

УДК 502/504

РЕКУЛЬТИВАЦИЯ НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫХ ЗЕМЕЛЬ***В. А. Королев¹, К. А. Ситар²*****REHABILITATION OF THE OIL POLLUTED TERRITORIES**

Korolev V. A., Sitar K. A.

The modern methods of clearing of territories from the petroleum and oil pollution are considered in paper, that is urgent for the countries of the participants of the Black Sea Economic Cooperation and for the decision of ecological problems of the oil polluted territories rehabilitation. The original results of researches on electrokinetic clearing of the oil polluted soils are given.

Введение

Проблема реабилитации грунтов и рекультивации территорий, загрязненных нефтью и нефтепродуктами, особо остро стоит во многих регионах России, включая Черноморский, а также в других странах ЧЭС. Это связано с большими потерями нефти в местах ее добычи, а также при транспортировке нефти и нефтепродуктов. По зарубежным данным, потери углеводородов по пути от нефтепромысла до бака автомобиля достигают 3% массы добытой нефти [1]; для России этот процент гораздо больше.

Для Черноморского региона актуальной экологической проблемой остается ликвидация последствий различных аварий, происходящих на суше и море в результате потерь нефти на магистральных нефтепроводах и при транспортировке морским путем. Значительному загрязнению подвергаются грунты в местах переработки нефти и ее хранения. Постоянно нуждаются в рекультивации нефтезагрязненные (замазученные) грунты территории портов стран Черноморского региона.

В настоящее время существует достаточно много методов по очистке нефтезагрязненных грунтов, однако на практике применяют-

ся только некоторые из них. Все они делятся на две группы: 1) методы очистки с выемкой загрязненного грунта и его последующей переработкой, включая специальные установки; 2) методы очистки непосредственно в массиве (in situ). Вторая группа методов — наиболее важная, но наименее разработанная. Во всем мире идет активная разработка новых способов очистки грунтов от нефтепродуктов in situ. При проведении рекультивационных работ часто применяют несколько методов, чтобы повысить эффективность очистки.

Классифицируя методы очистки грунтов от нефтяных загрязнений in situ, выделяют типы методов по природе оказываемого воздействия: физического, физико-химического, химического, биологического [2]. Далее внутри каждого типа по принципу воздействия на загрязнитель подразделяют методы локализации, методы деструкции и методы удаления загрязнителя из массива грунтов. Рассмотрению возможностей этих методов и посвящена настоящая статья.

1. Физические методы очистки

Физические методы основаны на применении физических полей разной природы: меха-

¹Королев Владимир Александрович, д-р геол.-минерал. наук, чл.-кор. РАЕН, профессор Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова.

²Ситар Ксения Александровна, магистрант геологического факультета Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова.

нического, гидродинамического, термического, магнитного, электрического и др.

Локализация загрязнителя. Механические методы локализации очага загрязнения относятся к первичным мероприятиям, проводимым непосредственно на месте (*in situ*) при крупных разливах нефти. Они представляют собой обвалование загрязненной территории путем создания *механических экранов*, предотвращающих увеличение площади загрязнения.

Деструкция загрязнителя. В эту группу входят термические методы, представленные *термической деструкцией* (включая сжигание) нефти или нефтепродуктов непосредственно на месте разлива. Этот метод относится к экстренным мерам ликвидации нефтяного разлива при существовании угрозы прорыва нефти в водные источники. В этом случае грунт после сжигания вывозится на свалки. Недостатком данного метода является неполное удаление углеводородов: в зависимости от типа загрязнителя таким путем удаляется от 1/2 до 2/3 разлива, остальное просачивается в почву. Кроме того, из-за недостаточно высокой температуры при сжигании в атмосферу попадают продукты возгонки и неполного окисления нефти.

Один из эффективных методов деструкции — *ультразвуковая обработка* нефтезагрязненного грунта. Исследования показывают, что при обработке ультразвуком повышается миграционная способность нефти и ее фракций в нефтеводонасыщенном грунте, увеличивается эффективность горения загрязненного грунта при его сжигании и т.п.

Удаление загрязнителя. В случае оперативной ликвидации последствий нефтяного разлива вслед за его механической локализацией проводят *механическое удаление* нефти в емкости насосами или вакуумными сборщиками (откачка). Для этих целей служат специализированные вакуумные сборщики. Их выпускает Арзамасский завод коммунального машиностроения на базе КРАЗ-260 с мощностью двигателя 220 кВт. Максимальное разрежение в такой цистерне емкостью 7 м³ составляет 0,095 МПа, а производительность вакуум-насоса — 12 м³/мин.

В случае ликвидации последствий нефтяного разлива с течением времени, когда основная масса нефти впиталась в почву, проводят механическое срезание заданного по глубине слоя загрязненного грунта бульдозера-

ми или другой техникой с последующим вывозом грунта в специальные места складирования или переработки. Необходимость дальнейшей утилизации большого объема нефтезагрязненных грунтов является существенным недостатком данного метода, хотя имеются примеры успешного вторичного использования нефтезагрязненных грунтов.

Гидродинамические методы применяются в основном на первых стадиях очистки нефтезагрязненных грунтов. С их помощью проводят откачку нефти или нефтепродуктов (бензина, керосина и др.) в виде линз или «пленок», плавающих на поверхности грунтовых вод. Эффективность откачки нефти и нефтепродуктов увеличивается при одновременной ультразвуковой обработке.

Кроме этого, используется термическая *десорбция* загрязнителя, паровакуумная экстракция и др. Термическая десорбция (крекинг) и паровакуумная экстракция нефти и нефтепродуктов применяются при наличии соответствующего оборудования и небольших объемах загрязненного грунта. Первая позволяет получать полезные продукты, вплоть до мазутных фракций [3]. Так, метод низкотемпературного каталитического крекинга для переработки любого типа углеводородосодержащих отходов (грунтов и шламов) используют в своей установке ГосНИИсинтезбелок и АО «Петронафт». Производительность установки — 5–10 м³/ч с содержанием углеводородов 7–100% массы при допуске обводненности.

В последнее время среди физических методов очистки грунтов от всевозможных загрязнителей широкое распространение получил *электрокинетический* метод очистки. Этот метод первоначально разрабатывался для массивов грунтов, загрязненных тяжелыми металлами и радиоактивными элементами [2, 4]. Впервые его применение к нефтезагрязненным грунтам осуществил в 1995 г. В. А. Королев [2]. Относительно широко данный метод стали использовать в рассматриваемой области только в последние несколько лет. Ярким примером успешно проведенной очистки грунтов от нефтепродуктов может служить Вондербергский проект [4]. В результате утечки из подземного хранилища около 9 000 л нефтепродуктов просочилось в почву. В течение 13 месяцев проводилась электро(био)химическая очистка данного массива; было удалено 7 800 л нефтепродуктов. В

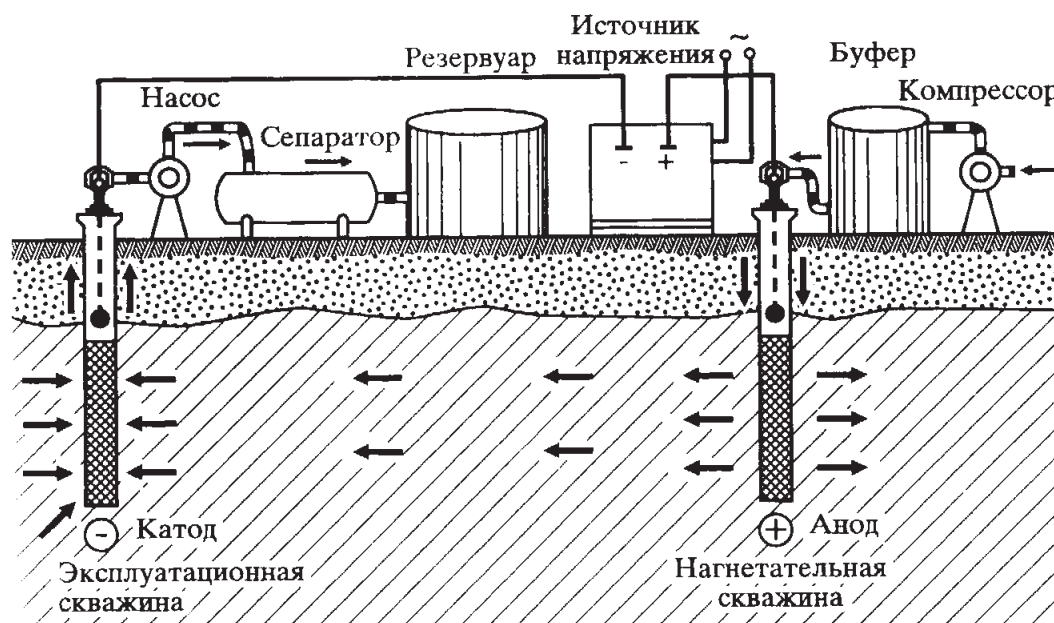


Рис. 1. Схема проточного варианта электрохимической очистки массива нефтезагрязненных грунтов [2]

течение последующих 19 месяцев оставшаяся часть была удалена из почвы за счет биодegradации.

Электрокинетический метод основан на использовании электрохимических и электрокинетических процессов, происходящих в грунте под действием наложения поля постоянного электрического тока. Суть метода состоит в том, что в поле постоянного электрического тока в водонасыщенных нефтезагрязненных глинистых грунтах возникает ряд электрокинетических процессов. В результате загрязняющее вещество (капли нефти или нефтепродуктов) передвигается за счет вязкого трения к одному из полюсов вместе с электроосмотическим фильтратом (рис. 1) или частично разрушается под действием тока и процессов электролиза.

Промышленный вариант схемы электрохимической очистки загрязненных грунтов в массивах напоминает схему, обычно применяемую для электроосмотического осушения или водопонижения. Функцию электродов здесь, как и при электроосмотическом осушении, выполняют металлические фильтры скважин. Загрязняющие вещества откачиваются насосом вместе с электроосмотическим фильтратом, а сконцентрированные вблизи затрубного пространства нефтяные токсиканты удаляются путем обури-

вания затрубного пространства при проходке скважины большего диаметра после завершения очистки массива. Оборудование скважин в массиве, расположенных по кольцевой схеме или квадратной сетке, позволяет очистить массивы значительных объемов. Удельные затраты на промышленную электрохимическую очистку массивов не превышают таковых для обычного электроосмотического осушения.

Проводимые нами исследования направлены на изучение факторов, влияющих на эффективность метода электрохимического удаления нефтяных загрязнителей и на выяснение механизма их удаления. В частности, при изучении возможности применения данного метода к нефтезагрязненным грунтам, были поставлены эксперименты на водонефтенасыщенных каолинистых глинах, а также на четвертичных покровных суглинках [2]. Все исследования проводились на модельных образцах нарушенного строения, которые предварительно замешивались на водном растворе электролита (раствор NaCl), а затем насыщались нефтью до определенной концентрации.

Электрохимические эксперименты проводились в электроосмотической ячейке открытого и проточного типов. В ходе испытаний сила тока поддерживалась на уровне 8 мА. Так как в процессе электрохимической обработки происходит осушение образца, сопро-

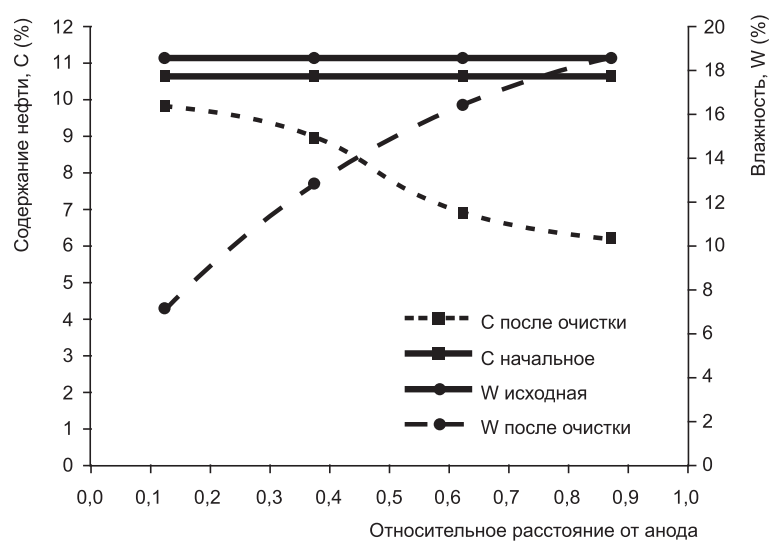


Рис. 2. Изменение содержания нефти (C) и влажности (W) по длине образца после проведения электрокинетической очистки

возрастающее падением напряжения и силы тока, эксперименты проводились в режиме сохранения постоянного уровня силы тока за счет постепенного повышения напряженности. В результате напряженность электрического поля в процессе электрохимической обработки увеличивалась от 1,8 до 20 В/см.

Параметры двойного электрического слоя (ДЭС) (ζ -потенциал, приведенная толщина диффузного слоя, поверхностная плотность зарядов и др.) определяют интенсивность электроосмотической миграции нефти в водонефтенасыщенных грунтах: чем больше эти величины, тем интенсивнее происходит миграция нефти [5]. Поэтому на начальной стадии исследований были изучены параметры ДЭС нефтезагрязненных грунтов. В частности, установлены зависимости величины электрокинетического переноса ($P_{\text{эо}}$) и электрокинетического потенциала (ζ) от соотношения трех фаз в грунте: твердой, воды и нефти. Уменьшение значений электрокинетического потенциала и электроосмотического переноса происходит с уменьшением влажности грунта и увеличением доли нефти в фазовом составе грунта. В ходе эксперимента было установлено, что максимальные значения ζ -потенциала и $P_{\text{эо}}$ характерны для грунта с влажностью на уровне влажности свободного набухания и соотношением вода–нефть 2:1.

Исследования показали, что при проведении электрокинетической очистки нефтеза-

грязненного глинистого грунта в результате электроосмоса происходит общее уменьшение влажности и перераспределение оставшейся части влаги в образце: влажность грунта (W) увеличивается от анода к катоду (рис. 2). Изменяется также величина pH среды: в анодной зоне величина pH снижается до 1–3, а в катодной повышается до 12. Средняя часть очищаемого грунта остается практически в нейтральной области pH. Это происходит вследствие электролиза порового раствора электролита, протекающего в водонефтенасыщенном грунте [6].

Концентрация нефти (C) в грунте после проведения электрокинетической очистки в целом уменьшается, а оставшаяся часть перераспределяется вдоль оси образца (см. рис. 2). Наибольшая очистка достигается в катодной зоне. Уменьшению концентрации нефти способствует повышение температуры в образце при прохождении тока в ходе эксперимента, что приводит к испарению и удалению из образца легких фракций нефти. Кроме того, в катодной зоне нефть вытесняется электроосмотическим фильтратом,двигающимся от анода к катоду, и углеводороды частично растворяются в образующейся щелочной среде этой зоны.

Авторами проведен ряд исследований, направленных на изучение факторов, влияющих на эффективность электрокинетической очистки. Так, было изучено влияние соотно-

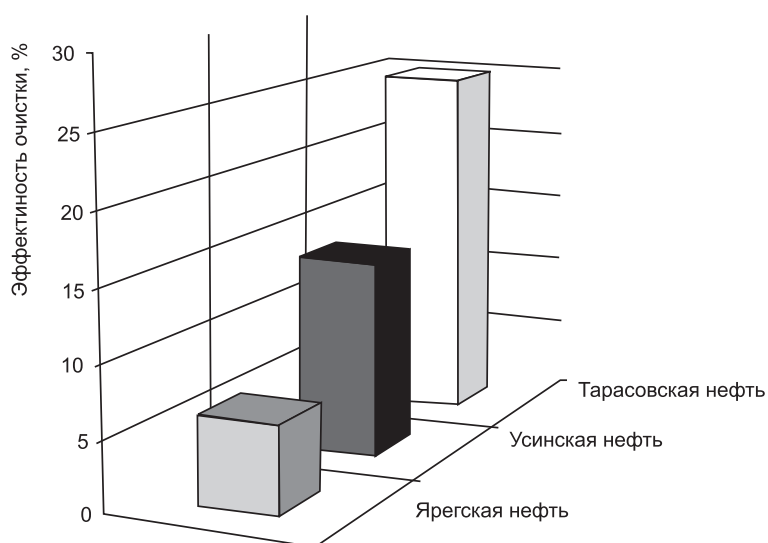


Рис. 3. Эффективность электрокинетической очистки глинистого грунта при его загрязнении разной нефтью

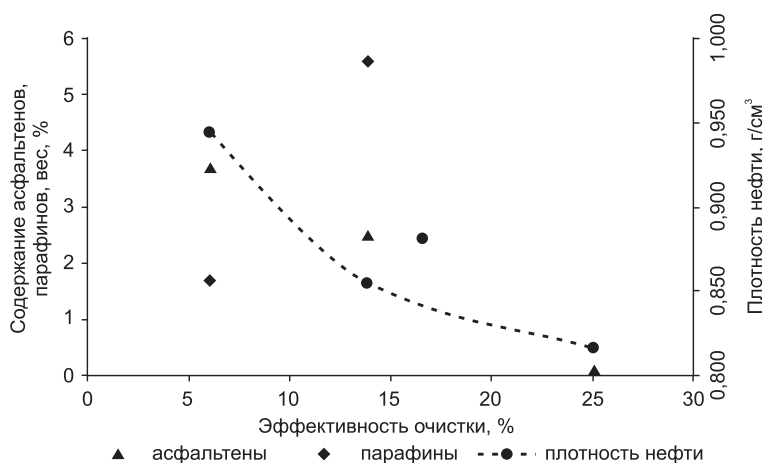


Рис. 4. Влияние плотности и группового состава нефти на эффективность электрокинетической очистки

шения «вода–нефть» в грунте на эффективность очистки. После ряда экспериментов, в ходе которых данное соотношение изменялось от 1:0,4 до 1:1 соответственно, было выявлено, что максимальный эффект достигается при соотношении 1:0,7.

При изучении влияния состава удаляемой нефти на эффективность метода были проведены исследования на трех различных нефтях: 1) легкой, малосернистой, малосмолистой, парафиновой нефти Тарасовского месторождения; 2) средней, сернистой, малосмолистой, парафиновой нефти Усинского месторождения и 3) тяжелой, высокосернистой, высокосмолистой, парафиновой нефти Ярег-

ского месторождения. Результаты показали, что максимальный эффект достигается при очистке глинистого грунта от легкой нефти, а минимальный — от тяжелой (рис. 3). Было установлено, что увеличение содержания асфальтенов и смол в групповом составе нефти, как и увеличение плотности нефти, приводит к уменьшению эффективности очистки. Парафины же не вызывают такой закономерности (рис. 4).

Исследование влияния литологического состава очищаемого грунта на эффективность очистки показало, что максимальный эффект достигается при 30–40-процентном содержании песчаной фракции в грунте (рис. 5). При

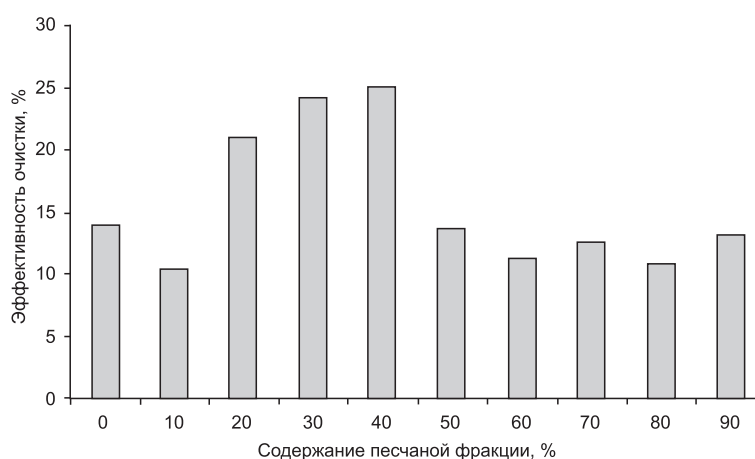


Рис. 5. Влияние литологического состава нефтезагрязненного грунта на эффективность его электрокинетической очистки

увеличении песчаной фракции от 50 до 90% эффективность метода уменьшается почти в 2 раза. Количество удаляемых электрокинетическим способом углеводородов (нефти) составляло от 10 до 50% от исходного нефте содержания во всем образце, в зависимости от структурных и минералогических особенностей очищаемого грунта.

Кроме того данным способом возможна очистка от нефти не только глинистых грунтов, но и почв. Эксперименты, проведенные нами на черноземной и торфяной почвах, подтвердили возможность их очистки данным методом.

2. Физико-химические методы очистки

Эти методы основаны на использовании различных физико-химических процессов и явлений в нефтезагрязненных грунтах — сорбции, ионном обмене, диффузии и т.п. [2].

Локализация загрязнений. Сорбционные экраны могут создаваться из природных материалов (глин) или искусственных сорбентов на территориях строительства предполагаемых потенциальных источников загрязнения грунтов нефтью и нефтепродуктами (НПЗ, нефте- и продуктопровода, АЗС, полигона хранения нефтезагрязненных отходов и др.). В некоторых случаях, стараются использовать природные экранирующие горизонты грунтов, выбирая место под строительство на этих участках.

Для поглощения нефтепродуктов и снижения опасности пожара при разливе легко воспламеняющихся нефтепродуктов поврежденные территории заливают (засыпают) сорбентами. В качестве сорбентов используются торф, органический сапропель, молодые бурые угли, сорбенты из коры, опилок, жмыха, смолы и т.п. Разрабатывают и биосорбенты. Все они подвергаются гидрофобизации. Достоинством метода являются повсеместное распространение природных сорбентов и возможность последующего извлечения из них собранных нефтепродуктов [2]. Нефтяные сорбенты широко используются при ликвидации разлива нефти на поверхности горных пород и почв. При этом наиболее эффективна комбинация сорбентов с одновременной промывкой замазученных грунтов.

Удаление загрязнений. Метод экстрагирования (выщелачивания) загрязнителя обычно применяется при локальной очистке небольшого количества нефтезагрязненных грунтов.

Сорбционная детоксикация используется путем применения механически разбрасываемых сорбентов на загрязненную поверхность и перемешивания с загрязненным грунтом фрезами, дисковыми и роторными рыхлителями. Затем поверхностный слой снимается (скреперами, землеройными машинами) и транспортируется в емкости с водой, где происходит сепарация: продукты грунта опускаются на дно, а сорбент, насыщенный углеводородами всплывает. Сорбент собирается с помощью специальных устройств и использует-

ся в дальнейшем в качестве топлива или регенерируется при помощи отжимного устройства и повторно используется.

3. Химические методы очистки

Химические методы очистки основаны на использовании различных химических реакций в нефтезагрязненных грунтах [2].

Локализация загрязнений. Локализация нефтяных загрязнений с помощью искусственных защитных экранов осуществляется с помощью методов химического инъекционного закрепления грунтов, разработанных в области технической мелиорации пород. При этом в зависимости от типа загрязненных грунтов применяются методы создания цементных, силикатных, смоляных, битумных и прочих защитных экранов.

Сущность метода *химического капсулирования* заключается в химико-механическом преобразовании загрязненного грунта (шлама) при его взаимодействии с химическим реагентом в порошкообразный нейтральный для внешней среды материал, каждая частица которого покрыта гидрофобной водонепроницаемой оболочкой (например, карбонатной). Со временем вследствие продолжающейся карбонизации поверхности капсулы прочность оболочки возрастает, а содержащиеся в капсуле углеводороды не могут загрязнять окружающую среду благодаря высокой прочности и герметичности капсулы. В настоящее время метод химического капсулирования промышленных загрязнений наиболее распространен в странах ЕС и в США.

В зависимости от объемов загрязненного сгущенного материала и условий на объекте рекультивации могут использоваться различные технологические схемы. При большом объеме загрязнений (обычно более 10 000 м³) и недоступности обработки их на месте скопления смешение материала с реагентом производится на специальной технологической площадке площадью 500–800 м². Для защиты химического процесса от атмосферных осадков над площадкой сооружается легкое переносное укрытие. Загрязненный материал размещается на площадке слоем 0,25–0,35 м и покрывается реагентом из расчета затрат 55–80% реагента от массы нефтепродуктов или солей, содержащихся в обрабатываемом материале.

4. Биологические методы очистки

Биологические методы в настоящее время очень широко применяются при очистке нефтезагрязненных грунтов [2]. Это связано с безопасностью, с минимальным нарушением физического и химического состава очищаемых грунтов, а также с возможностью применения данных методов при низких концентрациях загрязнителя, когда большинство других методов не применимо.

Локализация загрязнения. Методы *микробиопоглощения* основаны на способности различных организмов поглощать нефть и нефтепродукты из загрязненных грунтов, накапливая их в своих тканях и тем самым очищая почвы.

Деструкция загрязнения. Методы *микробиодеструкции* загрязнителя основаны на использовании нефтеразлагающих (нефтеоокисляющих) бактерий, которые присутствуют в данной почве (почвенная микрофлора). Эти методы могут быть использованы там, где естественный микробиоценоз сохранил жизнеспособность и достаточное видовое разнообразие. Для применения этих методов идеальны нейтральные почвы.

В зависимости от способа активизации данных микроорганизмов (штаммов микроорганизмов) используются разные методы: механическая активизация (рыхление, частичная вспашка, распашка загрязненных земель, смешивание загрязненной почвы с незагрязненной); продувка воздухом (улучшение условий аэрации почвы); внесение минеральных удобрений и других питательных подкормок; внесение культур (высев нефтестойких трав — клевера ползучего, щавеля, осоки); применение микробиологических препаратов (эффективно работают в условиях достаточного увлажнения и помимо активизации местного микробиоценоза; штаммы, которые входят в состав препаратов, сами по себе способны разлагать нефть и нефтепродукты). Для данных методов существуют ограничения по глубине обработки, температуре почвы, при этом процесс очистки занимает 2–3 сезона.

При отсутствии естественной микрофлоры применяются методы внесения культур микроорганизмов. Для этого разрабатываются специальные биопрепараты на основе штаммов различных культур микроорганизмов. Число их и диапазон действия все более и более увеличиваются. Однако основным недо-

статком метода остается значительная длительность процесса.

Заключение

Сравнительная экономическая оценка различных методов (в ценах на 1999 г.) очистки и обезвреживания отходов, загрязненных нефтью и нефтепродуктами, показывает, что затраты на их переработку составляют следующие величины (в % к средней величине затрат на сжигание): сжигание — 100 % (без учета утилизации тепла); экстракция растворителями — 35–100%; замена почвы или грунта — 10–60%; промывка грунта — 10–35%; термическая десорбция — 5–20%; биоремедиация — 4–15% [3]. В то же время проведенные исследования позволяют заключить следующее.

1. Ни один из существующих способов очистки грунтов от углеводородных загрязнений не является универсальным и обеспечивающим полную очистку грунта *in situ*.

2. Максимального эффекта очистки можно добиться лишь применением комплекса физических, физико-химических, химических и биологических методов.

3. Комплекс рациональных методов очистки должен обосновываться и выбираться в зависимости от типа углеводородного загрязнения данной территории.

4. Среди отдельных методов очистки грунтов от углеводородных загрязнений непосредственно в массиве наиболее эффективны электрокинетические методы. Их сочетание с другими методами (откачки, ультразвуковой обработки, биоремедиации и др.) позволяет полностью очистить загрязненный массив.

Литература

1. Гольдберг В. М. и др. Техногенное загрязнение природных вод углеводородами и его экологические последствия. М.: Наука, 2001. 125 с.
2. Королев В. А. Очистка грунтов от загрязнений. М.: МАИК Наука / Интерпериодика, 2001. 365 с.
3. Арнс В. Ж. и др. Очистка окружающей среды от углеводородных загрязнений. М.: Интербук, 1999. 372 с.
4. Lageman R., Pool W. Thirteen years electroreclamation in the Netherlands // EREM 2001, 3rd Symp. and Status Report on Electrokinetic Remediation (Karlsruhe, April 18–20, 2001) / Herausgeber: C. Czurda, H. Hotzl etc. Schr. Angew. Geol. Karlsruhe, 2001. P. 1 (1.1–1.17).
5. Королев В. А. Электрохимическая очистка загрязненных грунтов // Геоэкология (Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология). 2003. № 3. С. 226–236.
6. Acar Y. B., Alshawabkeh A. N. Principles of electrokinetic remediation // Environmental Science and Technology. 1993. Vol. 27. P. 2638–2647.

Статья поступила 1 июня 2004 г.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

© Королев В. А., Ситар К. А., 2004