

Мұнай шламы мен қоспалардың бірлескен пиролизі: аналитикалық шолу

Еламан Айбульдинов¹, Нуркен Нургалиев^{1*}, Михаил Петров², Газиз Абдиюсупов³,
Мади Өмірзақ⁴

¹К. Кулажанов атындағы Қазақ технология және бизнес университеті, химия, химиялық технология және экология кафедрасы, Астана, Қазақстан; elaman@mail.ru; nurgaliev_nao@mail.ru

²ООО «ТТУ», Санкт-Петербург, РФ, in-fo.galoter@gmail.com, petrov2025sp@mail.ru

³ТОО «CCS Services – Central Asia», Астана, Қазақстан, e-mail: gaziz_86@inbox.ru

⁴ТОО «Sauda Exports&Import», Астана, Қазақстан, e-mail: madi.omirzak@gmail.com,

*Корреспонденция: nurgaliev_nao@mail.ru

Дәйексөз: Айбульдинов, Е., Нургалиев, Н., Петров, М., Абдиюсупов, Г., Өмірзақ, М. (2025). Мұнай шламының бірлескен пиролизінің тиімділігіне қоспалардың әсері: аналитикалық шолу. Л.Н. Гумилев атындағы ЕҰУ-нің хабаршысы. Химия. География. Экология сериясы, 151(2), 11-34. <https://doi.org/10.32523/2616-6771-2025-151-2-11-34>

Академиялық редактор:
Э.Е. Копишев

Редакцияға түсті: 24.02.2025
Түзетілді: 25.06.2025
Қабылданды: 25.06.2025
Басылымға шықты:
30.06.2025



Copyright: ©2025 by the authors. Submitted for possible open access publication under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY NC) license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>).

Андатпа. Мұнай шламы – мұнай өнеркәсібінің жанама өнімі бола отырып, құрамында ластаушы заттар көп болғандықтан, қоршаған орта мен адам денсаулығына елеулі қауіп төндіретін маңызды экологиялық мәселе болып отыр. Екінші жағынан, мұнай шламының басым бөлігін қайта өңдеуге жоғары құндылығы бар шикі мұнай құрайды. Сондықтан мұнай шламын өңдеу және кәдеге жарату әдісін дұрыс таңдау аса маңызды. Осы кезге дейін қолданылып келген көптеген әдістердің ішіндегі пиролиз әдісі арқылы өнімдерді ыдыратқан кезде қоршаған ортаны ластайтын заттар аз бөлінеді. Соның нәтижесінде бұл әдістің тиімділігі жоғары екені белгілі. Бұл шолу мақалада мұнай шламын әртүрлі шикізаттармен/қалдықтармен (ауыл шаруашылығы биомассасы, ағаш және резеңке қалдықтары, пластмасса және т.б.) араластырып пиролиздеудің соңғы жетістіктері қарастырылады. Нәтижесінде мұнай мен газ сияқты құнды өнімдермен қатар, адсорбенттер, жартылай кокс, катализаторлар, топырақты қалпына келтіру агенттері және басқада материалдар алу үшін пайдалануға болатын қатты қалдық түзіледі. Мұнай шламын қоспалармен бірге пиролиздеудің негізгі артықшылықтары мен бұл қоспалар араластырылған пиролиз процесінің тиімділігінің әсері сипатталған. Сондай-ақ әртүрлі қоспалардың (микробалдырлар, күріш қауыздары, ағаш үгінділері, ұшпа күл және т.б.) әртүрлі химиялық-технологиялық жағдайларына (процесс температурасы мен уақыты, реактор түрі, мұнай шламы мен қосымша массалық арақатынасы және т.б.) байланысты өнім шығымына әсеріне талдау жасалған.

Мұнай шламын қоспалармен бірге пиролиздеу технологиясы келешегі зор нәтижелер көрсеткенімен, процестің жоғары энергетикалық сыйымдылығына және шикізаттың күрделі құрылымына байланысты қосымша зерттеулерді қажет етеді. Бұл компоненттердің химиялық табиғаты реакция механизміне қалай

әсер ететінін тереңірек түсінуге мүмкіндік береді және біріктірілген пиролиз технологиясының тиімділігін одан әрі арттыру мақсатында синергетикалық әсерлердің негізінде жатқан заңдылықтарды анықтауға көмектеседі.

Түйін сөздер: мұнай шламы; қоспалар; қалдықтар; пиролиз; мұнай; газ; қатты қалдық.

1. Кіріспе

Мұнай шламы – бұл мұнай өнеркәсібінің жанама өнімі болып табылатын, су-мұнай эмульсияларынан және қатты бөлшектермен араласқан жартылай қатты күрделі қалдықтар (Xie, Q. және т.б., 2023). Мұнай шламы мұнай кен орындарын игеру, шикі мұнайды өңдеу, тасымалдау және сақтау үдерістерінде түзіледі. Әлем бойынша жыл сайын өндірілетін мұнай шламының көлемі 60 миллион тоннадан асады, ал жинақталған мұнай шламының мөлшері 1 миллиард тоннадан көп (Li, J. және т.б., 2021; Li, J. және т.б., 2012; M. M. I., 2019; Wang, X. және т.б., 2012).

Мұнай шламының құрамы 30–85% судан және 5–46% қатты заттардан тұрады, сонымен қатар құрамындағы мұнайдың үлесі 30–80% болатын көптеген көмірсутектер де кездеседі (Zhao, M. және т.б., 2020; Gao, N. және т.б., 2021). Бұған қоса, мұнай шламы құрамында қаныққан және ароматты қосылыстар, асфальтендер мен шайырлар сияқты құнды көмірсутек компоненттері болады.

Бұл заттар отын және химиялық өнімдер ретінде қайта пайдалануға жарамды (Francis Prashanth, P. және т.б., 2021). Осы себепті мұнай шламы қайта өңдеуге болатын әлеуетті мұнай ресурсы ретінде қарастырылады және оны кәдеге жарату мәселесі ғалымдар мен өндіріс өкілдерінің назарын аударып отыр.

Алайда мұнай шламы құрамында көптеген улы және канцерогенді заттар (ауыр металдар) (Tian, Y. және т.б., 2019; Fu, Y. және т.б., 2022), сондай-ақ биологиялық тұрғыдан өте қауіпті әртүрлі органикалық ластаушы заттар кездеседі.

Оның уыттылығы көбіне жалпы мұнай көмірсутектері (ЖМК), ауыр металдар мен радиоактивті материалдарға байланысты болады (Li, J. және т.б., 2021; Gao, N. және т.б., 2020), ал тұтанғыштығы негізінен ЖМК құрамына байланысты туындайды (Yu, H. және т.б., 2024). Осыған байланысты, мұнай шламы мұнай және мұнай-химия өнеркәсібіндегі негізгі ластаушы заттардың бірі болып саналады (Quan, C. және т.б., 2022).

Мұнай шламы құрамындағы жалпы мұнай көмірсутектері топырақта күшті адсорбциялық қабілетке ие, ал микроорганизмдердің тіршілігі нәтижесінде бөлінетін газ қоршаған орта мен адам денсаулығы үшін аса қауіпті (Wen, Y. және т.б., 2021; Ma, M. және т.б., 2022).

Мұнай шламын дұрыс кәдеге жаратпау адамдарға, өсімдіктерге, су айдындарына және жануарларға елеулі қауіп төндіреді. Сондықтан мұнай шламы үнемі экологиялық қауіп тудырады және көптеген елдерде аса қауіпті қалдық ретінде танылған (Gao, N. және т.б., 2020). Сонымен қатар, мұнай шламының құрамындағы мұнайдың жоғары мөлшері мен жылу шығару қабілетінің жоғарылығы оның зор энергетикалық әлеуеті бар екенін көрсетеді (Sun, B. және т.б., 2023).

Энергияға деген сұраныс пен қоршаған ортаны қорғау қажеттілігін ескере отырып, мұнай шламын өңдеудің түпкі мақсаты – қауіпті элементтерді қалдық құрамында иммобилизациялау және құрамындағы шикі мұнайды барынша тиімді пайдалану болып табылады. Осы себепті мұнай шламын азайту мен қауіпсіз өңдеу мәселесі мұнай өндіру саласында әрдайым өзекті болып келеді (Liu, Y. және т.б., 2021). Сонымен қатар, ресурстарды қайта пайдалану мен қоршаған ортаға зиянды азайтуды қатар қамтамасыз ететін тиімді кәдеге жарату технологияларын әзірлеу аса маңызды (Hui, K. және т.б., 2020).

Мұнай шламын өңдеу мен кәдеге жаратудың әртүрлі әдістері көптеген ғылыми шолу мақалаларында сипатталған (Wang, C. және т.б., 2020; Niu, A. және т.б., 2022; Johnson O. A. және т.б., 2019; Teng, Q. және т.б., 2021; Bridgwater, A.V., 2012; Hasan, A.M.A. және т.б.,

2024). Қазіргі уақытта мұнай шламын өңдеу тәсілдері физикалық бөлу, химиялық бөлу және термиялық түрлендіру әдістерін қамтиды (Al-Zahrani, S.M. және т.б., 2013; Hu, G. және т.б., 2013).

Физикалық бөлуге механикалық, ультрадыбыстық, микротолқынды және мұздату-еріту әдістері жатады, ал химиялық бөлу негізінен еріткішпен экстракциялау мен беттік белсенді заттар арқылы жүзеге асады. Алайда бұл әдістердің мұнай шламын кәдеге жарату мүмкіндігі шектеулі, сонымен қатар сұйық қалдықтардың көп мөлшерде түзілуі сияқты кемшіліктері бар (Ju, Y. және т.б., 2021).

Аталған кемшіліктерден арылған термиялық түрлендіру әдісі – пиролиз, өзінің тиімділігімен ерекшеленіп, мұнай шламының көлемін азайту мен ресурстарды қалпына келтіруде оң нәтижелер көрсетті (Hamilton, J. және т.б., 2020; Suntivarakorn, R. және т.б., 2018). Бұдан бөлек, пиролиздің тағы бір артықшылығы – ароматты қосылыстардың ұшпа түрде бөлінуі, бұл жоғары сапалы отынды тәжірибе жүзінде алуға мүмкіндік береді.

Пиролиз – бұл 500–800°C аралығындағы орташа температурада оттегісіз ортада жүзеге асырылатын термиялық крекинг процесі. Нәтижесінде сұйық мұнай, синтез-газы және қатты қалдық түзіледі (Akhtar, J. және т.б., 2012).

Мұнай шламы құрамында органикалық компоненттер көп болғандықтан, оларды қосымша құны бар өнімдерге айналдыруға болады, мысалы: жоғары сапалы отын (Sankaran, S. және т.б., 1998), ферментпен ыдырайтын компоненттер (Ho, C.C. және т.б., 1992), ароматты дистилляттар және қатты қалдықтар. Бұл пиролиз өнімдерін әртүрлі өнеркәсіп салаларында қайта өңдеп, пайдалануға болады. Өсіресе, пиролиз газы жылу және электр энергиясын өндіруге арналған энергетикалық отын ретінде немесе синтез-газ (CO, H₂) ретінде қолдануға жарамды (Kasanova, Z.M. және т.б., 2018). Сонымен қатар, пиролиз нәтижесінде алынған көміртек (char құрамында) әртүрлі мақсаттарда қолданылуы мүмкін, мысалы: белсендірілген көмірлер, аккумуляторлар үшін анодтар және катализаторлар (Doja, S. және т.б., 2022; Kuśmierk, K. және т.б., 2022; Kuśmierk, K. және т.б., 2021; Jones, I. және т.б., 2021; Bowles, A.J. және т.б., 2023). Сондай-ақ, пиролизден кейінгі қалдықтар адсорбенттер, жартылай кокс, катализаторлар және топырақты рекультивациялауға арналған агенттер ретінде пайдаланылуы мүмкін екені де белгілі (Ermagambet, B.T. және т.б., 2018; Ermagambet, B.T. және т.б., 2019; Yang, P. және т.б., 2018; Xie, S. және т.б., 2020; Wang, X. және т.б., 2019).

Жүргізілген зерттеулерді талдау нәтижесі көрсеткендей, мұнай шламын пиролиздеу келесі артықшылықтарға ие:

- мұнайды барынша тиімді түрде бөліп алуға мүмкіндік береді және сонымен қатар ластаушы заттардың бөлінуін азайтады, бұл мұнай шламын басқарудың мақсаттарына сәйкес келеді (Sajadi, M. және т.б., 2023);

- мұнай шламы құрамындағы жалпы мұнай көмірсутектерін (ЖМК) толықтай жоюға және құнды ресурстарды бөліп алуға мүмкіндік береді. Бұл ресурстар жеке немесе басқа технологиялармен біріктіріп қолданылуы мүмкін (Yu, H. және т.б., 2024);

- оттегісіз ортада мұнайды жоғары құнды сұйық және газ тәрізді отындарға ыдыратуға мүмкіндік береді, бұл ретте NO_x және SO_x тәрізді зиянды газдар аз мөлшерде түзіледі, ал ауыр металдардың көбі қатты өнімде қалады (Teng, Q. және т.б., 2021).

Бұдан бөлек, пиролиз қоршаған ортаға салыстырмалы түрде зиянсыз әдіс болып саналады, себебі ол диоксиндер мен қатты бөлшектер сияқты зиянды қосылыстарды аз мөлшерде ғана түзеді (Sajadi, M. және т.б., 2023). Қазіргі зерттеулерге сәйкес, пиролиз басқа өңдеу әдістерімен салыстырғанда энергияны пайдалану тиімділігі жоғары әрі жұмыс істеу процесі оңай болып келеді (Wu, Z. және т.б., 2020).

Мұнай шламын пиролиздеу тек шлам көлемін азайтып қана қоймай, сонымен қатар энергияны қалпына келтіруге және мұнай-химия ресурстарының сарқылуы салдарынан туындайтын қысымды азайтуға мүмкіндік береді (Wu, Z. және т.б., 2019; Gong, Z. және т.б., 2019; Chen, Y. және т.б., 2019). Алайда жоғарыда айтылған артықшылықтарына қарамастан, пиролиздің белгілі бір кемшіліктері де бар: жоғары энергия тұтыну, күлдің көп мөлшерде

түзілуі және шлам көзі мен қасиеттерінің әсерінен өнімдердің құнының төмен болуы (Нап, L. және т.б., 2022). Бұған қоса, мұнай шламын пиролиздеу барысында алынатын өнімдердің сапасына қатысты үш негізгі мәселе бар: пиролиздік мұнайдың сапасы, қатты қалдықтағы мұнай қалдықтарының мөлшері және қауіпті элементтер мен ауыр металдардың миграциясы. Мұнайдың ауыр фракциялары мен коррозиялық компоненттері (мысалы, асфальтендер, күкірт қосылыстары және карбон қышқылдары) – мұнай сапасына әсер ететін басты екі проблема болып табылады (Chang, C.-Y. және т.б., 2000).

Пиролиздік мұнайдағы оттекті және гетероциклді қосылыстардың төмен жылу беру қабілеті, термиялық тұрақсыздығы және коррозиялық әсері салдарынан қолайсыз болып табылады (Miskolczi, N., 2013). Сонымен қатар, бұл компоненттердің қайтымды реакциялары пиролиз майының шығымын төмендетіп, оның ароматтылығын арттырады (Assumpção, F.N. және т.б., 2011). Осы жүйелі шолу мақалада мұнай шламын басқа шикізаттармен/қалдықтармен (мысалы, микробалдырлар, күріш қауыздары, ағаш үгінділері, жаңғақ және өрік қабығы, ұшпа күл, мұнай шламының күлі, белсендірілген көмір, ескі шиналар, болат шлактары, қызыл шлам және т.б.) қосып пиролиздеудің соңғы жетістіктері қарастырылған.

Әртүрлі қоспаларды мұнай шламымен бірге пиролиздеу кезінде түзілген өнімдердің (мұнай және газ) шығымына әсері талданған. Синергетикалық әсердің арқасында қоспалармен бірге пиролиздеу кезінде мұнай мен газдың шығымы едәуір артатыны байқалған.

2. Пиролиз технологиясы

2.1 Процестің негізгі принциптері

Пиролиз – бұл термохимиялық өңдеу технологиясы, ол мұнай шламын қосымша құнды өнімдерге (мысалы, конденсацияланатын сұйық май, конденсацияланбайтын газ және қатты қалдық) анаэробты жағдайда айналдыра алады (Ma, W.C. және т.б., 2019; Chang және т.б., 2000). Әдетте, мұнай шламының пиролиз процесі екі негізгі кезеңнен тұрады – органикалық қосылыстардың деструкциясы және минералдардың ыдырауы. Органикалық қосылыстардың деструкциясы негізінен 100–550°C температура аралығында өтеді және үш ішкі кезеңге бөлінеді: жеңіл көмірсутектердің булануы (100–200°C), жеңіл көмірсутектердің десорбциясы және термиялық крекингі (200–380°C), сондай-ақ ауыр көмірсутектердің төмен молекулалық массалы қосылыстарға дейін крекингі (380–550°C) (Chang, C.Y. және т.б., 2000; Wang Z.Q. және т.б., 2007; Qu, Y. және т.б., 2019). Пиролиз көптеген қарапайым реакцияларды қамтитын күрделі химиялық процесс болғандықтан, соңғы кезде көміртекті қалдықтардың түзілуіне әкелетін реакциялар, мысалы ароматталу, карбонилдену, циклдену және полимерлену сияқты реакциялар да жүрілуі мүмкін (Qu, Y. және т.б., 2019; Gao, N.B. және т.б., 2020). Әрбір кезеңге тән температуралық шектер әртүрлі мұнай шламдары мен пиролиз параметрлеріне байланысты өзгеріп, бір-бірімен қабаттасуы мүмкін (Qu, Y. және т.б., 2019). Мысалы, қыздыру жылдамдығының жоғары болуы және пиролиз уақытының ұзаруы ауыр көмірсутектердің деструкциясына ықпал етіп, процестің температуралық шектерін алға жылжытады (Gong, Z.Q. және т.б., 2017; Chen, L. және т.б., 2016). Минералдардың ыдырауы, негізінен, органикалық заттардың ыдырауы аяқталғаннан кейін, 550 °C-тан жоғары температурада жүреді.

Жалпы алғанда, мұнай шламының пиролизі ұшпа заттардың бөлінуінің екі кезеңінен тұруы мүмкін: бастапқы ыдырау <380°C және екінші реттік реакция >380°C. Бастапқы жеңіл көмірсутектердің ұшпа компоненттері мен ауыр көмірсутектердің екінші реттік реакциясындағы соңғы өнімдері аралық өнімдердің тізбегі арқылы қалыптасады (Сао, J. және т.б., 2020). Мұнай шламының пиролизіндегі соңғы өнімдердің шығымы мен құрамы осы аралық өнімдерге байланысты. Бастапқы ыдырау кезінде $C_nH_{2n+1}^+$ және $C_nH_{2n-1}^+$ фрагменттері алкандардың σ -бөлінуі (> C_4) және олефиндердің аллил-бөлінуі кезінде түзіледі, ал кейбір жеңіл ароматикалық қосылыстар, мысалы, метилнафталин және диметилнафталин, алифатикалық қосылыстардың ыдырауы кезінде бөлінеді (Nie, F. және т.б., 2020). Екінші

реттік реакция барысында ауыр көмірсутектер фракцияларындағы ароматикалық ядролармен байланысты алифатикалық құрылымның деструкциясы бензол мен толуолдың негізгі компоненттер ретінде түзілуіне әкеледі, сонымен қатар алкандар мен олефиндер де басты алифатикалық өнімдер болып табылады (Nie және т.б., 2020). N/S/Cl алмастырылған гетероатомдық қосылыстарға келсек, олардың аралық өнімдері құрамына NH_3 , HCN , HNCO , NO_x , CS_2 , CH_3SH , SO_x , HCl және кейбір N-/S-/Cl-құрамды қосылыстар кіреді (Chen және т.б., 2020). Алайда бұл аралық өнімдердің өмір сүру уақытының қысқалығы олардың жиналуын және сипаттамаларын анықтауды қиындатады (Mettler, M.S. және т.б., 2012). Мұнай шламының пиролиз механизмін ашу үшін лазерлік диагностика, in-situ инфрақызыл спектроскопиясы және модельдеу сияқты жетілдірілген талдау әдістерін қолдану қажет.

2.2 Пиролиз процесіне жұмыс параметрлерінің әсері

Мұнайшламның пиролиз өнімдеріне газ, сұйық мұнай және қатты қалдық жатады. Мұнайды бөліп алу және қауіпсіз түрде кәдеге жарату сияқты қосарлы мақсатқа байланысты, пиролизден кейінгі мұнай шығымы мен қатты қалдықтағы мұнайдың мөлшері – бағалаудың екі маңызды көрсеткіші болып табылады. Пиролиз өнімдерінің шығымына пиролиз температурасы, қыздыру жылдамдығы, пиролиз уақыты және реакциялық атмосфера сияқты параметрлердің әсері төменде қорытындыланады.

Температураның әсері. Пиролиз температурасының жоғарылауымен газ шығымы артады, ал сұйық мұнай мен қатты қалдықтың шығымы азаяды (Li, F.Z. және т.б., 2020). Сонымен қатар, тым төмен температура пиролиздің толық жүруіне кедергі келтіреді, бұл мұнайды аз мөлшерде алуға әкеледі. Пиролиз температурасының артуы органикалық заттардың конденсацияланбайтын газдарға айналуына ықпал етеді, бұл жоғарыда аталған нәтижелерге әкеледі. Пиролиз температурасы 800°C -тан асқанда органикалық заттардың шамамен 80 массалық пайызы газ тәрізді өнімдерге айналады. Мұнайдың ең жоғары шығымы 500°C -та шамамен 40 массалық пайызға жетуі мүмкін (Wang, Y. және т.б., 2019; Lin, B.C. және т.б., 2019). Химиялық крекинг кезінде мұнай газ тәрізді өнімдерге айналады, бірақ полимеризация әсері мұнай шығымын қайтадан арттыра алады. Сондықтан өнімдердің таралуын крекинг пен полимеризация әсерлерінің арасындағы тепе-теңдік ретінде қарастыруға болады.

Қыздыру жылдамдығының әсері. Пиролиз кезінде алынған мұнай мөлшерінің бастапқы мұнай фракциясына қатынасы ретінде есептелетін мұнайды алу тиімділігі — пиролиздің энергетикалық әлеуетін бағалау құралы бола алады. Мұнайды алу тиімділігі қыздыру жылдамдығы $5\text{--}18^\circ\text{C}/\text{мин}$ аралығында артқан сайын жоғарылайды (Qu, Y. және т.б., 2019). Қыздыру жылдамдығының жоғары болуы жылу берілуін күшейтіп, екінші реттік реакциялар үшін уақытты қысқартады, бұл өз кезегінде мұнай шығымының артуына ықпал ететін мұнай шламының ыдырауына жәрдемдеседі (Qu, Y. және т.б., 2019). Осындай құбылыстар биомассада және қатты қалдықтарда да байқалады (Zhu, X.F. және т.б., 2019; Xiao, Q. және т.б., 2019; Tao, Y. және т.б., 2020).

Пиролиз уақытының әсері. Пиролиз уақытының ұзаруы мұнайды алу тиімділігін арттырады және бұл тиімділік шамамен 60 минутта ең жоғары мәнге жетеді. Одан кейін мұнайды алу тиімділігі тұрақтанып, кейін азая бастайды. Бұл мұнайдың газға дейінгі одан әрі ыдырауына және мұнайдың қатты көміртекті қалдыққа реполимеризациялануына байланысты (Tian, Y. және т.б., 2019; Zhou, X. және т.б., 2017).

Реакциялық ортаның әсері.

Gong, Z.Q. және т.б., (2017) зерттеуінде 600°C температурада CO_2 атмосферасында мұнай мен газдың жалпы шығымы жоғары, ал қатты қалдықтың шығымы төмен болғаны көрсетілген. Бұл N_2 атмосферасымен салыстырғанда айырмашылығы аз болғанымен, маңызды өзгерістер байқалған. CO_2 мен жаңа түзілген қатты қалдық арасындағы газификация реакциясы пиролиз процесін жеделдетіп, активті топтардың (гидроксил, метилен және т.б.) крекингі мен радикалдардың түзілуіне ықпал еткен.

Kim, J.H. және т.б. (2019) зерттеуінде екі сатылы пиролиз (алдымен 20→720°C, содан кейін 650°C температурада изотермиялық түрде) кезінде CO₂ атмосферасында газдың көп, бірақ мұнайдың аз бөлінгені байқалды. Қатты қалдық мөлшері N₂ және CO₂ жағдайында бірдей болғанымен, пиролиз газдарының массалық үлесі 74,2% (N₂)–дан 80,3%–ға (CO₂) дейін артты. CO₂ әсерінен H₂, CH₄, C₂H₆, C₂H₄ және C₂H₂ мөлшері де артты. Бұл құбылыс 720°C-тан жоғары температурада ұшпа көмірсутектердің термиялық крекингі мен дегидрленуінің жеделдеуімен байланысты болуы мүмкін.

Тағы бір зерттеуде (Lee, T. және т.б., 2018) бункерлік мұнаймен жасанды түрде дайындалған теңіз құмы (SiO₂) қолданылғанда ұқсас нәтижелер алынған. CO₂ пиролиздік мұнай мен CO₂ арасындағы ықтимал реакция арқылы қосымша көміртек пен оттегі атомдарын ұсынып, 600°C-тан жоғары температурада көбірек газдың түзілуіне ықпал етті (Lee, et al., 2017; Lee, et al., 2018). Бұл жағдайда CO₂ мен пиролиздік мұнай арасындағы өзара әрекеттесу нәтижесінде көбірек CO түзіледі, нәтижесінде пиролиз өнімдерінің жалпы энергетикалық тығыздығы артады.

2.3 Энергетикалық талдау

Жалпы алғанда, мұнай шламының пиролиз өнімдерінің таралуы әртүрлі параметрлердің өзара кешенді әрекетіне байланысты болады, олардың ішінде басты рөлді соңғы температура атқарады. Qin, L. және т.б., (2015) зерттеуінде әртүрлі температуралар кезінде пиролиз өнімдерінің энергия таралуы есептелді. 500°C температурада жалпы энергияны алу ең жоғары деңгейге - 81,0% жетіп, энергия жоғалту 19,0% болды. Бұл жағдайда энергияның мұнайға, газға және қатты қалдыққа бөлінуі тиісінше 58,8%, 19,9% және 2,3% құрады.

Cheng, S. және т.б., (2017) жұмысында да энергетикалық тиімділік есептеліп, жалпы энергияны алу 78,6% болған, ал энергияның таралуы мұнайға - 38,4%, газға - 10,9% және қатты қалдыққа - 29,3% үлесінде жүргізілген. Энергия жоғалтулары негізінен реактордан және пиролиз өнімдерінен жылу шашырау салдарынан туындайды. Мұнай мен пиролиз газын тікелей жағу арқылы газ турбинасын іске қосу энергия тиімділігін арттыруға мүмкіндік береді, өйткені пиролиз газының салқындауына байланысты энергия шығындарын болдырмауға болады (Cheng, S. және т.б., 2017). Gong, Z.Q. және т.б., (2019) зерттеуінде мұнай шламының бірлескен пиролизі мен жағу процесі Aspen Plus бағдарламалық жасақтамасы арқылы модельденіп, энергияны пайдалану тиімділігі мен эксергия тиімділігі сәйкесінше 61,0–68,0% және 56,0–71,0% аралығында бағаланған.

3. Мұнай шламын қосымшалармен бірге пиролиздеудің негізгі артықшылықтары

Жоғарыда аталған негізгі мәселелерді шешу мақсатында мұнай шламын әртүрлі қосымшалармен бірге пиролиздеу (сопиролиз) кеңінен қолданылады. Бұл қосымшалар ретінде өнеркәсіп пен ауыл шаруашылығынан шыққан органикалық және бейорганикалық қалдықтар жиі пайдаланылады. Сонымен қатар, пиролиз процесін жақсартудың тиімді әдістерінің бірі – мұнай шламын басқа заттармен бірге пиролиздеген кезде катализаторларды қолдану (Li, Q. және т.б., 2020; Song, Q. және т.б., 2019; Jeon, M.J. және т.б., 2013).

Сопиролиз пиролиз өнімдерінің мөлшері мен сапасын арттырудың қарапайым әрі тиімді тәсілі ретінде қарастырылады (Chen, W. және т.б., 2017). Сондықтан пиролиз процесінде катализатор ретінде әрекет ете алатын қолайлы қосымшаларды қосу пиролиздің реакция уақытын қысқартып, температураны төмендетуге, мұнай мен газдың шығымын арттыруға және өнім сапасын жақсартуға мүмкіндік береді (Yang, P. және т.б., 2018; Cheng, S. және т.б., 2016). Осыған байланысты соңғы жылдары ғалымдар мұнай шламын пиролиздеудің тиімділігін арттыру және өнімдердің таралуын оңтайландыру мақсатында әртүрлі қосымшалармен мұнай шламы арасындағы синергетикалық әсерді зерттеу бойынша әртүрлі зерттеулер жүргізуде (Tang, Y. және т.б., 2019; Chen, Z. және т.б., 2019).

Қоршаған ортаны қорғау және экономикалық тиімділік тұрғысынан алғанда, арзан әрі уытты емес катализаторлар мен әртүрлі қосымшаларды таңдау мұнай шламын пиролиздеудің

тиімділігін арттыруда шешуші рөл атқарады. Мысалы, биомассада алынған пиролиз майында оттегі мөлшерінің жоғары болуы, оны төмен сапалы жанама өнімге айналдырып, оның коммерциялық қолданылуын шектейді. Алайда, биомасса сутектің доноры және сілтілік металдардың көзі ретінде әрекет етеді, сондықтан ол мұнай шламымен бірге пиролиздеу кезінде пиролиз майының сапасын арттыруда тиімді қолданыла алады (Ху, Н. және т.б., 2022).

Зерттеулерді талдау барысында, мұнай шламын пиролиздеу процесіне қосымшалар енгізілгенде келесі нәтижелер байқалады:

- пиролиз өнімдерінің шығымы артады;
- пиролиздік мұнай сапасы жақсарады (мысалы, ауыр көмірсутектердің мөлшері азайып, жеңіл көмірсутектердің мөлшері артады, өнімдердің жылу беру қабілеті артады, күкірт пен азоттың мұнай фазасындағы үлесі азаяды және т.б.);
- лақтаушы заттардың, әсіресе аммиак пен күкіртті сутек сияқты газ түріндегі өнімдердің түзілуі мен шығарылуы бақыланады (Wang, Z. және т.б., 2021).

Мысалы, ароматты қосылыстардың ыдырауы пиролиз процесінде қатты заттар – химиялық галит (Yu, Y. және т.б., 2020), металл оксидтері (Wahab, M.A. және т.б., 2023; Zhao, K. және т.б., 2023) және цеолиттер (Lin, B. және т.б., 2017; Milato, J.V. және т.б., 2020) қатысында күшейетіні туралы мәліметтер бар. Бұл мұнай шламын өңдеу нәтижесінде үлкен мөлшерде құнды отын алуға мүмкіндік береді.

Дегенмен, мұнай шламын түрлі қосымшалармен бірге пиролиздеуге қатысты зерттеулер шектеулі. Әсіресе, әртүрлі қоспалардың мұнай шламын пиролиздеу процесіне әсерін салыстырмалы түрде талдайтын зерттеулер аз жүргізілген.

4. Мұнай шламымен бірлесіп пиролиздеуге арналған тиімді қосымшалар

Кең ауқымды көздерге ие болуы және жоғары өнімділігіне байланысты биомассақазбалы отынға балама ретінде пайдалануға болатын тамаша шикізат болып саналады (Yang, H. және т.б., 2007). Биомассаның крекинг температурасы төмен. Алайда, тек биомассада алынған биомұнайқазіргі өндірістік сұранысты қанағаттандыра алмайды, себебі мұндай биомұнайда Н/С қатынасы өте төмен, ал О/С қатынасы керісінше, өте жоғары болады (Yang, Z. және т.б., 2017). Биомұнайға тән сипаттамалар – жоғары қышқылдылық, төмен жылу беру қабілеті, оттегінің жоғары мөлшері (35–60%-ға дейін) және жоғары тұтқырлық (Guillain, M. және т.б., 2009; Abnisa, F. және т.б., 2014; Chiang, W.-F. және т.б., 2008). Сонымен қатар, оның нашар термиялық тұрақтылығы мен жоғары коррозиялық белсенділігі биомұнайды өнеркәсіптік өндірісте және күнделікті өмірде қолдануға елеулі кедергілер туғызады (Chen, C. және т.б., 2022).

Биомассаға қарағанда, мұнай шламынан алынған пиролиздік мұнай құрамында сутегі көп және жылу шығару қабілеті жоғары. Сонымен бірге, биомасса мен мұнай шламының химиялық және физикалық қасиеттері (күлділік, ұшпа заттардың мөлшері, оттегі құрамы) әртүрлі, бұл бірлесіп пиролиздеу кезінде синергетикалық әсердің пайда болуына ықпал етеді (Hu, G. және т.б., 2017).

Биомассаны мұнай негізіндегі қалдықтармен (пластмасса, пайдаланылған шиналар, мұнай шламы) бірге пиролиздеу – мұнай өнімдерінің мөлшері мен сапасын жақсартуға бағытталған қарапайым, тиімді және үнемді әдіс ретінде қарастырылады (Ху, Н. және т.б., 2024).

Мұнай шламын пиролиздеу кезінде түзілетін мұнай көмірсутектері биомассаның ыдырауы нәтижесінде пайда болатын оттекті қосылыстармен әрекеттесе алады. Сондықтан мұнай шламы мен биомассаны бірлесіп пиролиздеу мұнай өнімдеріндегі оттегі мөлшерін тиімді түрде төмендетеді. Бұдан басқа, мұнай шламы құрамындағы минералдар сопиролиз кезінде каталитикалық агенттер ретінде әрекет етіп, кокстың түзілуін азайтып, ауыр газ тәрізді қосылыстардың крекингісін жақсартады (Ху, Н. және т.б., 2024).

Бұл факторлар биомасса мен мұнай шламын біріктіріп пиролиздеудің тиімділігін арттыра түседі (Ху, Н. және т.б., 2022). Биомассаның құрамында ұшпа заттардың жеткілікті

мөлшерде болуы мұнай шламы мен биомассаны біріктіріп пиролиздегенде мұнай өнімдерінің шығымын арттырып, процестің тиімділігін жоғарылатуға мүмкіндік береді (Ху, Н. және т.б., 2024). Мұнай шламы мен биомассаны сопиролиздеу мәні – мұнай шламын каталитикалық жолмен пиролиздеуін күшейту, мұнай мен газды алу жылдамдығын арттыру және олардың сапасын жақсартуға негізделген. Алайда Н/С қатынасы салыстырмалы түрде жоғары биомасса еркін радикалдардың (мысалы, Н және ОН) көп мөлшерін қамтамасыз ете алатынын айта кету керек, бұл екінші реттік реакциялардың алдын алуға және шламның ыдырау жылдамдығын арттыруға ықпал етеді, соның нәтижесінде мұнай шығымы ұлғаяды (Yang, Z. және т.б., 2019). Сол себепті, мұнай шламы мен биомассаны біріктіріп пиролиздеу – мұнай шламын тиімді қайта өңдеу және энергия алу тұрғысынан үлкен әлеуетке ие болады.

Биомасса ретінде мұнай шламымен араластырып пиролиздеуде жиі қолданылатын шикізат түрлері: күріш қауыздары, жаңғақ қабығы, ағаш үгінділері және өрік қабығы (Hu, G. және т.б., 2017; Di, X. және т.б., 2021; Lin, B. және т.б., 2018; Zhao, S. және т.б., 2018).

Ағаш үгінділері сияқты биомасса қалдықтарын мұнай шламын пиролиздеу процесіне қосу газ тәрізді өнімдердің сапасын арттыруға мүмкіндік береді (Wang, X. және т.б., 2012). Үгінділер мұнай шламымен араластырылған кезде, молекулааралық күштердің әлсіреуі нәтижесінде тұтқырлықты төмендетеді (Ahmed, A. және т.б., 2020). Сонымен қатар, үгінділердің ұшпа заттар мөлшері жоғары, ал күл мөлшері төмен, бұл оларды мұнай шламымен араластыру арқылы пиролиз қасиеттерін жақсартуға мүмкіндік береді (Zhu, J. және т.б., 2018; Park, S. және т.б., 2019).

Күріш қауызындағы сілтілі металдар мұнай шламының пиролизін катализдеуде тиімді болды, нәтижесінде жоғары калориялы газ (яғни, H_2 , CO, C_1 – C_2 көмірсутектер) және жақсы сапалы май алынды (Lin, B. және т.б., 2018). Сонымен қатар, күріш қауызынан түзілетін гидроксилді радикалдар мұнай шламының крекинг температурасын төмендетті, ал мұнай шламынан бөлінетін сутегі радикалдары бірлескен пиролиз кезінде күріш қауызын ыдырату дәрежесін арттырды (Wen, Y. және т.б., 2021).

Мұнай шламымен біріктіріп пиролиздеуге арналған шикізат ретінде биомасса ғана емес, сонымен қатар көмір, полиэтилен және шиналар қалдықтары сияқты жанғыш заттарға бай отын түрлері мен өндірістік қалдықтар да жиі қолданылады (Silva, D.C. және т.б., 2017; Li, X.Y. және т.б., 2011; Önenç, S. және т.б., 2012).

Зерттеулерге сәйкес, резеңке, шина және пластик бірлескен термиялық реакцияларда пиролиз өнімдерінің сапасын жақсарту әлеуетіне ие (Martínez, J.D. және т.б., 2013; Kwon, E.E. және т.б., 2019; Siva, M. және т.б., 2013; Quek, A. және т.б., 2011).

(Cheng, S. және т.б., 2016; Shie, J.-L. және т.б., 2004; Aimin Li, S.C., 2015) зерттеулерінде мұнай шламының күлі каталитикалық әсер көрсететіні анықталған. Мұнай шламын пиролиздеу процесіне осы күлді қосу мұнай өнімдерінің шығымын арттырып қана қоймай, сонымен қатар олардың сапасын жақсартады, атап айтқанда, мұнай өнімдеріндегі көміртекті қалдықтардың (немесе асфальтендердің) мөлшерін азайтады.

Мұнай шламымен тиімді пиролиздеу үшін тағы бір перспективалы шикізат – ұшпа күл. Бұл – қатты отынды жағу процесінде түзілетін өндірістік жанама өнім (Yao, Z.T. және т.б., 2015). Көптеген зерттеулерде ұшпа күл гидрокрекинг, көмірсутектердің тотығуы, қатты пластиктерді пиролиздеу және еріткішсіз органикалық синтез процестерінде тиімді қоспа ретінде көрсетілген (Wang, S., 2008). Ұшпа күл құрамының күрделілігімен ерекшеленеді және оның құрамында алюминий, темір, кальций, хром, мыс, мырыш, никель және қорғасын сияқты металдар бар. Ол сондай-ақ сілтілік және сілтілік-жер металдарын (мысалы, Mg, Ca, K және Na) қамтиды, бұл пиролиз өнімдерінің таралуына әсер етуі мүмкін. Бұл полимер құрылымының ыдырауын жеделдетіп, төмен молекулалы қосылыстардың жоғары шығымына әкеледі (Mahadevan, R. және т.б., 2016).

Көмірсутекті материалдардың бірлескен пиролизі кезінде бастапқы материалдардан сутегі газ және сұйық өнімдерге өтеді, ал көміртек негізінен қатты қалдықта шоғырланады (Suelves, I. және т.б., 2002). Мұнай шламын әртүрлі қоспалармен араластырып пиролиздегеннен кейінгі қалған қатты қалдықта C–O және C=O функционалды топтары

болады және ол жоғары кеуектілік құрылымымен ерекшеленетін функционалды материал ретінде қолдану әлеуетіне ие (Gong, Z. және т.б., 2020; Gong, Z. және т.б., 2020; Du, M. және т.б., 2021; Wang, J. және т.б., 2018).

Темірге бай қалдықтар, әдетте, материалдардың бетін өңдеу, болат өндіру және суды тазарту процесінде су тазарту қондырғыларында түзіледі (Liu, J. және т.б., 2018; Qu, Z. және т.б., 2020). Мұндай қалдықтары құрамында темір оксигидроксидтері, гематит және магнетит сияқты әртүрлі Fe-құрамдас заттар болады (Zhu, S. және т.б., 2020; Li, T. және т.б., 2023) және олар органикалық қосылыстарды адсорбциялау немесе каталитикалық жолмен ыдырату қабілетіне ие (Liu, Y. және т.б., 2020). Әсіресе каталитикалық ыдырау кезінде беткі Fe тотығу-тотықсыздану реакцияларына қатысады және катализаторды белсендендіру үшін Fe^{2+}/Fe^{3+} циклдік өзгеруін көрсетеді (Wang, Y. және т.б., 2023; Yu, C. және т.б., 2022), бұл органикалық заттардың ыдырауын жеделдетеді. Темірқұрамдас заттардағы тотығу-тотықсыздану реакциялары жоғары температурада да жүретіндіктен, темірге бай тұнба мұнай шламымен араластырылып пиролиздеуде жиі қолданысқа ие, бірақ мұндай пиролиз түрі туралы деректер өте аз.

Темірге бай тағы бір зат – болат шлағы. Бұл – 800~1600°C температурада бөлінетін, болат балқыту өндірісінде пайда болатын қатты қалдық (Sun, Y. және т.б., 2020; Santos, J. және т.б., 2020). Болат шлағының құрамында Fe, Ca, Al және Mg сияқты металдар көп (Naghanimanesh, M. және т.б., 2022), олар катализатор ретінде қолданылу қасиетіне ие.

5. Мұнай шламына қоспаларды араластырып пиролиздеуде олардың өнім шығымына тигізетін әсері

Мұнай шламының пиролизі микробалдыр қалдықтарын қосу арқылы ТГА және арнайы жасалған құбырлы пеш реакторы жүйесінде жүргізілді (Zhu, J. және т.б., 2020). Микробалдырларды (30%-ға дейін) қосқанда пиролиз майы мен газының шығымы шамамен 5%-ға артты, ал қатты қалдық мөлшері шамамен 10%-ға төмендеді.

Мұнай шламы мен ағаш үгінділері және олардың қоспаларының бірлескен пиролизі TG-MS анализаторы және тұрақты қабатты реакторда 900 °C дейінгі температурада жүргізілді (Hu, G. және т.б., 2017). Жоғары температура (700 °C-тан жоғары) газдың (негізінен CO және CO₂) түзілуіне ықпал етті. Үгіндінің мөлшері 20-дан 80 мас.% дейін арттырылғанда, май шығымы 8,65 мас.%-ға (20,65-тен 29,33 мас.% дейін), ал газ шығымы 8,08 мас.%-ға (31,48-ден 39,56 мас.%дейін) өсті. Қатты қалдық шығымы 16,76 мас.%-ға (47,87-ден 31,11 мас.% дейін) төмендеді. 60 мас.% үгінді қосу кезінде газдың ең жоғары шығымы 39,59 мас.% болды (онда H₂+CO мөлшері 61,34 көлем.% құрады). Үгіндіні мұнай шламының пиролизіне қосу май мен газдың шығымын арттыруға синергетикалық әсер ететіні басқа зерттеулерде де көрсетілген (Yu, H. және т.б. 2024). Бұл жұмыста үгінді мөлшері 20-80 мас.% болғанда, май мен газдың шығымы тиісінше 14,5% (22,4-тен 36,9%) және 11,2% (11,9-дан 23,1%) өсті.

Тұрақты қабатты реакторда жүргізілген зерттеуде де үгінділер мұнай өнімдерінің шығымын арттырды, мұнда үгінді мөлшері 25-75% болған кезде май шығымы 8,7% (40,2-ден 49,2%) артты, бірақ газдың шығымы 9,7%-ға төмендеді (Hu, G. және 2017). Ағаш қалдықтарын мұнай шламымен араластырып пиролиздеу пайдалануы бойынша ұқсас зерттеулер тұрақты қабатты реакторда жүргізілген (Tian, Y. және т.б., 2019). Алайда, алдыңғы зерттеулермен салыстырғанда, ағаш қалдықтарын 10 және 20 мас. % мөлшерінде қосу жалпы мұнай көмірсутектерінің алынуын арттырмады, керісінше төмендетті. Мұның себебі ретінде авторлар ағаш қалдықтарындағы сілтілік және сілтілік-жер металдарының рөлін көрсетті.

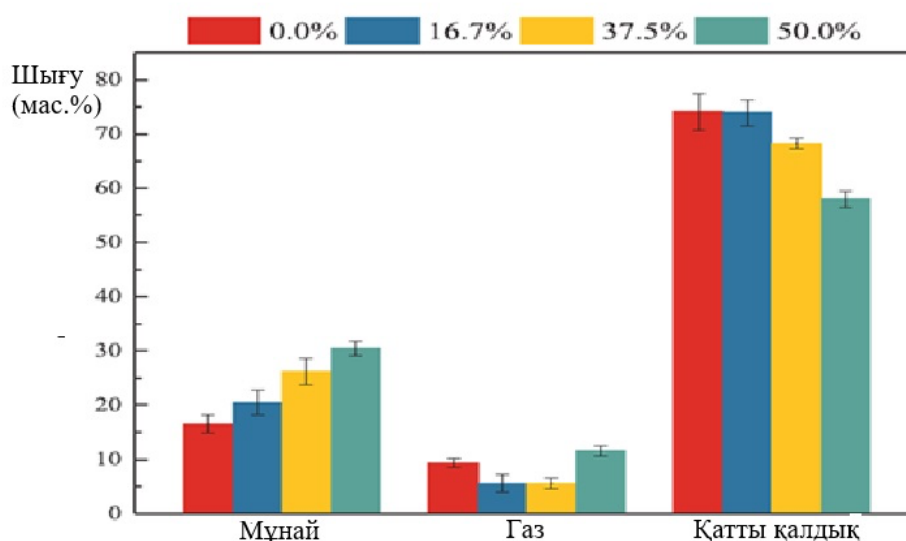
Зерттеу нәтижесі көрсеткендей, 400°C температурада 20% ағаш қалдықтарын қосқандағы пиролиз мұнай шламын өңдеудің ең тиімді әдісі болып шықты, мұнайды қанағаттанарлық дәрежеде алуға және тәуекел индексінің 54,1 болуына қол жеткізілді.

Мұнай шламын әртүрлі ауыл шаруашылық биомассаларымен (күріш қауыздары, ағаш үгіндісі, жаңғақ және өрік қабығы) төмен температурада біріктіріп пиролиздеу 723 K

температурада электр пешке орналастырылған кварцты көлденең реакторда 3 сағат бойы жүргізілді (Zhao, S. және т.б., 2018). Биомассаның мөлшерін 0-ден 0,2 мас.% дейін арттырғанда майды алу тиімділігі жоғарылады, бірақ 0,2 мас.%-тен 1,0 мас.% дейін ұлғайтқанда біртіндеп төмендеді. Мысалы, күріш қауызымен сопиролиз кезінде ($\leq 0,2$ мас.% мөлшерінде қосқанда) май шығымы 53%-дан 60%-ға дейін артты. Үгінділер мен күріш қауызын қосқанда майдың алынуы жаңғақ немесе өрік қабығына қарағанда жоғары болды, өйткені соңғыларда целлюлозаға қарағанда лигниннің үлесі жоғары. Күріш қауызын мұнай шламымен бірге тұрақты қабатты реакторда әртүрлі салмақтық қатынастарда (мұнай шламы/күріш қауызы = 2/1, 1/1, 1/2) 600°C температурада пиролиз өнімдеріне әсерін зерттеу үшін қолданды (Lin, B. және т.б., 2018). Нәтижелер көрсеткендей, күріш қауызының мөлшері артқанда май шығымы 59,8%-дан 49,0%-ға дейін азайды, ал қатты қалдық шығымы 18,9%-дан 27,7%-ға дейін өсті. Газдың шығымы биомасса күлі әсерінен ұшпа заттардың екінші реакциялары және су-газ ауысу реакциялары арқылы артты. Бұл құбылыс газда H_2 , CO, CO_2 және C_1 – C_2 компоненттерінің көбеюіне әкелді.

Пиролиз өнімдерінің шығымының артуы сондай-ақ күріш сабанын мұнай шламымен бірге торрефикация әдісімен 250°C температурада жүргізілген сопиролиз кезінде де байқалды, мұнда май мен газдың шығымы сәйкесінше 3,22% және 5,4%-ға артты (тек күріш сабанының пиролизімен салыстырғанда) (Ху, Н. және т.б., 2022).

Ұшпа күлді қоспа ретінде қосу мұнай шламының термиялық сипатына, өнімдерінің таралуына және қасиеттеріне әсерін зерттеу үшін тұрақты қабатты реакторда және ТГА арқылы 600 °C температурада жүргізілді (Gao, N. және т.б., 2020). Күлдің мөлшері 50 мас.% дейін болғанда, май мен газдың шығымы сәйкесінше 13,85% және 2,24%-ға артты. Май және газ шығымдарының максималды мөлшері 30,43 және 11,56 мас.% болды (50 мас.% күл мөлшерімен) (1-сурет).



Сурет 1. Мұнай шламының пиролиз өнімдерінің ұшпа күлдің әртүрлі мөлшерінде таралуы. Мәліметтер орташа мәндер және стандартты ауытқулар түрінде келтірілген (Gao, N.және т.б., 2020)

Мұнай шламы күлі қолданылған жағдайда да осындай майшығымы (Shen, Y. және т.б., 2016) жұмысында алынған, онда мұнай шламдарынан (мысалы, мұнай кәсіпшілік шламы–МКШ және мұнай резервуарларының шламы–МРШ) отын алудың тұрақты әдісі ретінде пиролиз-риформинг процесі ұсынылған. Ең жоғары май шығымы 35,5% МРШ мен МКШ күлін біріктіріп пиролиздеу кезінде алынған, бұл МКШ күліндегі темір мен күкірт элементтерінің болуына байланысты болуы мүмкін. МКШ-мен салыстырғанда, МРШ-дан май алу анағұрлым жоғары болған.

Мұнай шламының күлі сонымен қатар бу енгізілген инертті ортада 450°C температурада араластырғышы бар реакторда пиролиз процесінде де қолданылды (Cheng, S. және т.б., 2017). Бу шығынының 0-ден 0,8 мл/мин дейін ұлғаюы майшығымын 12,45%-дан 18,33%-ға дейін арттыратыны анықталды. Ал мұнай шламы/мұнай шламының күлі қатынасы 1/1,5 болғанда, май шығымы 17,82%-ға дейін өсті. Алайда, күл мөлшері 1/2 қатынасына жеткенде май шығымы аздап төмендеді.

Бу шығымы артқанда және мұнай шламының күлі қосылғанда газ және кокстың шығымы жалпы төмендеген. Органикалық газдың (C_xH_y) шығымы бу шығымы артқанда 63,59%-дан 44,86%-ға, ал күл мөлшері артқанда 63,59%-дан 48,06%-ға дейін төмендеген. Кокстың шығымы бу шығымы мен күл мөлшерінің артуына қарай тиісінше 5,82-1,72% және 5,82-1,3% аралығында төмендеген.

Мұнай өнімдерінің шығымын арттыруға сондай-ақ түйіршіктелген белсендірілген көмір (ТБК) ықпал етеді. Бұл материал мұнай шламын микротолқынды пиролиздеу кезінде қолданылып, ТБК мөлшері 10% дейін артқанда, май шығымы 56,3%-дан 77,5%-ға дейін ұлғайған (бұл көрсеткіштің шамамен 70%-ы дизель және бензин фракцияларынан тұрған).

Қатты қалдық мөлшері 32,3%-дан 8,3%-ға дейін төмендеген, ал газдың шығымы баяу 11,4%-дан 14,2%-ға дейін артқан (Chen, Y.R., 2016). Алайда, ТБК мөлшері 10%-дан 15%-ға дейін артқанда май шығымы 8,9%-ға төмендеген (77,5%-дан 68,6%-ға дейін).

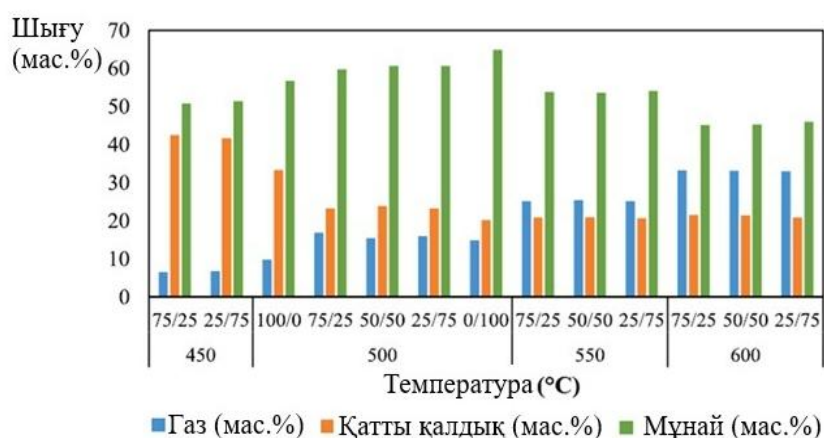
Авторлар бұл құбылысты тым жоғары қызу жылдамдығы салдарынан болатын кокс түзілуімен түсіндірген. Сонымен қатар пиролизден кейінгі қатты қалдықтағы Cr, As және Pb сияқты ауыр металдардың шайылуы бәсеңдеген (шектелген).

Шиналар мен мұнай шламын араластырып пиролиздеу нәтижелері шина/мұнай шламы қатынасы 75/25 болғанда ең оңтайлы нәтиже беретіні көрсетілді.

Бұл – қатты қалдықтың беттік қасиеттерінің жақсаруымен және пиролиз майындағы оттегі пен азот мөлшерінің төмендігімен байланысты (Gao, N. және т.б., 2020).

Ең жоғары май шығымы – 64,9 мас.% – 500°C температурада, шина/мұнай шламы қатынасы 0/100 болғанда байқалды. Ал қатынас 100/0 (тек шина) болғанда май шығымы 56,8 мас.% дейін төмендеген. Бұл шина құрамындағы көміртектің жоғары болуымен түсіндіріледі – ол термиялық ыдырау кезінде көп ұшпа зат түзеді (2-сурет).

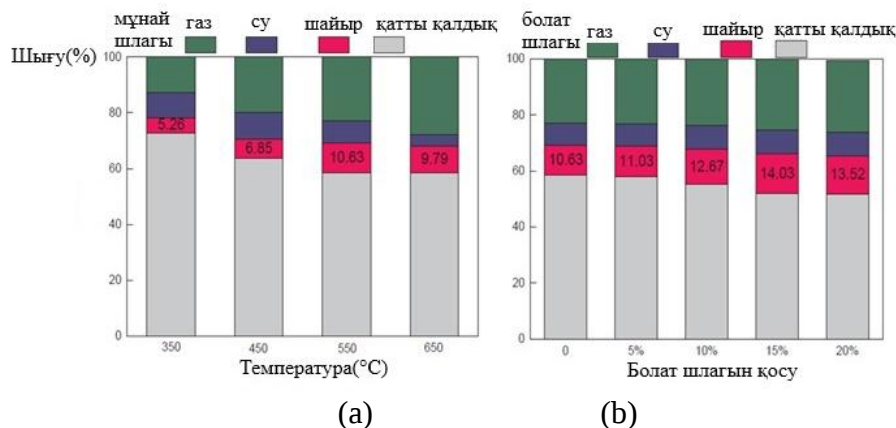
Сондықтан, шина қолдану мұнай өндіру үшін соншалықты тиімді емес, алайда 100% шина қолданылғанда ең көп қатты қалдық (33,4 мас.%) алынған, бұл оның құрамындағы күйенің көп болуымен байланысты.



Сурет 2. Шиналармен мұнай шламын біріктіріп пиролиздеу кезіндегі өнімдердің таралуы (Gao, N. және т.б. 2020)

Қалайы шлағын мұнай шламымен біріктіріп пиролиздеуге әсері үздіксіз пиролиз-магниттік сепарация процесі арқылы зерттелді. Нәтижесінде, 550°C температурада СШ

мөлшері 15 мас.% дейін арттырылғанда шайыр мөлшері 10,63 мас.%–дан 14,03 мас.%–ға дейін артқаны анықталды (3-сурет, б) (Song, Q. және т.б., 2019). Ал температура 650°C дейін көтерілгенде, шайыр шығымы аздап төмендеп, 9,79% болды (3-сурет, а). Бұл температураның жоғарылауы ұшпа заттардың екінші реттік термиялық крекингінің қарқындалуына әкелетінімен түсіндіріледі (Lin, F. және т.б., 2022). Сонымен қатар, максималды газ шығымы 25,79% болған және бұл көрсеткіш болат шлағының 20% мөлшерінде байқалды.



Сурет 3. Болат шлағы мен мұнай шламын біріктіріп пиролиздеу кезіндегі өнімдердің шығымы (Song, Q. және т.б., 2019)

Салыстырмалы түрде алғанда, (Song, Q. және т.б., 2019) жұмыста көрсетілген нәтижелерге керісінше, басқа зерттеуде болат шлағын (БШ) қосу май шығымының төмендеуіне әкелгені байқалды (Lin, F. және т.б., 2022). Бұл зерттеуде БШ мен қызыл шлақты (ҚШ) мұнай шламымен біріктіріп пиролиздеу әсері қарастырылды. БШ және ҚШ қосу (30 мас.%) май шығымын сәйкесінше 95,98 мас.%–дан 89,22 мас.% және 84,59 мас.%–ға дейін төмендеткен. Сонымен қатар, газдың шығымы 3,60 мас.%–дан 18,28 мас.% және 19,55 мас.%–ға дейін артқан (Lin, F. және т.б., 2022).

ҚШ қосу төмен температурада (400–500 °C) майдың шығуын жақсартса, жоғары температурада (600 °C) газ мөлшерінің едәуір артуына себеп болған.

Осылайша, қарастырылған зерттеулер әртүрлі нәтижелер көрсетеді, бұл қосымшалардың қасиеттерімен пиролиз жүргізу шарттарының әртүрлілігімен байланысты. Жоғарыда айтылғандарды қорытындылай келе, (Zhu, J. және т.б., 2020) және (Yu, H. және т.б., 2024) жұмыста үгінділерді араластырғанда, сопиролиз жүргізудің әртүрлі жағдайларында мұнай мен газдың шығымының айтарлықтай жоғарылауы тұрғысынан шамамен ұқсас нәтижелер байқалатынына тап өтуге болады. Бұл басқа жұмыс параметрін өтейтін бір жұмыс параметріне байланысты болуы мүмкін. Мысалы, (Yu, H. және т.б., 2024) мақалада төмен температура (500°C) жоғары температурамен (900°C) және тұрақты қабаттағы реактормен (Zhu, J. және т.б., 2020) салыстырғанда қозғалатын қабаттағы реактормен өтеледі және керісінше болуы да мүмкін. Төмен температурада (500°C) мұнай шламын үгінділермен араластырып пиролиздеу процесі (Hu, G. және т.б., 2017) жұмыстарында және стационарлық реакторда мұнай шығымының салыстырмалы түрде төмен өсуі, тіпті газ шығымының төмендеуі байқалғаны бұл жағдайды тағы да растайды. Басқа қоспа түрлерімен салыстырғанда салыстырмалы түрде жоғары май шығымдылығын көрсеткен тағы бір қоспа активтендірілген көмір болды, ол 0-ден 10%-ға дейін қосылғанда май шығымын 56,3%-дан 77,5%-ға дейін арттырды (Chen, Y.R., 2016). Басқа қоспалар майдың шығымдылығын аз мөлшерде арттырды немесе мүлдем арттырмады.

6. Қорытынды

Соңғы жылдары мұнай өнеркәсібінің үнемі дамуына байланысты дәстүрлі емес мұнай мен газ кен орындарын игеру белсенді жүріп жатыр. Бұл өз кезегінде жоғары тұтқырлықтағы, улы және қышқылды мұнай шламдарының өндірісін арттырды. Мұнай шламын өңдеу әдісін таңдағанда оның құрамында ауыр металдар, гетероатомдық қосылыстар және басқа да улы, зиянды ластағыш заттар көп болатынын ескеру қажет. Осы себепті әртүрлі өңдеу әдістері жасалған, бірақ олардың ішінде пиролиз – бұл мұнай шламдарын өңдеудің болашағы зор технологиясы, өйткені ол энергия алу мен қауіпсіз кәдеге жарату мүмкіндігін бір уақытта ұсынады.

Бұдан бөлек, пиролиз процесінде пайдалы қоспаларды қолдану пиролизсіз жүргізілген процестермен салыстырғанда мұнай өнімдерінің экономикалық құндылығын арттыруға мүмкіндік береді.

Бірлескен пиролиз (сопиролиз) реакция уақытын қысқартады, температураны төмендетеді және өнімнің таралуын нақтылайды. Әртүрлі зерттеулердің талдауы көрсеткендей, пиролиздің технологиялық параметрлері (реактор түрі, температура, пиролиз уақыты және т.б.) өнім шығымына қоспалардың өз қасиеттерімен бірдей дәрежеде әсер етеді. Сондай-ақ, мұнай шламын әртүрлі қалдық түрлерімен бірге пиролиздеу процесі шикізаттың құрамын (әсіресе Н/С қатынасы) реттейді. Бұл өз кезегінде сопиролиздің тиімділігін арттыруға мүмкіндік береді. Сонымен қатар, көмірсутекті отын мұнай шламымен бірлесіп пиролиздеуге арналған шикізат ретінде таңдалып, сутекпен байытылған газ, сұйық өнімдер және көміртекпен байытылған қатты қалдықтар алуға жағдай жасайды. Бұл сутектің қайта бөліну әсерімен түсіндіріледі. Ал басқа органикалық қалдықтарды қарастырғанда олардың термиялық ыдырау қасиеттері мен химиялық құрылымын ескеру қажет. Егер олар мұнай шламымен ұқсас болса, синергетикалық әсер әлсіз болуы немесе мүлде байқалмауы мүмкін.

Пиролиз және сопиролиз технологиялары тиімді нәтиже көрсеткенімен, мұнай шламы мен қосымшалардың күрделі құрамы және энергия тұтынуының жоғары болуына байланысты бұл салада қосымша зерттеулер мен әзірлемелер қажет. Бұл өз кезегінде синергетикалық әсердің пайда болу механизмі мен табиғатын тереңірек түсінуге және сопиролиздің тиімділігін арттыруға жол ашады.

7. Қосымша материалдар: Бұл мақала үшін қосымша материалдар жоқ.

8. Авторлық үлестер

Концептуализация – Е.А.; әдістеме – Н.Н.; бағдарламалық қамтамасыз ету – Г.А., Г.А.; validation – Н.Н.; формальды талдау – М.Ө., Г.А.; тергеу – Н.Н.; ресурстар – Г.А., М.П.; деректер кураторы – Н.Н., М.П.; жазу – түпнұсқа жоба – Е.А.; жазу – рецензиялау және редакциялау – Н.Н., Г.А.; визуализация – М.Ө., Г.А.; қадағалау – Е.А.; жобаны басқару – Е.А.; әдістеме – Н.Н.; бағдарламалық қамтамасыз ету – Е.А.; қаржыландыруды сатып алу – Е.А.

9. Автор туралы ақпарат

Айбульдинов Еламан Канатович – Ғылым және сыртқы байланыстар жөніндегі проректор, К. Кулажанов атындағы Қазақ технология және бизнес университеті, К. Мұхаметханов көш. 37А, Астана, Қазақстан, 010008; e-mail: elaman_@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9143-4581>

Нургалиев Нуркен Утеуович – қауымдастырылған профессор (доцент), К. Кулажанов атындағы Қазақ технология және бизнес университеті, химия, химиялық технология және экология кафедрасы, К. Мұхаметханов көш. 37А, Астана, Қазақстан, 010008; e-mail: nurgaliev_nao@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9171-2238>

Петров Михаил Сергеевич – ғылыми қызметкер, ООО «ТТУ», Будапештская көш., 97 үй, корп. 2 литер А, кеңсесі, 9-Н, 33 бөлме, Санкт-Петербург, РФ, 192283; info.galoter@gmail.com, petrov2025sp@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0007-9121-7561>

Абдиусупов Газиз Галымович – менеджер, ТОО «CCS Services – Central Asia», Шевченко көш., 165Б үй, 609 кеңсе, Алматы, Қазақстан, e-mail: gaziz_86@inbox.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8318-4380>

Өмірзақ Мадитоктасынұлы – доктор PhD, ТОО «Sauda Exports&Import» директоры, Алматы облысы, Талғар ауданы, Белбұлақ елді мекені, Грушовая көшесі 28, Қазақстан, 041608; e-mail: madi.omirzak@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-7589-6866>

10. Қаржыландыру: Бұл зерттеуді Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрлігінің Ғылым комитеті қаржыландырды (грант № BR21882171).

11. Алғыстар: Біз ConsultTech ЖШС, Роман директоры атынан Ladurenkoға зерттеудегі технологиялық есептеулердің кәсіби консалтингтік барысы үшін шын жүректен алғысымызды білдіргіміз келеді. Бұл жобаны жүзеге асыруда олардың тәжірибесі мен адалдығы маңызды рөл атқарды.

12. Мүдделер қақтығыстары: Авторлар мүдделер қақтығысы жоқ деп мәлімдейді. Демеушілер зерттеуді әзірлеуде, деректерді жинауда, талдауда немесе түсіндіруде; қолжазбаны жазуда немесе нәтижелерді жариялау туралы шешім қабылдауда ешқандай рөл атқарған жоқ

13. Әдебиеттер тізімі

1. Abnisa, F., Wan Daud, W.M.A. (2014). A review on co-pyrolysis of biomass: An optional technique to obtain a high-grade pyrolysis oil. *Energy Convers Manag* 87, 71-85. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.07.007>
2. Ahmed, A., Muhammad, S., Rahayu, S., Hussain, M., Abid, F., Surendar, M., Young-Kwon, P. (2020). Sawdust pyrolysis from the furniture industry in an auger pyrolysis reactor system for biochar and bio-oil production. *Energy Convers Manag* 226, 113502. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.113502>
3. Aimin, S.C. (2015). High Quality Oil Recovery from Oil Sludge Employing a Pyrolysis Process with Oil Sludge Ash Catalyst. *Int J Waste Resour*. 05(02). <https://doi.org/10.4172/2252-5211.1000176>
4. Akhtar, J., Saidina, A.N. (2012). A review on operating parameters for optimum liquid oil yield in biomass pyrolysis. *Renew. Sustain Energy Rev* 16(7), 5101-5109. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.05.033>
5. Al-Zahrani, S.M., Putra, M.D. (2013). Used lubricating oil regeneration by various solvent extraction techniques. *J Ind Eng Chem* 19(2), 536-539. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.09.007>
6. Assumpção, F.N., Carbonell, L.C., Marques, M.M. (2011). Co-pyrolysis of polypropylene waste with Brazilian heavy oil. *J. Environ. Sci Heal Part A* 46(5), 461-464. <https://doi.org/10.1080/10934529.2011.551724>
7. Bowles, A.J., Nievas, Á., Fowler, G.D. (2023). Consecutive recovery of recovered carbon black and limonene from waste tyres by thermal pyrolysis in a rotary kiln. *Sustain Chem Pharm* 32, 100972. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2023.100972>
8. Bridgwater, A.V. (2012). Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy* 38, 68-94. <https://doi.org/10.1016/J.BIOMBIOE.2011.01.048>
9. Chang, C.-Y., Shie, J.-L., Lin, J.-P., Wu, C.-H., Lee, D.-J., Chang, C.-F. (2000). Major Products Obtained from the Pyrolysis of Oil Sludge. *Energy & Fuels* 14(6), 1176-1183. <https://doi.org/10.1021/ef0000532>
10. Chang, C.Y., Shie, J.L., Lin, J.P., Wu, C.H., Lee, D.J., Chang, C.F. (2000). Major products obtained from the pyrolysis of oil sludge. *Energy Fuel* 14, 1176-1183. <https://doi.org/10.1021/ef0000532>

11. Cao, J., Liaw, S.B., Long, Y., Yu, Y., Wu, H. (2020). Formation of reaction intermediates and primary volatiles during acid-catalysed fast pyrolysis of cellulose in a wire-mesh reactor. *P Combust Inst* 38, 4301-4308. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2020.07.035>
12. Chen, L., Zhang, X.D., Sun, L.Z., Xu, H.J., Si, H.Y., Mei, N. (2016). Study on the fast pyrolysis of oil sludge and its product distribution by PY-GC/MS. *Energy Fuel* 30, 10222-10227. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b01991>
13. Chen, G., Li, J., Li, K., Lin, F., Tian, W., Che, L., Yan, B., Ma, W., Song, Y. (2020). Nitrogen, sulfur, chlorine containing pollutants releasing characteristics during pyrolysis and combustion of oily sludge. *Fuel* 273, 117772. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117772>
14. Chen, Y., Zhang, L., Zhang, Y., Li, A. (2019). Pressurized pyrolysis of sewage sludge: Process performance and products characterization. *J Anal Appl Pyrolysis* 139, 205-212. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.02.007>
15. Chen, W., Chen, Y., Yang, H., Xia, M., Li, K., Chen, X., Chen, H. (2017). Co-pyrolysis of lignocellulosic biomass and microalgae: Products characteristics and interaction effect. *Bioresour Technol* 245, 860-868. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.022>
16. Chen, Z., Yu, G., Wang, Y., Liu, X., Wang, X. (2019). Research on synergistically hydrothermal treatment of municipal solid waste incineration fly ash and sewage sludge. *Waste Manag* 100, 182-190. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.09.006>
17. Chen, C., Ling, H., Qiu, S., Huang, X., Fan, D., Zhao, J. (2022). Microwave catalytic co-pyrolysis of *Chlorella vulgaris* and oily sludge: Characteristics and bio-oil analysis. *Bioresour Technol* 360, 127550. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.127550>
18. Chen, Y.R. (2016). Microwave pyrolysis of oily sludge with activated carbon. *Environ Technol (United Kingdom)* 37(24), 3139-3145. <https://doi.org/10.1080/09593330.2016.1178333>
19. Cheng, S., Takahashi, F., Gao, N., Yoshikawa, K., Li, A. (2016). Evaluation of Oil Sludge Ash as a Solid Heat Carrier in the Pyrolysis Process of Oil Sludge for Oil Production. *Energy & Fuels* 30(7), 5970-5979. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00648>
20. Cheng, S., Wang, Y., Fumitake, T., Kouji, T., Li, A., Kunio, Y. (2017). Effect of steam and oil sludge ash additive on the products of oil sludge pyrolysis. *Appl Energy* 185, 146-157. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.10.055>
21. Cheng, S., Wang, Y.H., Fumitake, T., Kouji, T., Li, A.M., Kunio, Y. (2017). Effect of steam and oil sludge ash additive on the products of oil sludge pyrolysis. *Appl Energy* 185, 146-157. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.10.055>
22. Chiang, W.-F., Fang, H.-Y., Wu, C.-H., Chang, C.-Y., Chang, Y.-M., Shie, J.-L. (2008). Pyrolysis Kinetics of Rice Husk in Different Oxygen Concentrations. *J Environ Eng* 134(4), 316-325. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(2008\)134:4\(316\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(2008)134:4(316))
23. Di, X., Pan, H., Li, D., Hu, H., Hu, Z., Yan, Y. (2021). Thermochemical Recycling of Oily Sludge by Catalytic Pyrolysis: A Review. *Scanning*, 1131858. <https://doi.org/10.1155/2021/1131858>
24. Doja, S., Pillari, L.K., Bichler, L. (2022). Processing and activation of tire-derived char: A review. *Renew Sustain Energy Rev* 155, 111860. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111860>
25. Du, M., Li, J., Wang, F., Li, X., Yu, T., Qu, C. (2021). The sludge-based adsorbent from oily sludge and sawdust: preparation and optimization. *Environ Technol* 42(20), 3164-3177. <https://doi.org/10.1080/09593330.2020.1725138>
26. Ermagambet, B.T., Kasenov, B.K., Nurgaliyev, N.U., Kazankapova, M.K., Kasenova, Z.M., Zikirina, A.M. (2018). Adsorbent Production Using Oil Shale from the Kendyrylk Deposit. *Solid Fuel Chem* 52(5), 302-307. <https://doi.org/10.3103/S036152191805004X>
27. Ermagambet, B.T., Nurgaliyev, N.U., Kazankapova, M.K., Kasenova, Z.M., Abylgazina, L.D. (2019). Smokeless fuel production – semi-coke from coal. *NEWS Natl Acad Sci Repub Kazakhstan* 2(434), 144-149. <https://doi.org/10.32014/2019.2518-170X.48>
28. Prashanth, F.P., Shravani, B., Vinu, R., Lavanya, M., Prabu, R.V. (2021). Production of diesel range hydrocarbons from crude oil sludge via microwave-assisted pyrolysis and catalytic

- upgradation. *Process Saf Environ Prot* 146, 383-395.
<https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.08.025>
29. Fu, Y., Que, Z., Shi, J., Ai, X., Zou, W. (2022). Thermal behavior and gas products of cold rolling oily sludge by TG-MS and Py-EGA/MS. *Energy Reports* 8, 763-773.
<https://doi.org/10.1016/j.egy.2022.02.012>
30. Gao, N., Duan, Y., Li, Z., Quan, C., Yoshikawa, K. (2021). Hydrothermal treatment combined with in-situ mechanical compression for floated oily sludge dewatering. *J Hazard Mater* 402, 124173. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124173>
31. Gao, N., Li, J., Quan, C., Tan, H. (2020). Product property and environmental risk assessment of heavy metals during pyrolysis of oily sludge with fly ash additive. *Fuel* 266, 117090. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117090>
32. Gao, N., Kamran, K., Ma, Z., Quan, C. (2021). Investigation of product distribution from co-pyrolysis of side wall waste tire and off-shore oil sludge. *Fuel* 285, 119036. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119036>
33. Gong, Z., Wang, Z., Wang, Z., Fang, P., Meng, F. (2019). Study on the migration characteristics of nitrogen and sulfur during co-combustion of oil sludge char and microalgae residue. *Fuel* 238, 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.10.087>
34. Gong, Z., Liu, C., Wang, M., Wang, Z., Li, X. (2020). Experimental study on catalytic pyrolysis of oil sludge under mild temperature. *Sci Total Environ* 708, 135039. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135039>
35. Gong, Z.Q., Du, A.X., Wang, Z.B., Fang, P.W., Li, X.Y. (2017). Experimental study on pyrolysis characteristics of oil sludge with a tube furnace reactor. *Energy Fuel* 31, 8102-8108. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b01363>
36. Guillain, M., Fairouz, K., Mar, S.R., Monique, F., Jacques, L. (2009). Attrition-free pyrolysis to produce bio-oil and char. *Bioresour Technol* 100(23), 6069-6075. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.06.085>
37. Haghanimanesh, M., Baniasadi, E., Kerdabadi, K.J., Yu, X. (2022). Exergoeconomic analysis of a novel trigeneration cycle based on steel slag heat recovery and biogas production in steelmaking plants. *Energy Convers Manag* 263, 115688. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.115688>
38. Hamilton, J., Seyedmahmoudian, M., Jamei, E., Horan, B., Tojcevski, A. (2020). A systematic review of solar driven waste to fuel pyrolysis technology for the Australian state of Victoria. *Energy Reports* 6, 3212-3229. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2020.11.039>
39. Han, L., Li, J., Qu, C., Shao, Z., Yu, T., Yang, B. (2022). Recent Progress in Sludge Co-Pyrolysis Technology. *Sustain* 14(13), 1-12. <https://doi.org/10.3390/su14137574>
40. Hasan, A.M.A., Kamal, R.S., Farag, R.K., Abdel-raouf, M.E. (2024). Petroleum sludge formation and its treatment methodologies: a review. *Environ Sci Pollut Res* 31(6), 8369-8386. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-31674-3>
41. Ho, C.C., Show, M.C., Ong, S.H. (1992). Recovery of residual oil from the centrifuge sludge of a palm oil mill: Effect of enzyme digestion and surfactant treatment. *J Am Oil Chem Soc* 69(3), 276-282. <https://doi.org/10.1007/BF02635901>
42. Hu, G., Li, J., Zeng, G. (2013). Recent development in the treatment of oily sludge from petroleum industry: A review *J Hazard Mater* 261, 470-490. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.07.069>
43. Hu, G., Li, J., Hou, H. (2015). A combination of solvent extraction and freeze thaw for oil recovery from petroleum refinery wastewater treatment pond sludge. *J Hazard Mater* 283, 832-840. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.10.028>
44. Hu, G., Li, J., Zhang, X., Li, Y. (2017). Investigation of waste biomass co-pyrolysis with petroleum sludge using a response surface methodology. *J Environ Manage* 192, 234-242. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.01.069>

45. Hui, K., Tang, J., Lu, H., Xi, B., Qu, C., Li, J. (2020). Status and prospect of oil recovery from oily sludge: A review. *Arab J Chem* 13(8), 6523-6543. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.06.009>
46. Jeon, M.J., Jeon, J.-K., Suh, D.J., Park, S.H., Sa, Y.J., Joo, S.H., Park, Y.-K. (2013). Catalytic pyrolysis of biomass components over mesoporous catalysts using Py-GC/MS. *Catal Today* 204, 170-178. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2012.07.039>
47. Johnson, O.A., Affam, A.C. (2019). Petroleum sludge treatment and disposal: A review. *Environ Eng Res* 24(2), 191-201. <https://doi.org/10.4491/EER.2018.134>
48. Jones, I., Zhu, M., Zhang, J., Zhang, Z., Preciado-Hernandez, J., Gao, J., Zhang, D. (2021). The application of spent tyre activated carbons as low-cost environmental pollution adsorbents: A technical review. *J Clean Prod* 312, 127566. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127566>
49. Ju, Y., Zhu, Y., Zhou, H., Ge, S., Xie, H. (2021). Microwave pyrolysis and its applications to the in situ recovery and conversion of oil from tar-rich coal: An overview on fundamentals, methods, and challenges. *Energy Reports* 7, 523-536. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2021.01.021>
50. Kasenova, Z.M., Yermagambet, B.T., Nurgaliyev, N.U., Kazankapova, M.K. (2018). Investigation of the Thermal Decomposition Process of Kendyrlik Deposit Oil Shales. *News Natl Acad Sci Repub Kazakhstan Ser Geol Tech Sci* 3(429), 189-196.
51. Kim, J.H., Oh, J.I., Baek, K., Park, Y.K., Zhang, M., Lee, J., Kwon, E.E. (2019). Thermolysis of crude oil sludge using CO₂ as reactive gas medium. *Energy Convers Manag* 186, 393-400. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.02.070>
52. Kuśmierk, K., Świątkowski, A., Kotkowski, T., Cherbański, R., Molga, E. (2021). Adsorption on activated carbons from end-of-life tyre pyrolysis for environmental applications. Part I. preparation of adsorbent and adsorption from gas phase. *J Anal Appl Pyrolysis* 157, 105205. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105205>
53. Kuśmierk, K., Świątkowski, A., Kotkowski, T., Cherbański, R., Molga, E. (2021). Adsorption on activated carbons from end-of-life tyre pyrolysis for environmental applications. Part II. Adsorption from aqueous phase. *J Anal Appl Pyrolysis* 158, 105206. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105206>
54. Kwon, E.E., Kim, S., Lee, J. (2019). Pyrolysis of waste feedstocks in CO₂ for effective energy recovery and waste treatment. *J CO₂ Util* 31, 173-180. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.03.015>
55. Li, F.Z., Zhang, Y.P., Wang, S., Li, G.B., Yue, X.P., Zhong, D.X., Chen, C.H., Shen, K. (2020). Insight into ex-situ thermal desorption of soils contaminated with petroleum via carbon number-based fraction approach. *Chem Eng J* 385, 123946. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123946>
56. Li, J., Lin, F., Xiang, L., Zheng, F., Che, L., Tian, W., Guo, X., Yan, B., Song, Y., Chen, G. (2021). Hazardous elements flow during pyrolysis of oily sludge. *J Hazard Mater* 409, 124986. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124986>
57. da Silva, L.J., Alves, F. C., de França, F. P. (2012). A review of the technological solutions for the treatment of oily sludges from petroleum refineries. *Waste Manag Res J a Sustain Circ Econ* 30(10), 1016-1030. <https://doi.org/10.1177/0734242X12448517>
58. Li, J., Lin, F., Li, K., Zheng, F., Yan, B., Che, L., Tian, W., Chen, G., Yoshikawa, K. (2021). A critical review on energy recovery and non-hazardous disposal of oily sludge from petroleum industry by pyrolysis. *J Hazard Mater* 406, 124706. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124706>
59. Li, Q., Gao, Y., Ji, G., Chen, C., Li, A. (2020). Evaluation of pyrolysis residue of oil sludge for recycling as bed material. *Can J Chem Eng* 98(2), 465-474. <https://doi.org/10.1002/cjce.23618>
60. Li, X.Y., Yang, X.X., Cheng, G., Feng, H.Q., Liu, X.J., Ma, Y.F. (2011). Experimental Study on Co-Pyrolysis of Oil Sludge and Coal. *Adv Mater Res* 356-360, 2515-2519. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.356-360.2515>

61. Li, T., Su, T., Wang, J., Zhu, S., Zhang, Y., Geng, Z., Wang, X., Gao, Y. (2023). Simultaneous removal of sulfate and nitrate from real high-salt flue gas wastewater concentrate via a waste heat crystallization route. *J Clean Prod* 382, 135262. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.135262>
62. Lin, B., Wang, J., Huang, Q., Ali, M., Chi, Y. (2017). Aromatic recovery from distillate oil of oily sludge through catalytic pyrolysis over Zn modified HZSM-5 zeolites. *J Anal Appl Pyrolysis* 128, 291-303. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.09.021>
63. Lin, B., Huang, Q., Chi, Y. (2018). Co-pyrolysis of oily sludge and rice husk for improving pyrolysis oil quality. *Fuel Process Technol* 177, 275-282. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.05.002>
64. Lin, B.C., Huang, Q.X., Ali, M., Wang, F., Chi, Y., Yan, J.H. (2019). Continuous catalytic pyrolysis of oily sludge using U-shape reactor for producing saturates-enriched light oil. *P Combust Inst* 37(3), 3101-3108. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1540748918301494?via%3Dihub>
65. Lin, F., Zheng, F., Li, J., Sun, B., Che, L., Yan, B., Chen, G. (2022). Catalytic pyrolysis of oily sludge with iron-containing waste for production of high-quality oil and H₂-rich gas. *Fuel* 326, 124995. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124995>
66. Liu, Y., Yu, H., Jiang, Z., Song, Y., Zhang, T., Siyal, A.A., Dai, J., Biab, X., Fua, J., Ao, W., Zhou, C., Wang, L., Li, X., Jin, X., Teng, D., Fang, J. (2021). Microwave pyrolysis of oily sludge under different control modes. *J Hazard Mater* 416, 125887. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125887>
67. Liu, X., Yao, T., Lai, R., Xiu, J., Huang, L., Sun, S. (2019). Recovery of crude oil from oily sludge in an oilfield by sophorolipid. *Pet Sci Technol* 37(13), 1582-1588. <https://doi.org/10.1080/10916466.2019.1594286>
68. Liu, J., Yu, Y., Zhu, S., Yang, J., Song, J., Fan, W., Yu, H., Bian, D., Huo, M. (2018). Synthesis and characterization of a magnetic adsorbent from negatively-valued iron mud for methylene blue adsorption. *PLoS One* 13(2), e0191229. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0191229>
69. Liu, Y., Liu, Y., Khan, A., Wang, Z., Chen, Y., Zhu, S., Sun, T., Lian, D., Yu, H. (2020). Upcycling of Electroplating Sludge to Prepare Erdite-Bearing Nanorods for the Adsorption of Heavy Metals from Electroplating Wastewater Effluent. *Water* 12(4), 1027. <https://doi.org/10.3390/w12041027>
70. Lee, S.-R., Lee, J., Lee, T., Tsang, Y.F., Jeong, K.-H., Oh, J.-I., Kwon, E.E. (2017). Strategic use of CO₂ for co-pyrolysis of swine manure and coal for energy recovery and waste disposal. *J CO₂ Util* 22, 110-116. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2017.09.018>
71. Lee, T., Nam, I.H., Kim, J.H., Zhang, M., Jeong, T.Y., Baek, K., Kwon, E.E. (2018). The enhanced thermolysis of heavy oil contaminated soil using CO₂ for soil remediation and energy recovery. *J CO₂ Util* 28, 367-373. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.10.017>
72. Al-Doury, M.M.I. (2019). Treatment of oily sludge using solvent extraction. *Petroleum Science and Technology* 37(2), 190-196. <https://doi.org/10.1080/10916466.2018.1533859>
73. Mettler, M.S., Vlachos, D.G., Dauenhauer, P.J. (2012). Top ten fundamental challenges of biomass pyrolysis for biofuels. *Energy & Environmental Science* 5, 7797-7809. <https://doi.org/10.1039/C2EE21679E>
74. Ma, M., Xu, D., Zhi, Y., Yang, W., Duan, P., Wu, Z. (2022). Co-pyrolysis re-use of sludge and biomass waste: Development, kinetics, synergistic mechanism and industrialization. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 168, 105746. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2022.105746>
75. Adhikari, S. M., Shakya, R., Wang, K., Dayton, D., Lehrich, M., Steven, E. T. (2016). Effect of Alkali and Alkaline Earth Metals on in-Situ Catalytic Fast Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass: A Microreactor Study. *Energy & Fuels* 30(4), 3045-3056. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02984>
76. Ma, W.C., Rajput, G., Pan, M.H., Lin, F.W., Zhong, L., Chen, G.Y. (2019). Pyrolysis of typical MSW components by Py-GC/MS and TG-FTIR. *Fuel* 251, 693-708. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.04.069>

77. Martínez, J.D., Puy, N., Murillo, R., García, T., Navarro, M.V., Mastral, A.M. (2013). Waste tyre pyrolysis – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 23, 179-213. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.02.038>
78. Mettler, M.S., Vlachos, D.G., Dauenhauer, P.J. (2012). Top ten fundamental challenges of biomass pyrolysis for biofuels. *Energy & Environmental Science* 5, 7797-7809. <https://doi.org/10.1039/C2EE21679E>
79. Milato, J.V., França, R.J., Rocha, A.S., M.R., Calderari, C.M. (2020). Catalytic co-pyrolysis of oil sludge with HDPE to obtain paraffinic products over HUSY zeolites prepared by dealumination and desilication. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 151, 104928. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2020.104928>
80. Miskolczi, N. (2013). Co-pyrolysis of petroleum based waste HDPE, poly-lactic-acid biopolymer and organic waste. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 19(5), 1549-1559. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.01.022>
81. Nie, F., Li, Y., Tong, K., Wu, B., Zhang, M., Ren, W., Xie, S., Li, X. (2020). Volatile evolution during thermal treatment of oil sludge from a petroleum refinery wastewater treatment Plant: TGA-MS, Py-GC(EGA)/MS and kinetics study. *Fuel* 278, 118332. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118332>
82. Niu, A., Sun, X., Lin, C. (2022). Trend in Research on Characterization, Environmental Impacts and Treatment of Oily Sludge: A Systematic Review. *Molecules* 27(22), 1-24. <https://doi.org/10.3390/molecules27227795>
83. Önenç, S., Brebu, M., Vasile, C., Yanik, J. (2012). Copyrolysis of scrap tires with oily wastes. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 94, 184-189. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.12.0>
84. Park, S., Jae, J., Farooq, A., Eilhann, E.K., Park, E.D., Ha, J.-M., Jung, S.-C. Park, Y.-K. (2019). Continuous pyrolysis of organosolv lignin and application of biochar on gasification of high density polyethylene. *Applied Energy* 255, 113801. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.113801>
85. Qu, Y., Li, A.M., Wang, D., Zhang, L., Ji, G.Z. (2019). Kinetic study of the effect of in-situ mineral solids on pyrolysis process of oil sludge. *Chemical Engineering Journal* 374, 338-346. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.05.183>
86. Qu, Z., Dong, G., Zhu, S., Yu, Y., Huo, M., Xu, K., Liu, M. (2020). Recycling of groundwater treatment sludge to prepare nano-rod erdite particles for tetracycline adsorption. *Journal of Cleaner Production. Journal of Cleaner Production* 257, 120462. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120462>
87. Quan, C., Zhang, G., Xu, L., Wang, J., Gao, N. (2022). Improvement of the pyrolysis products of oily sludge: Catalysts and catalytic process. *J Energy Inst* 104, 67-79. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2022.07.004>
88. Quek, A., Vijayaraghavan, K., Balasubramanian, R. (2011). Methylene Blue Sorption onto Oxygenated Pyrolytic Tire Char: Equilibrium and Kinetic Studies. *J Environ Eng* 137(9), 833-841. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EE.1943-7870.0000387](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0000387)
89. Qin, L., Han, J., He, X., Zhan, Y., Yu, F. (2015). Recovery of energy and iron from oily sludge pyrolysis in a fluidized bed reactor. *J Environ Manag* 154, 177-182. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.02.030>
90. Sajadi, M., Mokhtarani, N. (2023). Catalytic pyrolysis of oil sludge using the nano alumina powder. *Energy* 270, 126954. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2023.126954>
91. Sankaran, S., Pandey, S., Sumathy, K. (1998). Experimental investigation on waste heat recovery by refinery oil sludge incineration using fluidised-bed technique. *J Environ Sci Heal Part A* 33(5), 829-845. <https://doi.org/10.1080/10934529809376764>
92. Santos, J., Jahangiri, H., Bashir, M.A., Hornung, A., Ouadi, M. (2020). The Upgrading of Bio-Oil from the Intermediate Pyrolysis of Waste Biomass Using Steel Slag as a Catalyst. *ACS Sustain Chem Eng* 8(50), 18420-18432. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c05536>

93. Shen, Y., Chen, X., Wang, J., Ge, X., Chen, M. (2016). Oil sludge recycling by ash-catalyzed pyrolysis-reforming processes. *Fuel* 182, 871-878. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.05.102>
94. Shie, J.-L., Lin, J.-P., Chang, C.-Y., Shih, S.-M., Lee, D.-J., Wu, C.-H. (2004). Pyrolysis of oil sludge with additives of catalytic solid wastes. *J Anal Appl Pyrolysis* 71(2), 695-707. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2003.10.001>
95. Silva, D.C., Silva, A.A., Melo, C.F., Marques, R.C. (2017). Production of oil with potential energetic use by catalytic co-pyrolysis of oil sludge from offshore petroleum industry. *J. Anal Appl Pyrolysis* 124, 290-297. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.01.021>
96. Siva, M., Onenc, S., Uçar, S., Yanik, J. (2013). Influence of oily wastes on the pyrolysis of scrap tire. *Energy Convers Manag* 75, 474-481. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2013.06.055>
97. Song, Q., Zhao, H.Y., Jia, J.W., Zhang, F., Wang, Z.P., Lv, W., Yang, L., Zhang, W., Zhang, Y. Shu X. (2019). Characterization of the products obtained by pyrolysis of oil sludge with steel slag in a continuous pyrolysis-magnetic separation reactor. *Fuel* 255, 115711. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.115711>
98. Suelves, I., Lázaro, M.J., Diez, M.A., Moliner, R. (2002). Characterization of Chars Obtained from Co-pyrolysis of Coal and Petroleum Residues. *Energy & Fuels* 16(4), 878-886. <https://doi.org/10.1021/ef010264m>
99. Sun, B., Huo, J., Liu, H., Che, D., Guo, S. (2023). Elucidation of synergistic effects in straw/sludge co-pyrolysis through gaseous product monitoring and biochar analysis. *J Energy Inst* 106, 101151. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2022.11.011>
100. Sun, Y., Seetharaman, S., Zhang, Z. (2018). Integrating biomass pyrolysis with waste heat recovery from hot slags via extending the C-loops: Product yields and roles of slags. *Energy* 149, 792-803. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.02.119>
101. Suntivarakorn, R., Treedet, W., Singbua, P., Teeramaetawat, N. (2018). Fast pyrolysis from Napier grass for pyrolysis oil production by using circulating Fluidized Bed Reactor: Improvement of pyrolysis system and production cost. *Energy Reports* 4, 565-575. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2018.08.004>
102. Tripathi, M., Sahu, J.N., Ganesan, P. (2016). Effect of process parameters on production of biochar from biomass wastethrough pyrolysis: A review *Renew Sust Energ Rev* 55, 467-481. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.10.122>
103. Tang, Y., Alam, M.S., Konhauser, K.O., Alessi, D.S., Xu, S., Tian, W., Liu, Y. (2019). Influence of pyrolysis temperature on production of digested sludge biochar and its application for ammonium removal from municipal wastewater. *J Clean Prod* 209, 927-936. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.10.268>
104. Tao, Y., Li, C., Li, J., Yan, B.B., Chen, G.Y., Cheng, Z.J., Li, W.Q., Lin, F.W., Hou, L. (2020). Multi-step separation of different chemical groups from the heavy fraction in biomass fast pyrolysis oil. *Fuel Process Technol* 202, 106366. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2020.106366>
105. Teng, Q., Zhang, D., Yang, C. (2021). A review of the application of different treatment processes for oily sludge. *Environ Sci Pollut Res* 28(1), 121-132. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-11176-2>
106. Tian, Y., Li, J., Yan, X., Whitcombe, T., Thring, R. (2019). Co-pyrolysis of metal contaminated oily waste for oil recovery and heavy metal immobilization. *J Hazard Mater* 373, 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.03.061>
107. Wahab, M.A., Ates, F., Yildirim, E., Miskolczi, N. (2023). Investigation of thermal degradation kinetics and catalytic pyrolysis of industrial sludge produced from textile and leather industrial wastewater. *Biomass Convers Biorefinery* 13(12), 11187-11201. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-02183-5>
108. Wang, X., Wang, Q., Wang, S., Li, F., Guo, G. (2012). Effect of biostimulation on community level physiological profiles of microorganisms in field-scale biopiles composed of aged oil sludge. *Bioresour Technol* 111, 308-315. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.01.158>

109. Wang, C., Wang, W., Lin, L., Zhang, F., Zhang, R., Sun, J., Song, Z., Mao, Y., Zhao, X. (2020). A stepwise microwave synergistic pyrolysis approach to produce sludge-based biochars: Feasibility study simulated by laboratory experiments. *Fuel* 272, 117628. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117628>
110. Wang, X., Chi, Q., Liu, X., Wang, Y. (2019). Influence of pyrolysis temperature on characteristics and environmental risk of heavy metals in pyrolyzed biochar made from hydrothermally treated sewage sludge. *Chemosphere* 216, 698-706. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.189>
111. Wang, Z., Gong, Z., Wang, Z., Li, X., Chu, Z. (2021). Application and development of pyrolysis technology in petroleum oily sludge treatment. *Environ Eng Res* 26(1), 1-15. <https://doi.org/10.4491/eer.2019.460>
112. Wang, Z.Q., Guo, Q.J., Liu, X.M., Cao, C.Q. (2007). Low temperature pyrolysis characteristics of oil sludge under various heating conditions. *Energy Fuel* 21, 957-962. <https://doi.org/10.1021/ef060628g>
113. Wang, S. (2008). Application of Solid Ash Based Catalysts in Heterogeneous Catalysis. *Environ Sci Technol* 42(19), 7055-7063. <https://doi.org/10.1021/es801312m>
114. Wang, A.Y., Sun, K., Wu, L., Wu, P., Zeng, W., Tian, Z., Huang, Q.-X. (2020). Co-carbonization of biomass and oily sludge to prepare sulfamethoxazole super-adsorbent materials. *Sci Total Environ* 698, 134238. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134238>
115. Wang, J., Sun, C., Lin, B.-C., Huang, Q.-X., Ma, Z.-Y., Chi, Y., Yan, J.-H. (2018). Micro- and mesoporous-enriched carbon materials prepared from a mixture of petroleum-derived oily sludge and biomass. *Fuel Process Technol* 171, 140-147. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.11.013>
116. Wang, Y., Sun, T., Tong, L., Gao, Y., Zhang, H., Zhang, Y., Wang, Z., Zhu, S. (2023). Non-free Fe dominated PMS activation for enhancing electro-Fenton efficiency in neutral wastewater. *J Electroanal Chem* 928, 117062. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2022.117062>
117. Wang, Y., Dong, B., Fan, Y., Hu, Y., Zhai, X., Deng, C., Xu, Y., Shen, D., Dai, X. (2019). Nitrogen transformation during pyrolysis of oilfield sludge with high polymer content. *Chemosphere* 219, 383-389. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.171>
118. Wen, Y., Xie, Y., Jiang, C., Li, W., Hou, Y. (2021). Products distribution and interaction mechanism during co-pyrolysis of rice husk and oily sludge by experiments and reaction force field simulation. *Bioresour Technol* 329, 124822. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.124822>
119. Wu, Z., Yin, J., Wang, J. (2020). Study on the Role of Microwave Absorbent in Microwave Pyrolysis of Oily Sludge. *International Core Journal of Engineering* 6(12), 417-420. <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:244486312>
120. Xie, Q., Chen, Z., Zhou, Y., Pan, T., Duan, Y., Yu, S., Liang, X., Wu, Z., Ji, W., Nie, Y. (2023). Efficient Treatment of Oily Sludge via Fast Microwave-Assisted Pyrolysis, Followed by Thermal Plasma Vitrification. *Molecules* 28(10). <https://doi.org/10.3390/molecules28104036>
121. Xiao, Q., Chen, W., Tian, D., Shen, F., Hu, J., Long, L., Zeng, Y., Yang, G., Deng, S. (2019). Integrating the bottom ash residue from biomass power generation into anaerobic digestion to improve biogas. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123946>
122. Xie, S., Yu, G., Li, C., Li, J., Wang, G., Dai, S., Wang, Y. (2020). Treatment of high-ash industrial sludge for producing improved char with low heavy metal toxicity. *J Anal Appl Pyrolysis* 150, 104866. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2020.104866>
123. Xu, H., Xu, H., Hungwe, D., Yang, P., Yu, M., Cheng, S., Yoshikawa, K., Takahashi, F. (2024). Oil sludge addition enables prediction of biomass pyrolysis product profiles by synergistic behaviors between biomass components and oil sludge. *Appl Energy* 362, 123036. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2024.123036>
124. Xu, H., Cheng, S., Hungwe, D., Yoshikawa, K., Takahashi, F. (2022). Co-pyrolysis coupled with torrefaction enhances hydrocarbons production from rice straw and oil sludge: The effect

- of torrefaction on co-pyrolysis synergistic behaviors. *Appl Energy* 327, 120104. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2022.120104>
125. Yang, P., Zhou, P., Li, Y., Qu, C., Zhang, N. (2018). Recent development in pyrolytic catalysts of oil sludge. *Pet Sci Technol* 36(0), 520-524. <https://doi.org/10.1080/10916466.2018.1431661>
126. Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D.H., Zheng, C. (2007). Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel* 86(12-13), 1781-1788. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.013>
127. Yang, Z., Kumar, A., Apblett, A.W., Moneeb, A.M. (2017). Co-Pyrolysis of torrefied biomass and methane over molybdenum modified bimetallic HZSM-5 catalyst for hydrocarbons production. *Green Chem* 19(3), 757-768 <https://doi.org/10.1039/C6GC02497A>
128. Yang, Z., Wu, Y., Zhang, Z., Li, H., Li, X., Egorov, R.I., Strizhak, P. A., Gao, X. (2019). Recent advances in co-thermochemical conversions of biomass with fossil fuels focusing on the synergistic effects. *Renew. Sustain Energy Rev* 103, 384-398. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.12.047>
129. Yao, Z.T., Ji, X.S., Sarker, P.K., Tang, J.H., Ge, L.Q., Xia, M.S., Xi, Y.Q. (2015). A comprehensive review on the applications of coal fly ash. *Earth-Science Rev* 141, 105-121. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2014.11.016>
130. Yu, H., Lin, F., Guo, X., Yao, H., Zheng, F., Li, J., Zhang, M., Li, R., Yan, B., Chen, G. (2024). Co-pyrolysis of saw dust and oily sludge with waste-heat utilization of steel slag on rotary kiln simulated engineering practice. *Fuel* 364, 131012. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.131012>
131. Yu, Y., Yang, C., Li, J., Zhu, Y., Yan, Z., Zhang, H. (2020). Screening of inexpensive and efficient catalysts for microwave-assisted pyrolysis of ship oil sludge. *J Anal Appl Pyrolysis* 152, 104971. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2020.104971>
132. Yu, C., Dongxu, L., Hongyu, C., Suiyi, Z., Xianze, W., Jiakuan, Y., Xinfeng, X., Eskola, J., Dejun, G.B. (2022). Review of resource utilization of Fe-rich sludges: purification, upcycling, and application in wastewater treatment. *Environ Rev* 30(3), 460-484. <https://doi.org/10.1139/er-2021-0038>
133. Zhao, M., Wang, X., Liu, D., Li, Z., Guo, S., Zhu, W., Shi, N., Wen, F., Dong, J. (2020). Insight into essential channel effect of pore structures and hydrogen bonds on the solvent extraction of oily sludge. *J Hazard Mater* 389, 121826. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121826>
134. Zhao, K., Shu, Y., Li, F., Peng, G. (2023). Bimetallic catalysts as electrocatalytic cathode materials for the oxygen reduction reaction in microbial fuel cell: A review. *Green Energy Environ* 8(4), 1043-1070. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2022.10.007>
135. Zhao, S., Zhou, X., Wang, C., Jia, H. (2018). Dewatering and low-temperature pyrolysis of oily sludge in the presence of various agricultural biomasses. *Environ Technol* 39(21), 2715-2723. <https://doi.org/10.1080/09593330.2017.1365938>
136. Zhu, J., Yang, Y., Chen, Y., Yang, L., Wang, Y., Zhu, Y., Chen, H. (2018). Co-pyrolysis of textile dyeing sludge and four typical lignocellulosic biomasses: Thermal conversion characteristics, synergetic effects and reaction kinetics. *Int J Hydrogen Energy* 43(49), 22135-22147. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.10.058>
137. Zhu, S., Wang, Z., Lin, X., Sun, T., Qu, Z., Chen, Y., Su, T., Huo, Y. (2020). Effective recycling of Cu from electroplating wastewater effluent via the combined Fenton oxidation and hydrometallurgy route. *J Environ Manage* 271, 110963. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110963>
138. Zhu, J., Zhu, L., Guo, D., Chen, Y., Wang, X., Zhu, Y. (2020). Co-pyrolysis of petrochemical sludge and sawdust for syngas production by TG-MS and fixed bed reactor. *Int J Hydrogen Energy* 45(55), 30232-30243. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.08.092>
139. Zhu, X.F., Zhao, L., Fu, F.Y., Yang, Z.B., Li, F., Yuan, W.Y., Zhou, M.Y., Fang, W., Zhen, G.Y., Lu, X.Q., Zhang, X.D. (2019). Pyrolysis of pre-dried dewatered sewage sludge under different

heating rates: Characteristics and kinetics study. *Fuel* 255, 115591. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.05.174>

140. Zhou, X., Jia, H., Qu, C., Fan, D., Wang, C. (2017). Low-temperature co-pyrolysis behaviours and kinetics of oily sludge: effect of agricultural biomass. *Environ Technol* 38, 361-369. <https://doi.org/10.1080/09593330.2016.1194481>

Co-pyrolysis of oil sludge and additives: an analytical review

Yelaman Aibuldinov, Nurken Nurgaliyev, Mikhail Petrov, Gaziz Abdiyussupov, Madi Omirzak

Abstract: As a by-product of the oil industry, oil sludge has created a serious problem because it contains a large number of pollutants and therefore poses a significant threat to the ecological safety of the environment and human health. On the other hand, most of the oil sludge is crude oil, which has great value for processing. Therefore, the choice of the method for processing and recycling oil sludge is of paramount importance, and among the many existing methods, pyrolysis stands out for its reasonable distribution of products and lower emissions of pollutants. This review article presents the latest achievements in the field of co-pyrolysis of oil sludge with various types of raw materials/waste (agricultural biomass, wood and rubber waste, plastic, etc.) to obtain such valuable products as oil and gas, as well as a solid residue that can be used to obtain adsorbents, semi-coke, catalysts, agents for soil reclamation, etc. The main advantages of co-pyrolysis of oil sludge with additives and their effect on the efficiency of the co-pyrolysis process are described. An analysis was conducted of the influence of various additives (microalgae, rice husk, wood sawdust, fly ash, etc.) on the yield of co-pyrolysis products depending on various chemical and technological conditions of co-pyrolysis (temperature and time of the process, type of reactor, mass ratio of oil sludge/additive, etc.).

Keywords: oil sludge; additives; waste; pyrolysis; oil; gas; solid residue

Совместный пиролиз нефтешлама и добавок: аналитический обзор

Еламан Айбульдинов, Нуркен Нургалиев, Михаил Петров, Газиз Абдиюсупов, Мадии Омирзак

Аннотация. Являясь побочным продуктом нефтяной промышленности, нефтешлам создал серьезную проблему, так как содержит большое количество загрязняющих веществ и поэтому представляет существенную угрозу для экологической безопасности окружающей среды и здоровья человека. С другой стороны, большую часть нефтешлама составляет сырая нефть, которая имеет большую ценность для переработки. Поэтому выбор метода обработки и утилизации нефтешлама играет первостепенное значение и среди существующих многих методов пиролиза выделяется разумным распределением продукции и меньшим выбросом загрязняющих веществ. В этой обзорной статье представлены последние достижения в области совместного пиролиза нефтешлама с различными видами сырья/отходов (сельскохозяйственная биомасса, древесные и резиновые отходы, пластик и др.) с получением таких ценных продуктов, как нефть и газ, а также твердый остаток, который можно использовать при получении адсорбентов, полукокса, катализаторов, агентов для рекультивации почвы и др. Описаны основные достоинства совместного пиролиза нефтешлама с добавками и их влияние на эффективность процесса сопиролиза. Проведен анализ влияния различных добавок (микроводоросли, рисовая шелуха, древесные опилки,

летучая зола и др.) на выход продуктов совместного пиролиза в зависимости от различных химико-технологических условий проведения сопиролиза (температура и время процесса, тип реактора, массовое соотношение нефтешлам/добавка и др.).

Ключевые слова: нефтешлам; добавки; отходы; пиролиз; нефть; газ; твердый остаток.