)	Нефтегазовый комплекс, горнодобывающий комплекс и промышленность строительных материалов	Обустройство и эксплуатация месторождений	Обезвоживание, минерализация, капсулирование	Формирование дорожных полотен, создание искусственных грунтовых оснований

образующими свойствами [13–18]. Исследования, проведенные в рамках разработки технологий, выявили различные стадии процессов обработки отходов. На рис. 1 представлены графическая зависимость распада углеводов в нефтешламах по времени и температурно-временная характеристика биохимической реакции.

При биотермическом компостировании нефтегрунтов выделяют три микробиальные фазы. Первая фаза (роста температуры или индукции) протекает при усиленном размножении неспороносных мезофилов. Постепенно, вследствие увеличения температуры до 50...70 °С, появляются споровые формы термофилов, которые, используя в качестве субстрата отмершие клетки мезофилов, разлагают более стойкие углеводороды. Фаза быстрого нарастания температуры может длиться 1...10 сут. Вторая фаза (высоких температур или интенсив-

ной биодеструкции) характеризуется быстрым ростом термофильных бактерий. Длительность этой фазы — до четырех месяцев при температуре до 70 °С, а потери нефтепродуктов — до 90 %. Третья фаза (медленного падения температуры или дозревания) характеризуется постепенным отмиранием термофилов, так как израсходованы легкодоступные формы питания. Развиваются терморезистентные формы споровых бактерий, мезофильные актиномицеты и грибы, которые используют в качестве источника питания отмершие тела термофилов. На этой стадии протекают процессы разрушения клетчатки, лигнина и происходит глубокое разложение тяжелых нефтепродуктов. Потери углеводов достигают 90...95 %. Продолжительность третьей фазы от трех месяцев до одного года. При поэтапном механизме протекания биотермической реакции наибольшее влияние на его продолжительность

Табл. 2. Характеристики шламовых отходов

Показатели	Наименование отхода						
	ОПО и ИАИ	ОГВОС	ШХВО	ШОВ	ЗШОГ	НШ и НЗГ	БШ и ОХХ
<i>Физико-механические и водно-физические свойства</i>							
Влажность, %	50...90	70...99	70...99	50...80	25...45	40...95	20...80
Удельное сопротивление фильтрации (УСФ), 10 ⁻¹⁰ см/г	50...1000	600...2900	70...1600	2000...6000	Менее 300	—	500...9000
Плотность, кг/м ³	0,7...1,5	1,0...1,2	1,1...1,4	0,9...1,3	1,6...2,2	1,3...2,4	0,99...1,98
Гранулометрический размер основной минеральной части, мм	0,0001...0,001	0,001...0,005	0,001...0,05	0,0001...0,001	0,25...5,0	0,25...1,0	0,001...0,1
<i>Петрохимический состав (массовая доля)</i>							
CaO, %	8,9...36,7	15,4...26,7	26,6...58,4	1,4...3,8	2,6...20,7	1,3...4,9	0,6...7,8
MgO, %	1,4...3,4	0,3...2,4	1,9...9,6	0,03...0,19	3,4...9,5	0,2...1,1	0,2...0,9
Al ₂ O ₃ , %	2,3...16,9	3,4...8,9	7,3...43,2	2,6...4,8	23,6...41,2	3,7...10,7	2,4...8,5
Fe ₂ O ₃ , %	5,0...18,7	12,3...42,7	2,9...43,6	10,3...31,5	2,4...6,5	2,8...16,2	12,7...24,9
SiO ₂ , %	15,2...49,6	20,4...37,8	7,4...19,3	23,7...41,9	35,8...53,9	26,7...60,3	30,6...51,4
<i>Показатели экологического состояния</i>							
Водородный показатель pH	6,5...7,5	7,5...9,3	7,7...9,5	6,8...8,4	6,1...8,7	5,4...8,3	7,9...10,8
Доля нефтепродуктов, %	—	—	—	До 10	—	0,01...0,99	0,1...25,0
Содержание беззольного вещества, %	40...80	10...20	7,7...54,9	70...90	0...1,0	0,01...0,99	1,0...30,0
Общее микробное число (ОМЧ), Кл/кг	До 10 ¹⁰	До 10 ⁶	До 10 ⁶	До 10 ⁹	—	—	—
Массовая доля в сухом веществе, %:							
органический углерод,	65...82;	До 10;	До 10;	30,3...51,4;	—	До 10;	—
азот общий,	2,4...7,5;	До 1;	До 1;	1,5...2,2;	—	До 1;	—
общий фосфор,	0,8...1,9;	—;	—;	0,6...0,80;	—	—;	—
общий калий	0,2...0,7	—	—	15...0,22	—	—	—
Суммарный показатель химического загрязнения Z _c	> 128	< 32	< 32	< 32	32...128	64...128	> 128
Эффективная удельная активность радионуклидов, Бк/кг	Менее 370	Менее 370	Менее 370	Менее 370	Менее 1500	Менее 370	Менее 1500

оказывает фаза нарастания температур, которая является лимитирующей. Интенсификацию процесса биодеструкции при промышленной обработке отходов (рис. 2), как правило, производят именно на этой фазе путем интенсивной продувки (рис. 3).

Также в качестве примера приведены графики полной обработки шламов, образующихся при

водоподготовке, с применением методов геоконтейнерного обезвреживания и мезофильной слоевой биодеструкции (рис. 4). Здесь же представлена деформационно-временная характеристика как инструмент анализа состояния упрочняемых шламов для управления их прочностью и качеством готового ГРСМ.

Рис. 1. Ход процесса биодеструкции: I — фаза роста температуры; II — фаза высоких температур (интенсивная биодеструкция); III — фаза медленного падения температур

Рис. 2. Общий вид комплекса биотермической обработки НШ и НЗГ АО «Самаранефтегаз»

Рис. 3. Воздуходувная станция комплекса биотермической обработки

Рис. 4. Изменение характеристик ШХВО при его поэтапной обработке

Общие виды процессов обработки (обезвоживания и минерализации) шламовых отходов представлены на рис. 5 и 6.

Выявленные характеристики протекания процессов обработки, включая продолжительность, скорость, стадийность, были использованы для строительно-технологического оснащения комплексов обезвреживания и утилизации шламовых отходов, запроектированных и внедренных при участии авторов:

- комплекса биотермической обработки НШ и НЗГ Михайло-Кохановского месторождения АО «Самаранефтегаз»;

- площадок утилизации шламов на АО «Куйбышевский НПЗ» и биодеструкции нефтесодержащих отходов на АО «Новокуйбышевский НПЗ».

Компоновочный план комплекса производства ГРСМ представлен на рис. 7.

Обводненный шлам из накопителя доставляют на карту 1.1, куда также вносится кондиционирующая добавка с площадки 1.2. Шлам при помощи насосной станции 1.3 подается в геотекстильный контейнер 1.5 для гравитационного обезвоживания. При необходимости в шлам вносится коагулянт, приготавливаемый в модульном реагентном хозяйстве 1.4. После обработки контейнер вскрывается 1.6, и обезвоженный шлам перемещается

Рис. 5. Обезвоживание шламов в промышленном геоконтейнере

Рис. 6. Слойная минерализация

Рис. 7. Технологическое оформление комплекса производства ГРСМ в границах ликвидируемого шламонакопителя

на площадку слоевой минерализации 2.1. Также на площадку доставляются шламы с повышенным содержанием беззольного вещества с карты 2.2. На площадке слоевой минерализации шламы формируются в слой толщиной до 0,4...0,6 м для обеспечения свободного доступа кислорода. Одновременно в слой вносятся ШОВ, выполняющий функции источника редуцирующей микрофлоры. Промежуточное накопление ШОВ предусмотрено на карте 2.3. В периметральной полосе накопителя запроектирован пруд-испаритель фильтрата и загрязненного поверхностного стока 2.4. Избыток стока по мере необходимости направляется на очистные сооружения предприятия.

Обезвоженный и минерализованный шламы направляется на площадку упрочнения 3.1, где смешивается со скелетообразующими добавками. В качестве добавок используются твердые мелкодисперсные отходы производств, сопутствующих водному хозяйству предприятия: золошлаки, а также отходы известняка и доломита. Готовый продукт

складируется на площадке 3.2, откуда отгружается на рекультивацию как самой выемки, так и нарушенных земель в техногенном ареале накопителя.

Проведенные исследования дают возможность подвести следующие итоги. Создание специализированных производств обработки шламовых отходов в ГРСМ способствует минимизации негативного воздействия на окружающую среду, сокращению объемов природных грунтов, а также снижению расходов, связанных с размещением отходов: в зависимости от состояния и состава исходного сырья определяют набор методов управляемого воздействия с целью получения готового продукта, обладающего заданными характеристиками. Внедрение комплекса производства ГРСМ в границах ликвидируемого шламонакопителя в условиях действующего производства позволило достичь экономического эффекта приблизительно в 1,9 млн руб., что обусловливается достижением минимальной платы за негативное воздействие на окружающую среду в области обращения с отходами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Цховребов Э.С. Экологическая безопасность в строительной индустрии. М.: Альфа-М, 2014. 302 с.
2. Зеленцов Д.В., Чертес К.Л., Быков Д.Е. и др. Комплекс биодеструкции нефтеотходов // Экология и промышленность России. 2011. № 3. С. 33–34.
3. Самарина, О.А., Чертес К.Л., Быков Д.Е. и др. Обработка водоземulsionного слоя накопителей нефтехимических отходов в условиях действующих станций аэрации // Экология и промышленность России. 2010. № 4. С. 13–16.
4. Чертес К.Л., Тупицына О.В., Гладышев Н.Г. и др. Обработка и утилизация шламов водоподготовки // Экология и промышленность России. 2011. № 3. С. 26–29.
5. Чертес К.Л., Тупицына О.В., Пыстин В.Н. и др. Направления использования отходов ТЭК с получением рекультивационных материалов // Экология и промышленность России. 2014. № 6. С. 13–17.
6. Тараканов О.В., Пронина Т.В., Тараканов А.О. Применение минеральных шламов в производстве строительных растворов // Строительные материалы. 2008. № 4. С. 68–70.
7. Чумаченко Н.Г., Коренькова Е.А. Промышленные отходы — перспективное сырье для производства строительных материалов // Промышленное и гражданское строительство. 2014. № 3. С. 20–24.
8. Шайхиев И.Г., Валеев Р.Ш. Утилизация шламовых отходов теплоэнергетических центральных при производстве строительных материалов // Экология и промышленность России. 2010. № 2. С. 28–29.
9. Sales A., Rodrigues de Souza F., do Couto Rosa Almeida F. Mechanical properties of concrete produced with a composite of water treatment sludge and sawdust // Construction and Building Materials. 2011. No. 25. Pp. 2793–2798.
10. Julcour Lebigue C., Andriantisiferana C., Krou N. et al. Application of sludge-based carbonaceous materials in a hybrid water treatment process based on adsorption and catalytic wet air oxidation // Journal of Environmental Management. 2010. No. 91. Pp. 2432–2439.
11. Chung-Ho Huang, Shun-Yuan Wang Application of water treatment sludge in the manufacturing of lightweight aggregate // Construction and Building Materials. 2013. No. 43. Pp. 174–183.
12. Пат. РФ 2175580, МПК В09С 1/10. Состав для очистки почвы от нефтяных загрязнений и способ очистки почвы от нефтяных загрязнений / К.Л. Чертес, Д.Е. Быков, А.К. Стрелков и др. № 99127092/13; заяв. 27.12.1999; опубл. 10.11.2001, бюл. № 31.
13. Пат. РФ 2249580, МПК С05F 17/00. Способ обработки и утилизации органосодержащих отходов / К.Л. Чертес, Д.Е. Быков, О.В. Тупицына и др. № 2003101872/12; заяв. 23.01.2003; опубл. 10.04.2005, бюл. № 10.
14. Пат. РФ 2250146, МПК 7 В09С1/10. Способ переработки нефтешламов и очистки замасленных грунтов / Д.Е. Быков, В.А. Бурлака, К.Л. Чертес, М.Ю. Шинкевич. № 2004101583/15, заяв. 19.01.2004; опубл. 20.04.05, бюл. № 11.
15. Пат. РФ 85472, МПК С 02 F 3/00; С 02 F 3/02. Реактор доочистки сточных вод / О.В. Тупицына, К.Л. Чертес, Д.Е. Быков и др. № 2009100352/22, заяв. 11.01.2009; опубл. 10.08.09, бюл. № 22.
16. Пат. РФ 2487767 МПК С04В 18/30. Способ получения композиционных материалов для строительства на основе переработанных отходов / В.Н. Пыстин, Н.А. Сафонова, О.В. Тупицына и др. № 2014146132/03, заяв. 17.11.2014; опубл. 20.04.2016, бюл. № 11.
17. Пат. РФ 2584031 МПК В09С 1/10. Способ переработки нефтешламов и очистки замасленных грунтов / К.Л. Чертес, Д.Е. Быков, О.В. Тупицына и др. № 2014149225/13, заяв. 05.12.2014; опубл. 20.05.2016, бюл. № 14.

Поступила в редакцию в мае 2017 г.

Принята в доработанном виде в июне 2017 г.

Одобрена для публикации в августе 2017 г.

Об авторах: **Чертес Константин Львович** — доктор технических наук, профессор, профессор кафедры химической технологии и промышленной экологии, **Самарский государственный технический университет (СамГТУ)**, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244, chertes2007@yandex.ru;

Тупицына Ольга Владимировна — доктор технических наук, профессор кафедры химической технологии и промышленной экологии, **Самарский государственный технический университет (СамГТУ)**, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244, olgatupicyna@yandex.ru;

Мартыненко Елена Геннадьевна — аспирант кафедры химической технологии и промышленной экологии, **Самарский государственный технический университет (СамГТУ)**, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244, lena030191@yandex.ru;

Пыстин Виталий Николаевич — кандидат технических наук, ассистент кафедры химической технологии и промышленной экологии, **Самарский государственный технический университет (СамГТУ)**, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244, vitaliy.pystin@yandex.ru.

Natural soils are used for recultivation of the disrupted geological environment. This action is not quite environmentally friendly as it leads to secondary degradation of the earth's surface by open-casts and hydraulic deposition of soil [1].

An alternative to natural soils are the materials based on neutralized low-toxic sludge waste. The list and the main characteristics of the most large-tonnage sludge waste suitable for use are presented in the Table 1. Here are also given the key branches and sources of

their formation, pre-treatment technologies and ways of their utilization in soil-like recultivating and construction materials [2–6].

In certain regions the volumes of sludge waste are comparable with the volumes of natural soils suitable for recultivation and construction and economic development of lands. The composition and properties parameters of certain types of sludge waste are presented in Table 2.

Table 1. Main types and ways of sludge waste utilization

Name of Waste	Branch / Source of Generation	Treatment Technologies	Ways of Utilization (type of soil-like recultivating and construction materials)
Precipitation and excess active sludges of activated sludge plants	Housing and utilities infrastructure/ Sewage water treatment	Biothermal treatment together with organomineral waste	Source of reducing microbial flora (soils of biological recultivation)
Precipitation of water purification plants	Oil and gas, thermal power and metallurgical complexes, Housing and utilities infrastructure/ water treatment	Deliquefaction, layer salinity, hardening	Formation of soil elements of embankments, correction of the reaction of the ambient (soils of technical recultivation)
Sludges of chemical water treatment			Source of reducing microbial flora (soils of biological recultivation)
Sludges of recycling water supply			
Bottom ash waste of deliquescence	Thermal power complexes	Increase in plasticity	Reinforcing agent / (soils of technical recultivation, base of construction soil elements: closure embankments and flattening prisms)
Oil-containing sludges and oil contaminated soils	Oil and gas complex. Production, transportation and reforming of oil products	Biothermal treatment	Source of mineral constituent (soils of technical and biological recultivation)
Drilling sludges, slurries and waste of tailing dumps	Oil and gas complex, (field facilities construction and exploitation), mining complex and construction materials industry	Deliquefaction, salinity, capsulating	Road base formation, creation of artificial subgrade soil

The methods of utilization of sludge as components of construction materials production are the most widely studied ones. At the same time waste are used as raw material for production of cement, bricks, clinker, heat and noise insulating materials, bonding materials, etc. [7–12]. Most of the sludge wastes contain compounds with buffer, coagulative and, in some cases, soil-forming properties. Such types as drilling sludges, pastelike waste of tailing dumps and stock-run material contain drilling chips. The tendency to skeleton formation due to the solid matrix in some sludges and the waste plasticity also makes them similar to certain

types of natural soils. However the excessive moisture, the presence of decomposable organics and low hardness of sludge waste dictate the need for pre-treatment before use: deliquescence, salinity and hardness enhancement.

For many years the authors have been developing and implementing the technologies for industrial wastes sterilization including their geocontainer deliquescence, stack-layer biodegradation, as well as hardness enhancement with additives of bonding and structural properties [13–18]. Studies carried out within the framework of technology development identified vari-

Table 2. Sludge waste characteristics

Parameters	Unit of measure	Name of Waste						
		Precipitation and excess active sludges of activated sludge plants	Precipitation of water purification plants	Sludges of chemical water treatment	Sludges of recycling water supply	Bottom ash waste of deliquescence	Oil-containing sludges and oil contaminated soils	Drilling sludges, slurries and waste of tailing dumps
Physical and mechanical and hydrophysical properties								
Humidity	%	50...90	70...99	70...99	50...80	25...45	40...95	20...80
Filtration specific resistance	10 ⁻¹⁰ cm/g	50...1000	600...2900	70...1600	2000...6000	Under 300	—	500...9000
Density	kg/m ³	0,7...1,5	1,0...1,2	1,1...1,4	0,9...1,3	1,6...2,2	1,3...2,4	0,99...1,98
Granulometric size of the main mineral part	mm	0,0001...0,001	0,001...0,005	0,001...0,05	0,0001...0,001	0,25...5,0	0,25...1,0	0,001...0,1
Petrochemical composition								
CaO	%	8,9...36,7	15,4...26,7	26,6...58,4	1,4...3,8	2,6...20,7	1,3...4,9	0,6...7,8
MgO		1,4...3,4	0,3...2,4	1,9...9,6	0,03...0,19	3,4...9,5	0,2...1,1	0,2...0,9
Al ₂ O ₃		2,3...16,9	3,4...8,9	7,3...43,2	2,6...4,8	23,6...41,2	3,7...10,7	2,4...8,5
Fe ₂ O ₃		5,0...18,7	12,3...42,7	2,9...43,6	10,3...31,5	2,4...6,5	2,8...16,2	12,7...24,9
SiO ₂		15,2...49,6	20,4...37,8	7,4...19,3	23,7...41,9	35,8...53,9	26,7...60,3	30,6...51,4
Ecological state parameters								
Hydrogen ion exponent pH	units	6,5...7,5	7,5...9,3	7,7...9,5	6,8...8,4	6,1...8,7	5,4...8,3	7,9...10,8
Oil products	%	—	—	—	to 10	—	0,01...0,99	0,1...25,0
Content of ash-free basis	%	40...80	10...20	7,7...54,9	70...90	0...1,0	0,01...0,99	1,0...30,0
Total bacterial count	kl/kg	to 10 ¹⁰	to 10 ⁶	to 10 ⁶	to 10 ⁹	—	—	—
Organic carbon	% from drained weight	65...82	to 10	to 10	30,3...51,4	—	to 10	—
Total nitrogen		2,4...7,5	to 1	to 1	1,5...2,2	—	to 1	—
Total phosphorous		0,8...1,9	—	—	0,6...0,8	—	—	—
Total potassium		0,2...0,7	—	—	0,15...0,22	—	—	—
Consolidated figures of chemical pollution Zc	-	>128	<32	<32	<32	32...128	64...128	>128
Effective specific activity of radioactive nuclides	bq/kg	Under 370	Under 370	Under 370	Under 370	Under 1500	Under 370	Under 1500

ous stages of waste treatment processes. The characteristic curve of the hydrocarbons decay in oil sludge in time and the time-temperature characteristic of the biochemical reaction are presented below (fig. 1).

The biotermic composting of oil soils includes three microbial stages. The first stage (temperature rise or induction) proceeds with enhanced multiplication of non-spore-bearing mesophiles. Gradually due to the temperature rise to 50–70 °C, spore forms of thermophiles appear and decompose more stable hydrocarbon-which using the dead cells of mesophiles as a substrate. The stage of rapid increase in temperature can last from 1 to 10 days. The second stage (high temperatures or intensive biodegradation) is characterized by the rapid growth of thermophilic bacteria. The duration of this phase is up to 4 months at temperature up to 70 °C, and losses of crude products — up to 90 %. The third stage (slow drop in temperature) is characterized by a gradual thermophiles die-off as easily accessible forms of nutrition are exhausted. Thermotolerant forms of spore bacteria, mesophilic actinomycetes and fungi, which use dead bodies of thermophiles as a source of nutrition,

are developing. At this stage, the processes of destruction of fiber and lignin and the deep decomposition of heavy crude products occur. Losses of hydrocarbons reach 90–95 %. The duration of the third stage is from three months to one year. In the course of the stepwise mechanism of the biothermal reaction the limiting stage of temperature rise influences its duration most significantly. Intensification of the biodegradation process in industrial waste treatment (fig. 2), as a rule, is carried out precisely at this stage by intensive blowing-out (fig. 3).

Also, as an example, there are the graphs of the total treatment of sludges formed during water treatment, using the methods of geocontainer deliquescence, mesophilic layer biodegradation (fig. 4). The deformation-time characteristic is also presented here, as a tool for analyzing the state of hardenable sludges to control their hardness and quality of the finished soil-like re-cultivating and construction materials.

General types of treatment (deliquescence and salinity) of sludge waste are shown in Figures 5 and 6.

The revealed characteristics of treatment processes including duration, speed and staging were used for

Fig. 1. Stages of biodegradation: I — Stage of temperature rise; II — Stage of high temperatures (intensive biodegradation); III — Stage of slow drop in temperature

Fig. 2. General view of the biothermal treatment complex of oil-containing sludges and oil contaminated soils of OJSC "Samaraneftegaz"

Fig. 3. Blowing house of the biothermal treatment complex

constructive and technological equipment of the complexes for sterilization and utilization of sludge waste designed and implemented with the participation of the authors, including:

- biothermal treatment complex of oil-containing sludges and oil contaminated soils, Mikhailo-Kokhanskoye field, OJSC “Samaraneftegaz”;
- Sludge utilization sites at OJSC “Kuibyshev Refinery” and oil-containing waste biodegradation at OJSC “Novokuibyshevsk Refinery”.

Key plan of soil-like recultivating and construction materials production complex is presented in the Figure 7.

Water-flooded sludge from the tanker is delivered to the map 1.1, where the conditioning additive from the site 1.2 is also introduced. The sludge is fed to the geotextile container 1.5 for gravitational deliquescence with the help of pumping station 1.3. If necessary, a coagulant prepared in a modular chemical plant is added to the sludge 1.4. After treatment the container is opened 1.6, and the deliquescent sludge is moved to the layer salinity site 2.1. The sludge with increased ash-free basis from the 2.2 map is also delivered to the site. At the layer salinity site the sludge is formed into a

layer with a thickness of up to 0.4–0.6 m to ensure free access of oxygen. At the same time the sludge of recycling water supply is introduced into the layer, which functions as a source of reducing microbial flora. The intermediate storage of sludge of recycling water supply is provided on the map 2.3. An evaporation pond for filtrate and contaminated surface runoff 2.4. is designed in the perimetral zone of the tanker. Runoff excess, as and when necessary, is sent to the treatment plants of the enterprise.

Deliquescent and salinated sludge is sent to the hardening site 3.1, where it is mixed with skeleton forming additives. Additives are represented by solid finely divided production wastes associated with the enterprise water industry: ash and slag, as well as limestone and dolomite waste. The finished product is stored on the site 3.2, from where it is shipped for recultivation of the excavation itself and the disturbed land in the technogenic area of the tanker.

Findings:

1. The creation of specialized production facilities for sludge treatment into the soil-like recultivating and construction materials contributes to minimizing the negative impact on the environment, reducing the natu-

Fig. 4. Changing in characteristics of sludges of chemical water treatment in the course of its stepwise treatment

Fig. 5. Sludges deliquescence in an industrial geocontainer

Fig. 6. Layer salinity

Fig. 7. Technological arrangement of soil-like recultivating and construction materials production complex within the boundaries of a sludge tanker being liquidated

ral soils amount, as well as reducing costs associated with waste disposal.

2. Depending on the state and composition of the feedstock, a set of controlled impact methods is determined in order to obtain a finished product with specified characteristics.

3. Technological arrangement of soil-like recultivating and construction materials production complex

within the boundaries of a sludge tanker being liquidated has been proposed.

4. The introduction of such complex under existing industry made it possible to achieve the economic effect equal to 1.9 million rubles, which is due to the achievement of the minimum payment for the negative impact on the environment in the sphere of waste management.

REFERENCES

1. Tskhovrebov E.S. *Ekologicheskaya bezopasnost' v stroitel'noy industrii*. Moscow, Al'fa-M Publ., 2014. 302 p. (In Russian)
2. Chertes K.L., Strelkov A.K., Bykov D.E. Utilizatsiya osadkov stochnykh vod v kachestve materiala dlya izolyatsii TBO [Utilization of Sewage Sludge as a Material for the Isolation of Solid Household Waste]. *Vodosnabzheniye i sanitarnaya tekhnika* [Water Supply and Sanitary Engineering]. 2001, no. 6, pp. 36–38. (In Russian)
3. Zelentsov D.V., Chertes K.L., Bykov D.E. et al. Kompleks biodestruktsii nefteotkhodov [Complex of Biodegradation of Oil Waste]. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii* [Ecology and Industry of Russia]. 2011, no. 3, pp. 33–34. (In Russian)
4. Samarina, O.A. Chertes K.L., Bykov D.E., et al. Obrabotka vodoemul'sionnogo sloya nakopiteley neftekhimicheskikh otkhodov v usloviyakh deystvuyushchikh stantsiy aeratsii [Treatment of Water-Emulsion Layer of Storage Tanks of Petrochemical Wastes in Conditions of Operating Aeration Stations]. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii* [Ecology and Industry of Russia]. 2010, no. 4, pp. 13–16. (In Russian)
5. Chertes K.L., Tupitsyna O.V., Gladyshev N.G., et al. Obrabotka i utilizatsiya shlamov vodopodgotovki [Processing and Utilization of Water Treatment Sludges]. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii* [Ecology and Industry of Russia]. 2011, no. 3, pp. 26–29. (In Russian)
6. Chertes K.L., Tupitsyna O.V., Pystin V.N., et al. Napravleniya ispol'zovaniya otkhodov TEK s polucheniym rekul'tivatsionnykh materialov [Directions of Waste Utilization of Fuel and Energy Complex with Reception of Reclamation Materials]. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii* [Ecology and Industry of Russia]. 2014, no. 6, pp. 13–17. (In Russian)
7. Tarakanov O.V., Pronina T.V., Tarakanov A.O. Primeneniye mineral'nykh shlamov v proizvodstve stroitel'nykh rastvorov [Application of Mineral Slurries In the Production of Mortars]. *Stroitel'nyye materialy* [Constructional Materials]. 2008, no. 4, pp. 68–70. (In Russian)
8. Chumachenko N.G., Koren'kova E.A. Promyshlennyye otkhody — perspektivnoe syr'e dlya proizvodstva stroitel'nykh materialov [Industrial Waste — Promising Raw Materials for the Production of Building Materials]. *Promyshlennoe i grazhdanskoe stroitel'stvo* [Industrial and Civil Engineering]. 2014, no. 3, pp. 20–24. (In Russian)

9. Shaykhiyev I.G. Valeyev R.Sh. Utilizatsiya shlamovykh otkhodov teploenergeticheskikh tsentraley pri proizvodstve stroitel'nykh materialov [Utilization of Slime Wastes of Thermal Power Plants in the Production of Building Materials]. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii* [Ecology and Industry of Russia]. 2010, no. 2, pp. 28–29. (In Russian)
10. Sales A., Rodrigues de Souza F., do Couto Rosa Almeida F. Mechanical Properties of Concrete Produced with a Composite of Water Treatment Sludge and Sawdust. *Construction and Building Materials*. 2011, no. 25, pp. 2793–2798.
11. Julcour Lebigue C., Andriantsiferana C., Krou N., et al. Application of Sludge-Based Carbonaceous Materials in a Hybrid Water Treatment Process Based on Adsorption and Catalytic Wet Air Oxidation. *Journal of Environmental Management*. 2010, no. 91, pp. 2432–2439.
12. Chung-Ho Huang, Shun-Yuan Wang. Application of Water Treatment Sludge in the Manufacturing of Lightweight Aggregate. *Construction and Building Materials*. 2013, no. 43, pp. 174–183.
12. Chertes K.L., Bykov D.E., Strelkov A.K., et al. Patent RU 2175580 IPC B09C 1/10 *Sostav dlya ochistki pochvy ot neftyanykh zagryazneniy i sposob ochistki pochvy ot neftyanykh zagryazneniy* [Composition for Soil Purification from Oil Pollution and Method of Soil Purification From Oil Contamination]. Application: 99127092/13, 27.12. 1999; published 10.11.2001, bull. no. 31. (In Russian)
13. Chertes K.L., Bykov D.E., Tupitsyna O.V. et al. Patent RU 2249580 IPC C05F 17/00. *Sposob obrabotki i utilizatsii organosoderzhashchikh otkhodov* [Method of Processing and Utilization of Organic Containing Wastes]. Application 2003101872/12, 23.01.2003; published 10.04.2005, bull. no. 10. (In Russian)
14. Bykov D.E., Burlaka V.A., Chertes K.L., Shinkevich M. Yu. Patent RU 2250146, IPC 7 B09C1/10. *Sposob pererabotki nefteshlamov i ochistki zamazuchennykh gruntov* [Method of Processing Oil Sludge and Cleaning of Oil Soils]. Application 2004101583/15, 19.01.2004; published 20.04.05, bull. no. 11. (In Russian)
15. Tupitsyna O.V., Chertes K.L., Bykov D.E., et al. Patent RU 85472, IPC C 02 F 3/00; C 02 F 3/02. *Reaktor doochistki stochnykh vod* [Reactor of Post-Treatment of Wastewater]. Application 2009100352/22, 11.01.2009; Published 10.08.09, bull. no. 22. (In Russian)
16. Pystin V.N., Safonova N.A., Tupitsyna O.V., et al. Patent RU 2487767 IPC C04B 18/30. *Sposob polucheniya kompozitsionnykh materialov dlya stroitel'stva na osnove pererabotannykh otkhodov* [Method for Producing Composite Materials for Construction on the Basis of Recycled Wastes]. Applications 2014146132/03, 17.11.2014; published 04/20/2016, bull. no. 11. (In Russian)
17. Chertes K.L., Bykov D.E., Tupitsyna O.V., et al. Patent RU 2584031 IPC B09C 1/10. *Sposob pererabotki nefteshlamov i ochistki zamazuchennykh gruntov* [Method for Processing Oil Sludge and Cleaning Oil-Contaminated Soils]. Application: 2014149225/13, 05.12.2014; published 05/20/2016, bull. no. 14. (In Russian)

Received in May 2017.

Adopted in revised form in June 2017.

Approved for publication in August 2017.

About the authors: **Chertes Konstantin L'vovich** — Doctor of Technical Sciences, Professor of the Department of Chemical Technology and Industrial Ecology, **Samara State Technical University (SamSTU)**, 244 Molodogvardeyskaya str., Samara, 443100, Russian Federation; chertes2007@yandex.ru;

Tupitsyna Olga Vladimirovna — Doctor of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Chemical Technology and Industrial Ecology, **Samara State Technical University (SamSTU)**, 244 Molodogvardeyskaya str., Samara, 443100, Russian Federation; olgatupicyna@yandex.ru;

Martynenko Elena Gennad'evna — Post-graduate student of the Department of Chemical Technology and Industrial Ecology, **Samara State Technical University (SamSTU)**, 244 Molodogvardeyskaya str., Samara, 443100, Russian Federation; lena030191@yandex.ru;

Pystin Vitaliy Nikolaevich — Candidate of Technical Sciences, Assistant of the Department of Chemical Technology and Industrial Ecology, **Samara State Technical University (SamSTU)**, 244 Molodogvardeyskaya str., Samara, 443100, Russian Federation; vitaliy.pystin@yandex.ru.