

ОТМЫВ НЕФТЕШЛАМА

композициями ПАВ с последующей биодеструкцией нефти В ОТРАБОТАННОМ РАСТВОРЕ

В Институте химии нефти СО РАН разработан комплексный метод рекультивации нефтешламов с применением моющих композиций на основе поверхностно-активных веществ. После отмыва нефтешлама для ремедиации отработанного нефтезагрязненного раствора применяли коммерческий биопрепарат «Дестройл», содержащий углеводородо-кисляющую микрофлору. Уровень нефтезагрязнения в смывном растворе за 20 суток понизился на 90 %. После биодеструкции отработанную смывную воду с раствором композиции можно применять вторично для отмыва новых порций шлама либо для других хозяйственных нужд.

Введение

Для окружающей среды на сегодняшний день все большую важность с экологической и экономической точки зрения приобретают процессы рециркуляции природных ресурсов. Известно, что в нефтяных амбарах различных нефтедобывающих и нефтеперерабатывающих предприятий только по Российской Федерации накоплены сотни миллионов тонн токсичных нефтешламов. В связи с отсутствием современных эффективных промышленных технологий утилизации нефтешламов в зонах их складирования уже возникла реальная угроза токсичного экологического загрязнения почв, грунтовых вод, подземных вод, рек и морей. Поэтому проблема ликвидации нефтешламовых отходов актуальна практически в каждом нефтедобывающем регионе России [1]. Формирование нефтешламов происходит за счет нефти, солевых отложений и осадков, состоящих из твердой фазы с тяжелыми фракциями нефти, хемосорбированными на частицах песка и глины, смешанными с пластовой водой [2]. Состав механической и органической составляющих нефтешлама варьирует в широких пределах – механическая часть может быть представлена песком,

Д.А. Филатов*,
кандидат биологических наук, научный сотрудник Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (ИХН СО РАН)

Л.И. Сваровская,
кандидат биологических наук, старший научный сотрудник Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (ИХН СО РАН)



почвой, глиной и их смесью в различных соотношениях, органическая составляющая представлена нефтью, буровым раствором, асфальтосмолопарафинистыми отложениями (АСПО). Состав и свойства нефтешлама постоянно меняются при хранении в открытой среде, с течением времени отходы «стареют» вследствие испарения легких фракций, окисления и осмоления нефти, образования коллоидно-мицеллярных конгломератов, дополнительного загрязнения механическими примесями [3].

В мировой практике для очистки нефтешламов применяются технологии, основанные на экстрагировании растворителями, электрохимическом отделении органической части, сжигании в специальных печах, использовании нефтешламов в качестве добавок к топливу и материалам в дорожном строительстве. Широко распространены методы, основанные на естественной биодegradации органических загрязнителей углеводородо-

* Адрес для корреспонденции: Filatov@ipc.tsc.ru



Л.К. Алтунина,
доктор технических наук, профессор, заведующая лабораторией коллоидной химии нефти Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (ИХН СО РАН)

кисляющей микрофлорой [4]. Каждая из этих известных технологий имеет свои преимущества и недостатки. Тем не менее, уже сейчас реально из нефтешламов получают много полезных продуктов, в частности, товарную нефть, топливо для котельных установок, некоторые строительные материалы. Общим недостатком всех известных технологий утилизации и переработки нефтешламов является их низкая производительность, высокие материальные, энергетические и финансовые затраты на их реализацию [5].

Результаты научных разработок в области охраны окружающей среды от загрязнений нефтью свидетельствуют о том, что экологически приемлемой альтернативой физико-химическому методу становится биологический способ очистки загрязненных грунтов и воды.

Институтом химии нефти СО РАН предложен комплексный метод рекультивации нефтешламов с применением моющих композиций на основе поверхностно-активных веществ (ПАВ) и биопрепаратов, содержащих углеводородокисляющую микрофлору, для ремедиации отработанного нефтешламового раствора.

Характерным свойством ПАВ является их адсорбция на поверхности раздела фаз. При концентрации мицеллообразования выше критической ПАВ снижают межфазное натяжение на границе жидкость – твердое тело, жидкость – жидкость и жидкость – газ, что облегчает десорбцию нефтяных загрязнений с твердых поверхностей и переход их в раствор. При механическом воздействии частицы загрязнений сольбилизируются мицеллами ПАВ, что препятствует укрупнению частиц и оседанию их на поверхности. В результате частицы загрязнения во взвешенном состоянии стабилизируются в растворе и удаляются вместе с ним. На качество процесса очистки поверхности оказывают боль-

шое влияние ряд факторов, таких как природа загрязнения, температура процесса, время воздействия, концентрация и т.д. ПАВ со временем подвергаются полному биологическому разложению до углекислого газа и воды [6].

Однако следует отметить, что в каждом конкретном случае при выборе варианта обезвреживания и очистки нефтяных шламов для предприятий необходим дифференцированный подход с учетом как экологических, так и экономических показателей.

Целью данной работы была оценка эффективности композиции при отмыве нефтешлама и последующей биодеструкции остаточного нефтешламового загрязнения в смывной жидкости.

Материалы и методы исследования

Объектом испытания моющих свойств композиций служил нефтешлам Советского месторождения Томской области. Для отмыва нефтешлама с концентрацией исходного загрязнения нефтью 70 г/кг использовали композицию в соотношении 1:1. В состав композиций входят нетоксичные биоразлагаемые ПАВ и буферная система для поддержания оптимальной щелочности. Компоненты буферной системы входят в цикл азота и фосфора, являясь минеральным питанием для углеводородокисляющей микрофлоры. Отмыв проводили композициями № 1 и № 2. В состав композиции № 1 помимо прочих компонентов входит бура ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}$), в составе композиции № 2 бура отсутствует.

Для отмыва нефтешлама навески по 0.5 кг помещали в емкости и заливали раствором композиций в соотношении 1:1, тщательно перемешивали и отстаивали в течение 12 час. В результате отстаивания содержимое емкости разделялось на три слоя: верхний слой – отмытая нефть, средний слой – водный раствор композиции, загрязненный водорастворимой фракцией нефти и нижний слой – отмытый нефтешлам. Концентрацию нефтяного загрязнения в исходном шламе и после отмыва определяли гравиметрическим методом. Для этого нефтешлам высушивали при 50 °С до постоянного веса. Экстракцию нефтепродуктов из навески сухого шлама проводили хлороформом в аппарате Соклета. Хлороформ удаляли на роторном испарителе, нефтепродукты взвешивали и рассчитывали их процентное содержание. После биодеградации в жидкой среде остаточную нефть экстрагировали хлороформом в делительной воронке.

Повторность измерений в экспериментах трехкратная при постановке трех независимых серий опытов. Представленные результаты отражают усредненные величины.

Динамику численности микроорганизмов в процессе ремедиации отработанного раствора определяли методом посева на плотную агаризованную среду – мясопептонный агар [7]. Каталазную активность определяли газометрическим методом, дегидрогеназную – фотоколориметрическим методом [8].

Изменение структурно-группового состава полученных хлороформных экстрактов исследовали методом ИК-спектроскопии на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 5700 по набору спектральных коэффициентов:

$C_1 = D_{1610}/D_{720}$ – коэффициент ароматичности, отношение содержания алкилбензолов к содержанию нормальных алканов;

$C_2 = D_{750}/D_{720}$ – коэффициент относительной интенсивности поглощения полициклических аренов и нормальных алканов;

$A_1 = D_{825}/D_{750}$ – коэффициент относительного содержания три- и полиаренов;

$A_2 = D_{875}/D_{720}$ – коэффициент относительного содержания триаренов и алканов;

$A_3 = D_{825}/D_{875}$ – коэффициент относительной интенсивности поглощения три- и биаренов;

(D_{1710}/D_{1610}) и (D_{1170}/D_{1380}) – коэффициенты окисленности – определяются отношением интенсивности образования продуктов окисления углеводов $C=O$ и связей $C=C$ ароматических структур, а также определяется отношением $C=O$ и связей CH_3 .

Коэффициент разветвленности $CH_3/CH_2 = D_{1380}/D_{720}$ определяется интенсивностью поглощения метильных и метиленовых структур.

Углеводородный состав нефти, загрязняющей отработанный водный раствор при

отмыве нефтешлама и после ремедиации с применением «Дестройла», исследовали методом газожидкостной хроматографии.

Для хроматографического анализа алифатических углеводородов экстракт нефти подвергали дополнительной очистке гексаном на колонке, заполненной окисью алюминия. Анализ проводили на хроматографе марки 3700 с пламенно-ионизационным детектором, капиллярной колонкой $25 \text{ м} \times 0,2 \text{ мм}$ с неподвижной фазой SE 54 и программированием температуры от 50 до $290 \text{ }^\circ\text{C}$, газ-носитель гелий. Индивидуальные углеводороды идентифицировали, учитывая известные порядки элюирования и величины индексов удерживания. Глубина биодеструкции УВ оценивалась по величине коэффициента биодegradации ($K_{\text{биод.}}$), который равен отношению величины суммы пиков изоалканов (пристан+фитан) к сумме n-алканов ($C_{17} + C_{18}$) [9].

Результаты и их обсуждение

После отмыва нефтешлама раствором композиций ПАВ в соотношении 1:1 концентрация нефтезагрязнения понизилась от 7 до 2,1 (композиция № 1) и 2,2 % (композиция № 2). ПАВ (неонол), составляющее основу моющих композиций, обладает способностью к полному биоразложению, конечными продуктами которого являются вода и оксид углерода. Водный раствор композиции, кроме ПАВ, содержит фосфатно-боратную буферную систему, поддерживающую значение pH 8,7–9,5. Соединения азота и фосфора, как компоненты композиции, играют роль минерального питательного субстрата для углеводородоокисляющей мик-



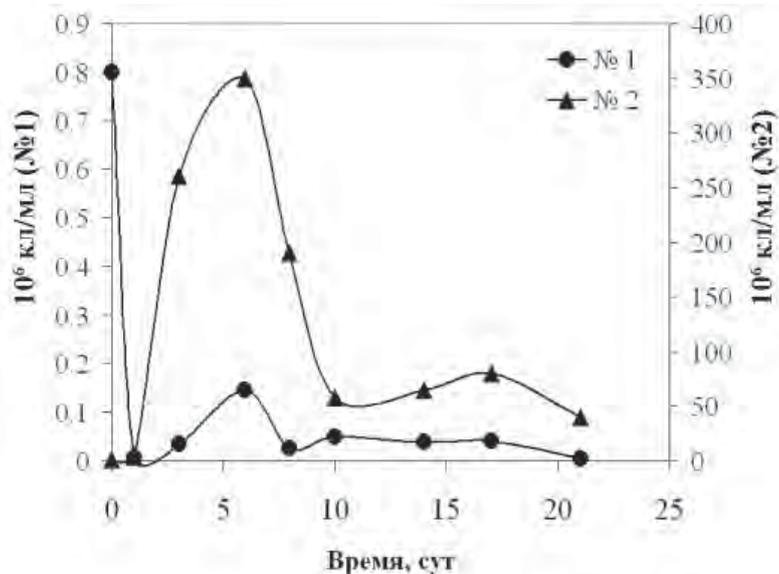


Рис. 1. Динамика численности микроорганизмов-деструкторов в смывной воде после отмыва нефтешлама растворами композиций с добавлением биопрепарата «Дестройл».

рофлоры. Следовательно, отработанный нефтезагрязненный и разбавленный раствор композиции после отмыва нефтешлама представляет собой питательную среду для развития аборигенной или интродуцированной микрофлоры.

Ремедиацию нефтезагрязненной смывной жидкости проводили с добавлением биопрепарата «Дестройл» в концентрации 1.0 г/дм³. «Дестройл» представляет собой высушенные культуры углеводородокисляющих микроорганизмов, которые быстро восстанавливают жизнеспособность в жидкой среде. Их численность в 1 грамме препарата – не менее $0,8 \times 10^9$ клеток. В процессе термостатирования отработанного раствора композиции

№ 1, в состав которой входит бура, наблюдается ингибирование численности углеводородокисляющей микрофлоры от 0,8 до $0,004 \times 10^6$ кл/мл (рис. 1).

В отработанном растворе композиции № 2 (без буры) максимальная численность микроорганизмов составила $0,35 \times 10^9$ кл/мл, что на 3 порядка превышает исходную численность (рис. 1).

Динамике роста микроорганизмов соответствует их ферментативная активность. В отработанном растворе композиции № 1 (с бурой), активность каталазы в 3,0–3,7 раза меньше, чем в варианте, где для отмыва нефтешлама применялась композиция № 2 (без буры). Такая же закономерность прослеживается при изучении дегидрогеназной активности микроорганизмов-деструкторов (рис. 2).

ИК-спектрометрический анализ остаточного нефтезагрязнения после отмыва и биодеструкции показал значительные отличия в области окисленных битумов ($3350-3604 \text{ см}^{-1}$), нафтоароматических структур ($814-876 \text{ см}^{-1}$) и ароматических структур ($1168-1610 \text{ см}^{-1}$).

Рост коэффициентов C_1 и C_2 свидетельствует об уменьшении содержания нормальных алканов (D_{720}) в составе нефти, загрязняющей шлам. Увеличение коэффициента разветвленности углеводородов (CH_3/CH_2) в 3 раза в опытном варианте говорит о том, что в нефти содержится мало парафиновых структур нормального строения, которые разрушаются в первую очередь при наличии процесса биохимического окисления. Коэффициенты относительного содержания ароматических соединений (A_1 и A_2) увеличиваются в соответствии с изменением

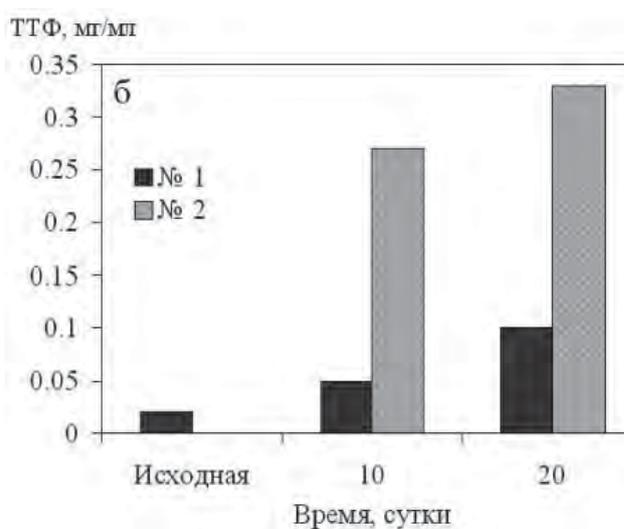
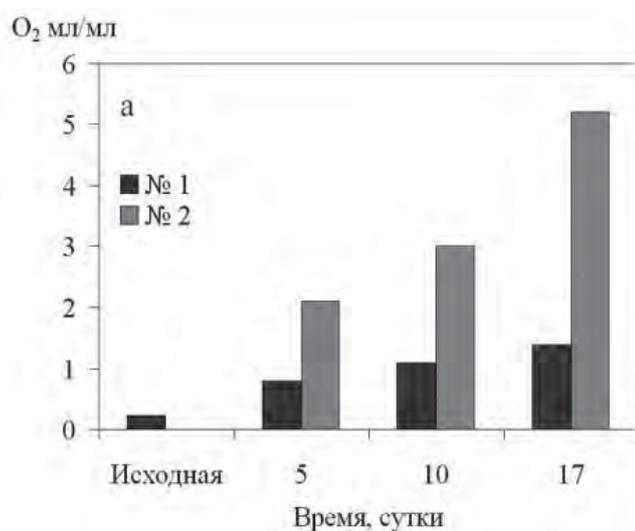


Рис. 2. Активность каталазы (а) и дегидрогеназы (б) в смывных растворах композиций.

Таблица 1

Спектральные коэффициенты исходного загрязнения нефтешлама и после отмыва композицией ПАВ с последующей биодеструкцией препаратом «Дестройл»

Спектральные коэффициенты	Исходное загрязнение	После отмыва композицией №1 и биодеструкции	После отмыва композицией №2 и биодеструкции
$C_1 = D_{1610}/D_{720}$	0,250	0,350	0,880
$C_2 = D_{750}/D_{720}$	0,358	0,391	0,660
$C_3 = D_{720}/D_{1380}$	0,892	0,722	0,465
$A_1 = D_{815}/D_{750}$	0,680	0,820	1,275
$A_2 = D_{875}/D_{720}$	0,464	0,471	0,880
$A_3 = D_{815}/D_{875}$	1,467	1,467	0,922
$CH_3/CH_2 = D_{1380}/D_{720}$	1,120	1,230	1,969
$C=O/C=C = D_{1710}/D_{1610}$	0,08	0,614	1,743
$C=O/CH_3 = (D_{1170}/D_{1380})$	0,05	0,12	0,37

содержания аренов и алканов. Коэффициент окисленности ($C=O/C-C$) увеличивается в 2,5 раза, он указывает на увеличение содержания альдегидов и кетонов. Коэффициент ($C=O/CH_3$) увеличивается в 3 раза, что свидетельствует об увеличении содержания сложных эфиров, т.е. промежуточных продуктов метаболизма при микробном окислении нефти (табл. 1).

После 20 сут термостатирования отработанных нефтезагрязненных растворов композициями № 1 и № 2 с добавлением биопрепарата «Дестройл», содержащих микроорганизмы-деструкторы, остаточную нефть извлекали хлороформом и анализировали методом газожидкостной хроматографии. В составе углеводородов нефти, экстрагированной из отработанного раствора композиции № 1, деструкция углеводородов незначительная и не превышает 3,5 % от исходного загрязнения, что объясняется ингибированием биохимических процессов жизнедеятельности микроорганизмов.

На рис. 3 (а) представлены пики нормальных углеводородов нефти ($nC_{13} - nC_{35}$), загрязняющей отработанную воду после отмыва нефтешлама композицией № 2.

Пики изоалканов пристана (Pr) и фитана (Ph) выполняют роль биомаркеров. Их значения учитывают при расчете степени биодеструкции углеводородов. На хроматограмме исходного нефтезагрязнения высота пиков изоалканов ниже nC_{17} и nC_{18} . Величина степени биодегradации, определяемая по формуле $(Pr+Ph)/(nC_{17}+nC_{18})$, для исходного загрязнения составляет 0,8. В про-

цессе биодегradации произошло параллельное окисление всех нормальных углеводородов, высота пиков Pr и Ph относительно увеличилась, величина степени биодеструкции составила 6,5 (рис. 3б). Общая биодеструкция составила более 90 %.

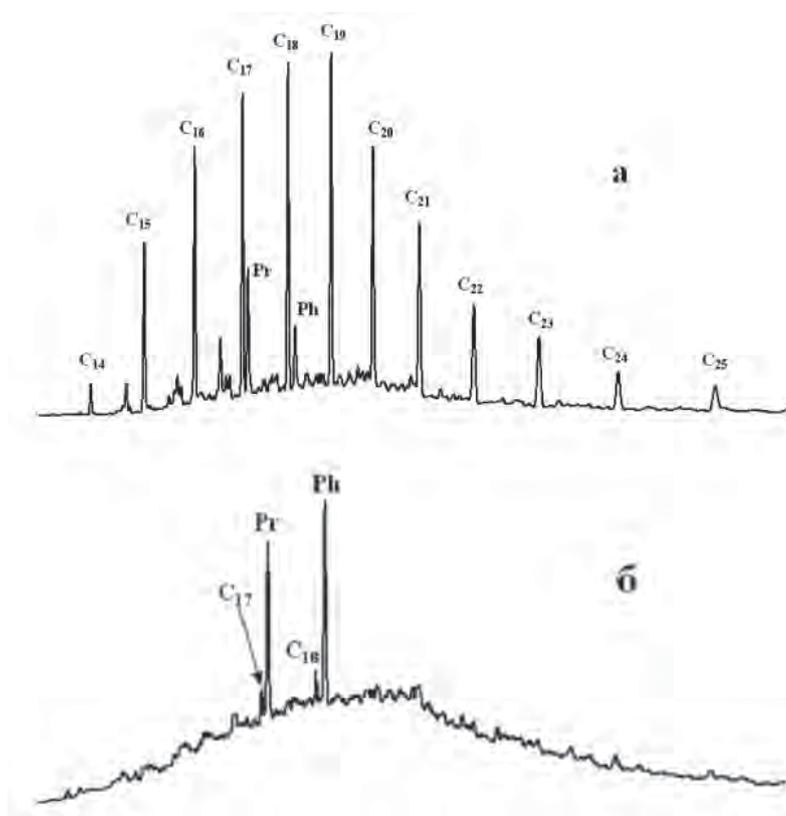


Рис. 3. Хроматограммы исходного нефтезагрязнения, экстрагированного из отработанного раствора композиции № 2 (а); после биодегradации с применением биопрепарата «Дестройл» (б).

Заклучение

Выбран оптимальный состав моющей композиции на основе ПАВ для отмыва нефтешлама, раствор которой служит питательным субстратом для углеводородокисляющей микрофлоры, участвующей в процессах деструкции нефтезагрязнений.

Апробированы схемы отмыва нефтешлама – однократный отмыв композициями в соотношении 1:1. Моющие свойства композиций № 1 (с бурой) и № 2 (без буры), проявленные при отмыве нефтешлама, почти одинаковы, концентрация нефтезагрязнения понижается от 7 до 2,1 и $2,2 \pm 0,05$ %, соответственно. Шлам после отмыва с концентрацией загрязнения около 2 % визуально чистый, не требует дополнительной очистки и может быть использован для хозяйственных нужд.

Бура, входящая в состав композиции № 1, резко угнетает численность микроорганизмов, и, как следствие, биodeградация углеводородов нефти в смывной жидкости не идет. Для композиции № 2 (без буры) отмечены интенсивные процессы биохимического окисления загрязняющих веществ в отработанном нефтезагрязненном растворе, утилизация насыщенных ациклических углеводородов нефти составила более 90 %. Очищенная вода может вновь использоваться для отмыва нефтешлама либо для закачки в пласт и других хозяйственных нужд.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного контракта № 322 с Администрацией Томской области на выполнение инновационных проектов по теме «Производство и испытания композиций для отмыва нефтешламов».

Ключевые слова:

нефтешламы, моющие композиции, микроорганизмы, смывной раствор, биodeградация

Литература

1. Хайдаров Ф.Р. Нефтешламы. Методы переработки и утилизации. Уфа: Монография, 2003. 74 с.
2. Ибатулин Р.Р. Исследование свойств нефтешламов и способы их утилизации / Р.Р. Ибатулин, И.И. Мутин, М.Н. Исхакова, К.Г. Сахабутдинов // Нефтяное хозяйство. 2006. № 11. С. 116-118.
3. Романцева С.В. О взаимосвязи углеродного состава нефтешламов с методами их утилизации / С.В. Романцева, А.П. Ликсутина // Вестник Тамбовского университета, Серия естественные и технические науки, 2003. № 1. С. 129-130.
4. Нагорнов С.А. Повышение эффективности утилизации нефтешламов // Химия и нефтегазовое машиностроение. 2002. № 1. С. 31-32.
5. Мингулов Ш.Г. Опыт природоохранной деятельности ООО «НГДУ Туймазанефть» в области биоразложения нефтешламов и улавливания легких фракций углеводородов / Ш.Г. Мингулов, Ф.Н. Минакаев // Нефтяное хозяйство. 2004. № 8. С. 40-41.
6. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества. Ленинград. Изд-во Химия, 1981. 303 с.
7. Звягинцев Д.Г. Методы почвенной микробиологии и биохимии. М.: МГУ, 1991. 304 с.
8. Инишева Л.И. Руководство по определению ферментативной активности почв и торфов / Л.И. Инишева, С.Н. Ивлева, Т.А. Щербакова. Томск: ТГУ, 2003. 122 с.
9. Другов Ю.С. Анализ загрязненной почвы и опасных отходов. Практическое руководство / Ю.С. Другов, А.А. Родин. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2007. 424 с.

D.A. Filatov, L.I. Svarovskaya, L.K. Altunina

OIL-SLIME WASH OFF BY SURFACE-ACTIVE SUBSTANCES WITH SUBSEQUENT OIL BIODEGRADATION IN SPENT SOLUTION

Oil-slime recultivation method based on detergent agents with surface-active substances was developed in Institute of petroleum chemistry (Siberian Branch of Russian Academy of Sciences). Oil-slime

having been washed off, commercial biologic «Destroyl» has been applied for spent solution remediation. In 20 days pollution of washing solution has been reduced by 90%. After biodegradation, spent solution can be

used again for slime washing or for other needs.

Key words: oil-slime, detergent composition, microorganisms, washing solution, biodegradation