

ЭФФЕКТИВНОСТЬ И ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРИМЕНЕНИЯ РАСТВОРОВ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ФАЗ МЕХАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ И НЕФТИ ИЗ НЕФТЕШЛАМОВ

© 2009 Е.М. Анчугова, М.Ю. Маркарова, Т.Н. Щемелинина
Институт биологии Коми НЦ УрО РАН

Проведено исследование эффективности отделения механических примесей из различающихся по физико-химическим характеристикам нефтешламов при использовании растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ) и исследована токсичность отработанных моющих растворов. Для разделения фаз исследовали растворы нескольких синтетических поверхностно-активных веществ, отличающихся техническими характеристиками и неопределенной степенью токсичности. Исследования показали, что растворы ПАВ могут быть эффективными для разделения фаз в составе нефтешламов и одновременно токсичными для биоты, могут быть менее эффективными, но оказывать стимулирующее действие на биоту. К их применению в технологическом процессе необходимо подходить взвешенно и с точки зрения обоснованности экологической стороны и экономической целесообразности.

Ключевые слова: поверхностно-активные вещества, нефтешламы, биота

Накопление нефтешламов происходит в результате работ по подготовке нефти, зачистке резервуаров, нефтесодержащих промывочных жидкостей при производстве буровых работ и ремонте скважин, рекультивации участков нефтеразливов [4]. Отличие нефтешламов от товарной нефти состоит в том, что в них высоко содержание механических примесей (песка, крупно- и мелкодисперсных глинистых частиц, сульфидов и продуктов горения) и связанной воды. В литературе описаны такие традиционные методы разделения фаз нефтешлама, как растворение водой или углеводородами, температурное и механическое воздействие, физико-химический способ разделения фаз, а также сочетание данных методов [1-3].

Одним из методов разделения фаз в составе нефтеотходов, предлагаемом в настоящее время все более широко, не только для подготовки нефти, но и для целей

рекультивации земель на техническом этапе, является применение ПАВ. Они могут быть достаточно перспективными и потому, что на стадии появления отходов при рекультивации земель их использование позволяет получать нефтешлам, более близкий по своим характеристикам к сырой нефти, чем образованный в результате механического сгребания загрязненного почвенного слоя.

Теоретическое обоснование применения поверхностно-активных веществ основано на двух гипотезах. И неионогенные, и анионные ПАВ формируют мицеллы [7, 8]. Первая гипотеза состоит в том, что мицеллы ПАВ способны отделить углеводороды, которые сорбированы на почвенной матрице [5]. Вторая – о том, что внутренние среды мицелл обеспечивают гидрофобную среду для растворения неполярных соединений [6]. Следовательно, оба эти процесса могут способствовать более эффективному разделению нефти и механической фракции в загрязненных нефтью субстратах. Экологическая сторона применения различных ПАВ, то есть токсичность отработанных растворов ПАВ, практически не освещается.

Анчугова Елена Михайловна, аспирант. E-mail: urosova@gmail.com

Маркарова Мария Юрьевна, кандидат биологических наук, научный сотрудник. E-mail: markarova@ib.komisc.ru

Щемелинина Татьяна Николаевна, кандидат биологических наук, научный сотрудник

Цель исследования – провести рекогносцировочное исследование эффективности пассивного отделения механических примесей из обработанного жидкого нефтешлама, а так же определить токсичность вторичных отходов, образуемых в технологическом процессе в виде отработанных растворов поверхностно-активных веществ.

Объекты и методы исследования. В опытах использовали нефтешламы, складированные в открытых накопителях

(блок-боксах) в Усинском районе Республики Коми. Шламы блок-бокса № 6 были образованы в результате проведения работ по технической рекультивации загрязненных нефтью участков в зоне Харьягинского месторождения, блок-бокса № 7 – при рекультивации участков Возейского и Верхневозейского нефтяных месторождений, накопителя цеха добычи нефти и газа № 2 (ЦДНГ-2) – нефтью Усинского месторождения. (табл. 1).

Таблица 1. Физико-химическая характеристика испытанных нефтешламов

Резервуар	Среднее содержание нефтяной фракции, %	Температура плавления, °С	Вязкость при 20 °С, мПа	Состав нефтяной фракции	Среднее содержание механических примесей, %
Блок-бокс №6	35 ÷ 75	40 ÷ 55	17,7	асфальто-парафиновая фракция	56 ± 20
Блок-бокс №7	50 ÷ 75	35 ÷ 45	6 ÷ 12	парафиновая фракция	39 ± 14
ЦДНГ-2	данных нет	20 ÷ 35	данных нет	легкие парафины	37 ± 13

В ходе эксперимента были испытаны растворы следующих ПАВ:

1. Неионогенный ПАВ: рекомендован для очистки нефтезагрязненных субстратов. Не токсичен, состав веществ не разглашается.

2. ПАВ серии «МС»: рекомендованы для технических целей в качестве моющего средства, в том числе и для нефтяной промышленности. Сведений о составе и токсичности также нет.

3. Средства моющие серии «О-БИС»: предназначены для очистки резервуаров и грунтов от нефти. Данных о составе и токсичности нет.

В ходе эксперимента для разделения нефтяной и механической фаз в составе испытуемых шламов их усредненные пробы обрабатывали моющими растворами ионогенных ПАВ – МС-1 и МС-2 и неионогенного ПАВ при температурах от 30 до 100°С, ПАВ серии «О-БИС» при температурах 20÷50°С. Растворы были приготовлены в максимальных концентрациях. В качестве контроля испытывали варианты с дистиллированной водой при соответствующих температурах. Анализ содержания нефтепродуктов в пробах шламов проводили по ПНДФ 16.1.21-98. Флуориметрический

метод измерения массовой доли нефтепродуктов в почве основан на их экстракции из образца, и измерении интенсивности флуоресценции очищенного экстракта на приборе типа «Флюорат-02». Затем на основании полученных данных рассчитывали содержание механических примесей в пробах.

При определении токсичности отработанных растворов в экспериментах с растительным материалом использован овес посевной (*Avena sativa* L.). Семена овса проращивали в чашках Петри на фильтровальной бумаге по 50 семян на чашку, смачивая фильтровальную бумагу растворами отработанных ПАВ. В ходе эксперимента фиксировали, на какие сутки с момента закладки опыта произошло прорастание семян. Опыт проводился в условиях суточного освещения, комнатной влажности и температуры.

Результаты и обсуждение. Одной из задач проводимого опыта было определить, являются ли испытуемые ПАВ эффективными для пассивного разделения фаз нефти и мехпримесей из различающихся по вязкости нефтешламов. На графиках (рис. 1-3) показана эффективность отделения механической фракции.

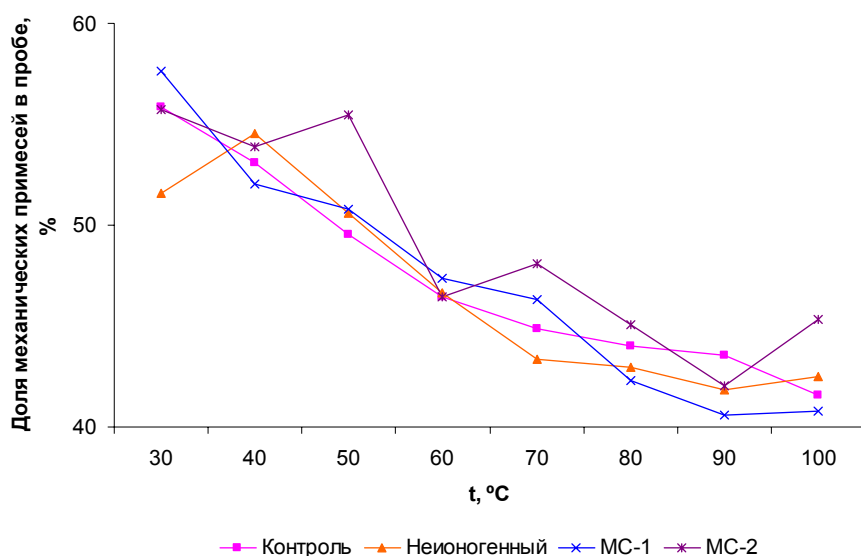


Рис. 1. Зависимость изменения содержания механических примесей в пробах нефтешлама Блок-блока № 6 от типа ПАВ при различных температурах рабочих растворов

Как и следовало ожидать, эффективность отделения мехпримесей из нефтешлама усиливалась по мере роста температуры моющего раствора (рис. 1). Поверхностно-активные вещества, испытанные на нефтешламе блок-блока № 6 показали высокий эффект отделения механической фракции при температуре около +90°C. Тот же эффект наблюдали при испытании этих ПАВ на шламах двух других амбаров, однако нагревание рабочих растворов до подобных температур достаточно затруднительно в промышленных условиях, к

тому же является опасным производственным фактором. Применение испытанных ПАВ на стадии рекультивации может быть относительно эффективным, но перед этим следует изучить их токсичность для биоты.

При оценке эффективности разделения фаз из нефтешламов блок-блока № 7 и амбара ЦДНГ-2 были использованы также ПАВ серии «О-БИС», которые показали высокий эффект отделения механической фракции при температуре моющего раствора +30°C (рис. 2, 3). Эта серия растворов оказалась более эффективной.

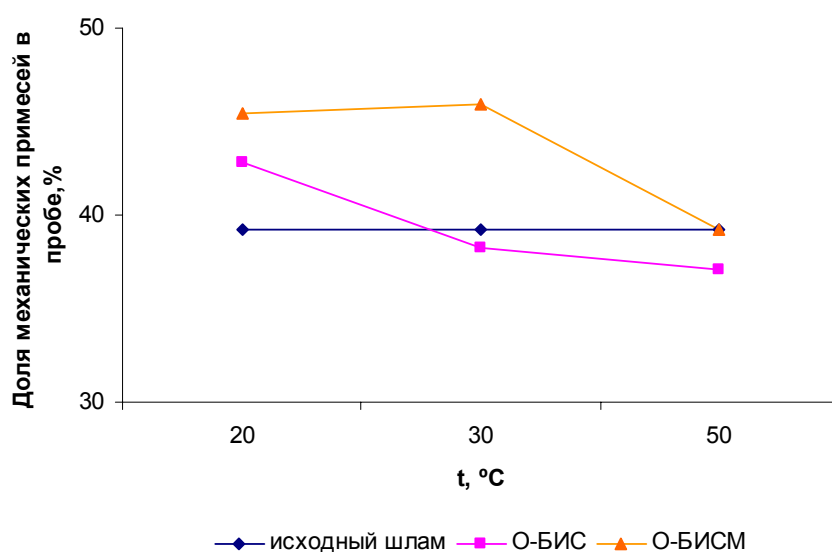


Рис. 2. Зависимость изменения содержания механических примесей в пробах нефтешлама Блок-блока № 7 от типа ПАВ при различных температурах рабочих растворов

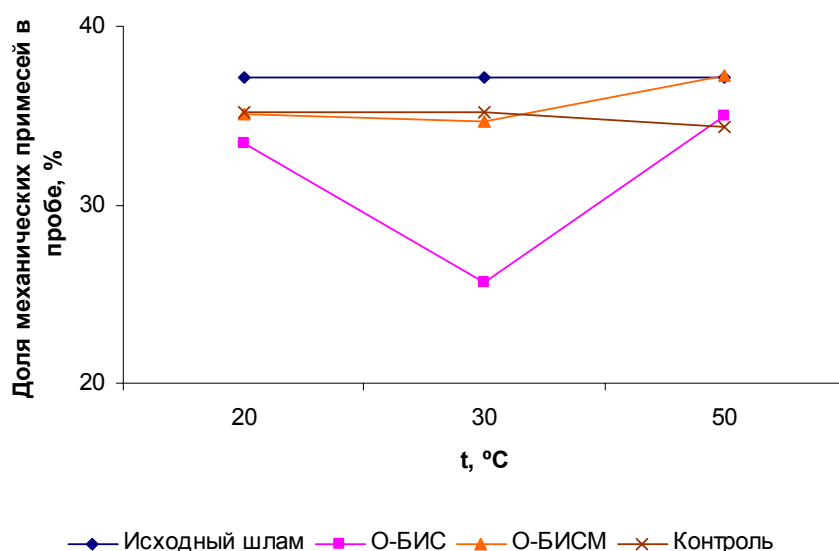


Рис. 3. Зависимость изменения содержания механических примесей в пробах нефтешлама ЦДНГ-2 от типа ПАВ при различных температурах рабочих растворов

Кроме эффективности вымывания механической фракции не менее важен и аспект экологической безопасности самих поверхностно-активных веществ и их отработанных на нефтешламах растворов. Отработанные растворы отличаются от рабочих тем, что в их составе появляется новый токсикогенный фактор – растворенные углеводороды, вымываемые из нефтешлама. Интенсивность загрязнения от-

работанных растворов углеводородами может зависеть как от воздействия самих поверхностно-активных веществ (вида ПАВ), так и от температуры моющих растворов. Была проведена примерная оценка токсичности отработанных при разных температурах моющих растворов по влиянию их прораствания семян овса. Результаты эксперимента приведены в таблицах 2 и 3.

Таблица 2. Всхожесть семян в зависимости от температуры раствора (в %)

Тип ПАВ	Температура моющего раствора, °C							
	30	40	50	60	70	80	90	100
контроль	38	58	50	56	58	36	32	42
неионогенный	28	34	4	56	28	26	56	54
МС-1	46	48	44	42	38	52	52	44
МС-2	46	48	52	44	28	36	42	20

Таблица 3. Влияние температуры раствора на скорость прораствания семян (в сутках)

Тип ПАВ	Температура моющего раствора, °C							
	30	40	50	60	70	80	90	100
контроль	8	3	3	3	3	4	8	3
неионогенный	8	3	3	3	3	3	3	3
МС-1	3	3	3	3	3	3	3	3
МС-2	3	3	3	3	3	3	3	4

Воздействие обработанных растворов на прорастание овса отличалось в разных вариантах. Воздействие контрольного раствора (без ПАВ, обработанного при разных температурах), характеризует степень токсического или стимулирующего воздействия компонентов нефти, входящей в состав шлама, когда в моющий раствор переходят фактически имеющиеся в нефтешламе водорастворимые углеводороды. Стимулирующий прорастание эффект наблюдали при обработке его обработанным контрольным раствором полученным при температурах $+40\div+70^{\circ}\text{C}$. При температуре $+30^{\circ}\text{C}$ такого эффекта не наблюдали. При температуре выше $+70^{\circ}\text{C}$ происходило угнетение прорастания овса, и здесь можно предположить, что в моющий раствор происходило выделение соединений, которые способны ингибировать прорастание семян (табл. 2, 3). Применение ПАВ, видимо, способствует некоторому преобразованию отдельных нефтяных компонентов в определенной степени, которые так же при разных температурах могут выделяться или не выделяться в раствор в виде водорастворимых компонентов, и оказывать либо стимулирующее, либо ингибирующее воздействие. При воздействии раствора МС-2 (табл. 2, 3), обработанного при температуре $+100^{\circ}\text{C}$, наблюдалось угнетающее воздействие на прорастание семян, что вызвало значительную задержку в развитии. Наименьшее токсическое воздействие оказали растворы, обработанные при температуре $+40\div+50^{\circ}\text{C}$.

При обработки испытанного нефтешлама растворами неионогенного ПАВ (табл. 2, 3) стимулирующее воздействие на прорастание семян оказывал раствор, обработанный при температуре $+90^{\circ}\text{C}$. Явное ингибирующее воздействие проявляется при проращивании семян на растворах низких температур ($+30\div+50^{\circ}\text{C}$). При более высокой температуре происходит, по видимому, образование в растворе соединений, стимулирующих развитие семян.

Семена, проращиваемые на растворах ПАВ ионогенного МС-1, лучше всего развивались практически без выпадения при использовании обработанного при температуре раствора $+80^{\circ}\text{C}$. Так же данный ПАВ оказывал позитивное действие на прорастание овса при температуре рабочего раствора $+30\div+40^{\circ}\text{C}$ и $+70\div+100^{\circ}\text{C}$.

По данному варианту в целом можно говорить о более очевидном, чем в остальных стимулирующем воздействии на рост трав. Это может быть связано и с действием самого ПАВ на травы, и со спецификой его действия на нефть. С учетом того, что из испытанных реагентов он так же и показал наилучшие значения по степени отделения мехпримесей можно говорить о нем, как наиболее предпочтительном из испытанных для применения.

В пробах, обработанных ПАВ ионогенным МС-2, наблюдалось угнетающее воздействие раствора при температуре $+100^{\circ}\text{C}$ на прорастание семян, что вызвало значительную задержку в развитии. Это может быть вызвано переходом в раствор высокотоксичных фракций нефти, например, бензиновой или керосиновой. При обработке растворами менее высоких температур нами были зафиксированы практически линейные зависимости прорастания семян в ходе эксперимента. Возможно, это связано с выделением стимулирующих водорастворимых соединений при повышении температуры (табл. 2, 3).

Из приведенных данных видно, что испытываемые ПАВ в целом не являются токсичными для овса и мало влияют на его всхожесть, при этом МС-1 оказывает стимулирующее воздействие на их развитие. Испытания, проведенные с ПАВ серии «О-БИС», показали, что рабочие концентрации растворов вызывают 100% гибель семян. Это подтверждают проведенные нами эксперименты, в которых концентрация ПАВ в растворе была снижена в десять раз. Однако именно эти ПАВ были наиболее эффективными для пассивного разделения фаз в составе нефтешламов.

Выводы:

1. Среди испытанных на нефтешламе блок-блока № 6 моющих растворов наиболее результативным оказался ПАВ ионогенный МС-1. В экологическом смысле этот же ПАВ более предпочтителен и может применяться как при проведении рекультивации земель на стадии технической рекультивации, так и при пассивном отделении нефти из шламов с невысокой степенью вязкости.

2. Из ПАВ, обработанных на нефтешламе амбаров № 7 и ЦДНГ-2 наиболее технологически эффективен раствор ПАВ О-БИС при температуре $+30^{\circ}\text{C}$, однако

ПАВ данной серии могут быть токсичными для растений.

3. В целом ПАВ, испытанные на различных по вязкости нефтешламах, не позволяют снизить содержание механических примесей до параметров ГОСТ, однако позволяют получать нефтешлам, который по своим характеристикам ближе к товарной нефти.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Современные Российские экологические технологии. Т.2: Технологии и оборудование для переработки и утилизации нефтесодержащих отходов и нефтешламов: справочник / Редкол.: О.А.Жаров. и др. – Ярославль, 2003. – 189 с.
2. Технология переработки нефтезагрязненных отходов и почвогрунтов, образующихся в результате производственной деятельности предприятий магистральных нефтепроводов / Ю.М. Гержберг, Н.Д. Цхадая, А.И. Колесов // Ухта, 2004. – С. 18-22.
3. Устинова, Н.Н. Утилизация резервуарных нефтешламов / Н.Н. Устинова, Л.Ф. Суржко, М.И. Янкевич // Новые технологии для очистки нефтезагрязненных вод, грунтов, переработки и утилизации нефтешламов: тезисы докладов международной конференции – М., 2001. – С.147-148.
4. Фердман, В.М. Комплексная технология утилизации промышленных нефтешламов: автореф. дис. ... канд. техн. наук 03.00.16: защищена 25.12.02 / УГНТУ. – Уфа, 2002. – 24 с.
5. Allen, C.R. Contrasting effects of a nonionic surfactant on the biotransformation of polycyclic aromatic hydrocarbons by soil bacteria / C.R. Allen, D.R. Boyd, and F. Hempenstall // Appl. Environ. Microbiol. – 1999. – 65, No. 3. – P. 1335-1339.
6. Grimberg, S.J. Quantifying the biodegradation of phenanthrene by *Pseudomonas stutzeri* P16 in the presence of a nonionic surfactant / S.J. Grimberg, W.T. Stringfellow, and M.D. Aitken // Appl. Environ. Microbiol. – 1996 – 62. – P. 2387-2392.
7. Roy, D. Modeling of anthracene removal from soil columns by surfactant / D. Roy, M. Liu, and G. Wang // J. Environ. Sci. Health Part A Environ. Sci. Eng. – 1994. – 29. – P. 197-213.
8. Stelmack, P.L. Bacterial adhesion to soil contaminants in the presence of surfactants / P.L. Stelmack, M.R. Gray, and M.A. Pickard // Appl. Environ. Microbiol. – 1999. – 65, No. 1. – P.163-168.

THE EFFICIENCY AND ECOLOGICAL ASPECTS OF SURFACTANT SOLUTIONS APPLICATION FOR THE PHASE SEPARATION OF MECHANICAL IMPURITIES AND OIL IN OIL SLUDGES

© 2009 E.M. Anchugova, M.Yu. Markarova, T.N. Schemelinina
Institute of Biology, Komi Scientific Centre, UB RAS

The research on the efficiency of mechanical impurity separation from oil sludges that varied in their physical and chemical characteristics using surfactant solutions is conducted. And the waste water toxicity is investigated. Several synthetic surfactant solutions were tested in phase separation of mechanical impurities and oil. These surfactants differed in their technical characteristics and uncertain toxicity degree. Surfactant solutions are shown to be either effective for phase separation in oil sludges but toxic for biota, or to be less effective but stimulate biota. It is necessary to approach to their application in technological process after careful consideration and from the point of view of the ecological reasonableness and economic practicability.

Key words: surfactants, oil sludges, biota

Elena Anchugova, Graduate Student. E-mail:
urosova@gmail.com

Mariya Markarova, Candidate of Biology, Research Fellow.
E-mail: markarova@ib.komisc.ru

Tatyana Schemelinina, Candidate of Biology, Research Fellow