

## ЗАПОБІГАННЯ РОЗПОВСЮДЖЕННЮ ТА ЛІКВІДАЦІЯ ВУГЛЕВОДНЕВИХ ЗАБРУДНЕНЬ

Л. Ю. Бодачівська –

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України, м. Київ

С целью предотвращения распространения и ликвидации последствий разливов нефти и/или нефтепродуктов с качественным восстановлением нарушенных территорий (почва, водоемы) разработаны новые технические способы и приемы локализации загрязнений, сбора жидких углеводородов механическими и сорбционными методами, промывки и аэрации земли поверхностно-активными системами природного назначения, биологического очищения и полной рекультивации земель с учетом природно-климатических условий, уровня и масштабов загрязнений.

The developed of new technological resources for removal pollution of the environment (water, soil), pouring of oil and of oil products. The developed of new methods of mechanical and of getter for collection of weak hydrocarbon, for rinse and airing of soil surface-active substance of natural origin.

У процесах буріння свердловин, видобутку, транспортування та зберігання нафти, конденсату, нафтопродуктів часто спостерігаються розливи як самої вуглеводневої сировини, так і гідрофобно-емульсійних технологічних рідин, які завдають величезної шкоди навколишньому природному середовищу.

Відсутність чи незначна кількість обігових коштів на природоохоронні заходи, морально й фізично застаріле обладнання, закритість інформації, особливо в місцях розташування військових частин, а головне – відсутність законодавчої бази для боротьби з цим суспільно небезпечним злом, загострили проблему до краю.

Позитивною і такою, що задовольняла нагальну потребу, стала поява Кодексу України «Про надра», яка для боротьби зі «старательством» законодавчо заборонила розробку техногенних родовищ. Водночас Кодексом до «техногенних покладів» були віднесені й вищенаведені скупчення нафтопродуктів, що загальмувало роботи з їх ліквідації.

З перебудовою, в 90-х роках масово розпочалися роботи із санації об'єктів з нафтохімічними забрудненнями, результати яких узагальнені в численних публікаціях на сторінках періодичних видань, монографій і збірників [1–4]. Фундаментальні дослідження спираються на вітчизняну експериментальну базу, підтверджують перспективність розробок у напрямку створення власної методичної й технологічної бази.

### 1. ПІДГОТОВЧІ РОБОТИ

Небезпека вуглеводневих сполук визначається перш за все їх агрегатним станом (рідкі, тверді, газоподібні) та ступенем зв'язування з контактуючими поверхнями (вільні незв'язані, розчинені чи емульговані у воді, сорбовані на поверхні порового

середовища тощо). За сукупністю ознак найбільший фактор екологічного ризику спричиняють незв'язані рідкі вуглеводні бо, по-перше, їх стан дозволяє легко мігрувати як самостійно, так і з потоком ґрунтових вод, по-друге, значна частина їх розчиняється чи емульгується у воді. Саме тому, спираючись на загальноприйняті підходи щодо оцінки екологічних ризиків [5–6], першочергово передбачається видалення вільних рідких нафтопродуктів. З метою мінімізації економічних ризиків через високі ціни на глибоку санацію і недостатню розробленість технологій, роботи із санації виконуються в кілька стадій.

У стаціонарних умовах, наприклад, на базах зберігання органічних речовин, коли накопичення витоків відбувається повільно, природа в той чи інший спосіб до певного рівня самочинно попереджає міграцію цих речовин. При аварійних розливах питомі навантаження забруднень не можуть стримуватися природними факторами. У зв'язку з цим, на стадії проектування й будівництва систем захисту, плями забруднень локалізують і попереджають їх поширення. У практичному плані для зменшення шкідливої дії розливів, збереження уцілілих земельних ділянок з ґрунтово-рослинним покривом і водної поверхні від подальшого розповсюдження забруднень, скорочення, зрештою, витрат на ліквідацію наслідків, проводять обваловку ділянок землі з найбільшою концентрацією органічних забруднень, створюючи бар'єри з ґрунту чи доступних будівельних матеріалів.

На водній поверхні озер, боліт, відкритих акваторій і річок обмеження плями забруднення, як правило, здійснюють надувними бонами із тканого чи нетканого гідрофобного матеріалу, наповнених сорбентом. Для занурення в товщу води на задану глибину (переважно до 1 м) їх цілеспрямовано

обважнюють [1]. Надувні бонові сорбенти можуть використовуватися як самостійно при невеликих розливах, так і сумісно з надувними бонами, розташовуючись із внутрішньої сторони, що полегшує подальший збір зв'язаних забруднень.

## 2. МЕХАНІЧНА ОЧИСТКА

Ліквідацію скупчень незв'язаних нафтопродуктів на початковому етапі проводять, використовуючи механічні методи та пристрої (порогові, відцентрові, шнекові, адгезійні).

Головною вимогою до технології вилучення основної маси розлитої вуглеводневої сировини чи нафтопродуктів, що втрачаються на НПЗ, нафтобазах і авіабазах, де вони найчастіше й утворюють скупчення забруднень на поверхні та трохи нижче рівня ґрунтових вод, є селективне вилучення, що, з одного боку, забезпечує достатню «сухість» для безпосереднього повернення нафтопродуктів у технологічну схему чи для переробки і прямого використання, а з другого – запобігає значному обсягу наступних робіт із зневоднення. Перш за все мова йде про механічне вилучення вуглеводнів за умов, що попереджають перемішування та збовтування вуглеводнів з водою.

Відома широка номенклатура технічних систем вітчизняного й зарубіжного виробництва для звільнення територій від рідких нафтопродуктів – гвинтові та заглибні насоси із пневмоприводами, пневмопідійомники, ежекторні й скимерні установки. Проте гвинтові (шнекові) чи занурювані насоси з пневмопроводом фірми «Gesko» (Німеччина) важко адаптуються до технічних і гідродинамічних умов використання й неминуче ведуть до утворення емульсій. Пневмовакуумні установки, як і гідроежекторний пристрій, вилучають водонафтопродуктову суміш також разом. Інтенсивне перемішування води та нафтопродуктів збільшує вміст розчинних нафтопродуктів у воді щонайменше на порядок порівняно з роздільним методом їх вилучення. Схема установки обладнання жорстка і виключає швидке підстроювання під положення рівня пластового флюїду, що змінюється.

Використання вакуумного скімера фірми «Натоойл» (Польща) є власне мобільним різновидом вакуумного підійомника, що не забезпечує фіксування водо-нафтопродуктового контакту на заданій глибині, у зв'язку з чим утворення й вилучення емульсії неминуче. Крім того, режим, у якому можлива експлуатація цього пристрою, – малорезультативний.

Серед агрегатів селективної дії в 90-х роках в Україні апробоване устаткування фірми VITOL-VITRO (США – Англія – Швейцарія), вузловим елементом якого є флотуючий елемент з кільцевим вкладишем із гідрофобної сітки. Високоєфективний

на поверхні водойми чи у високопроникному колекторі при значних приливах рідини, в умовах суглинистого розрізу він виявився малоефективним. Неприпустимість різкої зміни рівневого режиму і вкрай висока чутливість фільтраційної сітки до забруднень, що за технічними умовами вимагає вилучення агрегату через кожні дві доби зі свердловини для промивки, безумовно, ускладнює роботу. З другого боку, жорстке агрегування насосів не припускає розносу приймачів рідин на відстань, що виключає потрапляння в насоси водо-нафтової емульсії при значній потужності зони емульгування. Крім того, він не придатний для роботи при температурах нижче  $-(2-4)^{\circ}\text{C}$ , що вкрай важливо для роботи в умовах західносибірського регіону.

Перший досвід застосування вітчизняного вибухопожежобезпечного насосу ЦПЕВ – 0.5–40У набуто при облаштуванні автоматичними системами інженерного захисту території товарно-сировинної бази АТ “Укртатнафта” [5]. Окрім промислової установки для селективного відкачування вуглеводневих рідин ефективним виявився розроблений нами пристрій, що забезпечує високу продуктивність збирання нафтопродуктів у відносно тонкому шарі (10–50 мм). При цьому, завдяки конструкційним особливостям і відсутності прямого контакту насоса з вуглеводневою сумішшю, забезпечується стала неперервна робота, пожежобезпечність і ефективне розділення вуглеводневих сумішей і води без застосування ручної праці. Використання цього механічного пристрою дозволило протягом 5 діб зібрати з поверхні землі площею 15 га понад 18 % розлитої нафти товщиною 11–25 мм.

Поряд з цим, дослідно-промисловими роботами визначені динаміка накопичення нафтопродуктів і зміна їх припливів до свердловини, стійкі режими роботи насосного устаткування (безперервний, циклічний), режим роботи та конструктивні особливості системи автоматичного управління технологічним процесом відкачки нафтопродуктів і води.

## 3. СОРБЦІЙНА ОЧИСТКА

З метою обмеження розповсюдження й ефективного збору нафтопродуктів із поверхні водоймищ, ґрунтів, снігового покриву та інших різних поверхонь, рідку частину забруднень, що залишилася, видаляють сорбційним методом. Як сорбент використовують високооб'ємний розпушений графіт, що має унікальну здатність зв'язувати вуглеводні [7]. Завдяки своїй гідрофобності, у поєднанні з високою питомою поверхнею й низькою густиною, кожний грам розпушеного графіту зв'язує до 100 г нафти й мінеральних олів, 40–70 г світлих нафтопродуктів (бензин, гас, дизельне паливо), циклоалканів і ароматичних вуглеводнів, мінеральних і рослинних олій. При цьому він практич-

но не сорбує воду (водопоглинання складає близько 0,05 %) і може знаходитися на її поверхні необмежений час без утрати основних властивостей. Надзвичайно важливим є поглинання та стягування графітом гідрофобних речовин «на себе», що супроводжується зменшенням площі забруднень і забезпеченням умов життєдіяльності для флори та фауни водного середовища. Сорбент міцно утримує зв'язані продукти, завдяки чому запобігає загибелі водоплавних птахів і тварин, а також забрудненню берегової лінії.

На властивості сорбенту не впливає мінералізація води і хвилювання її поверхні. Він стійкий до лугів і кислот, не піддається термічному розкладанню до 460 °С. Унікальні властивості розпушеного графіту дозволяють, з одного боку, швидко та якісно зв'язати рідку частину екологічно небезпечних і агресивних забруднень, а з другого – забезпечити ефективну регенерацію сорбенту шляхом його відтискання у відцентровому полі і подальшої дистиляції вуглеводнів у вакуум-випарних установках. Безпосередньо на промислах при будівництві свердловин графіт і сорбовані ним вуглеводні можуть використовуватися як високоєфективні змашуючі добавки до бурових розчинів [8].

Зважаючи на великі транспортні витрати через надзвичайно великий об'єм (насипна вага складає 3–7 кг/м<sup>3</sup>) і часткову втрату сорбційної активності внаслідок ущільнення при перевезенні, розпушений графіт доцільно отримувати на місці його безпосереднього використання. Для цього розроблені прості в експлуатації малогабаритні установки по виробництву розпушеного графіту. Установка працює від джерела змінного струму з напругою 220 В і частотою 50 Гц. Потужність її залежить від продуктивності, але не перевищує 5 кВт на 100 м<sup>3</sup> розпушеного графіту на добу.

#### **4. ДЕСОРБЦІЯ ОРГАНІЧНИХ ЗАБРУДНЕНЬ ЕМУЛЬСІЯМИ І МІЦЕЛЯРНИМИ РОЗЧИНАМИ ПАР ПРИРОДНОГО ПОХОДЖЕННЯ**

При повільному й тривалому витокі нафти, нафтопродуктів, присадок до них і різних інгібіторів, як це відбувається, наприклад, при корозії ємностей на базах зберігання паливно-мастильних матеріалів або заправних станціях, відбувається поступове граничне насичення ними ґрунту. Вуглеводневі рідини опускаються вертикально вниз під впливом гравітаційних сил і розповсюджуються вшир під дією поверхневих і капілярних сил. Швидкість і напрям руху їх залежать як від властивостей самого ґрунту, так і від співвідношення нафтопродуктів, повітря й води в багатофазній рухомій системі. При рівних інших чинниках капілярне просочування відбувається переважно у вертикальному напрямі та у бік гідравлічного ухилу до межі шарів ґрунту – водоупору й рівня підстилаючих вод. З огляду на це, із ґрунтів, пересичених нафтопродуктами, як це має місце на базах зберігання паливно-мастильних матеріалів, практично чисті нафтопродукти збирають у траншеях, виритих поперек лінії припливу.

За накресленою схемою в аеропортах і механізованих військових частинах на кожній з таких ділянок насосами відкачували за весняно-осінній період у середньому по 1500 т/рік нафтопродуктів. Вилучене паливо було практично «сухим», тобто вміст води не перевищував 1 %, завдяки чому його спрямовували на переробку чи безпосередньо використовували за призначенням.

Незважаючи на порівняно високий ступінь гідродинамічного витіснення вільних нафтопродуктів з ґрунту при вмісті до 8–12 %, високорозвинута тверда поверхня повністю зв'язує й міцно утримує їх. Тому для збільшення рухливості та подальшого очищення ґрунту пропонується проводити зрошування забрудненої ділянки поверхнево-активною системою (емульсія, мікроемульсія, міцелярний розчин) на основі біологічно легко розщеплюваних ПАР природного походження. У результаті десорбції й колоїдного зв'язування вуглеводневі забруднення виносяться поверхнево-активною композицією до межі водоупору і стікають у свердловини або траншеї, вириті нижче рівня лінії припливу, а потім насосами відкачуються в діляльні ємності [8].

Систему “вода – емульсія – вуглеводні” після розшарування розділяють. Емульсію руйнують загальноприйнятим методом деемульсації з використанням відомих деемульгаторів, наприклад, розчину блоксополімеру етилену й пропілену в етанолі. Вуглеводні, що відділяються, об'єднують і спрямовують для переробки на нафтопереробні заводи або спалюють у вигляді добавок до котельного палива на місцевих ТЕЦ, а об'єднані водні розчини повторно використовують для зрошування наступних забруднених ділянок.

#### **5. РЕКУЛЬТИВАЦІЯ ЗАБРУДНЕНИХ ТЕРИТОРІЙ**

Рекультивация забруднених територій – це прискорення процесу самоочищення, при якому використовуються всі природні резерви екосистеми: кліматичні, ландшафтно-геохімічні та мікробіологічні [8, 11], тобто комплекс гірничотехнічних і біологічних, а також інженерних і меліоративних заходів, що мають на меті створення на очищених територіях оптимальних культурних ландшафтів із продуктивним ґрунтово-рослинним біогеоценотичним покривом. Складність даної проблеми сама диктує необхідність комплексного підходу до її розв'язання.

Практика показала, що на обширних відкритих територіях, при значних концентраціях вуглеводнів і супутніх забруднюючих речовин, використання відомого нетонучого сорбенту на основі полімеру, до складу якого входить сечовина, що у свою чергу є добривом [11], – невиправдане через порівняно низьку сорбційну ефективність модифікованого полімеру і повільний перебіг процесів деструкції вуглеводнів, що надзвичайно важливо для умов з нетривалим річним періодом позитивних температур.

Виходячи з цього, після завершення вищенаведеного основного комплексу робіт по зниженню вмісту нафтопродуктів пропонується апробоване в умовах Західно-Сибірського нафтогазовидобувного комплексу [8, 9, 10, 12] біологічне очищення поверхні води та ґрунту спеціально створеними штамми мікроорганізмів, що споживають вуглеводні, або шляхом біоремедіації, тобто стимуляції діяльності природних мікроорганізмів, здатних утилізувати даний забруднювач, внесенням добрив безпосередньо на ділянці природного середовища, що очищається, або розмноженням найефективніших мікроорганізмів із забрудненого ценозу в лабораторних умовах. Ефективність завершального етапу ліквідації розливів рідких вуглеводнів забезпечується завдяки наявності раніше створеного банку культур мікроорганізмів-біодеструкторів різних органічних речовин. З метою підвищення ефективності мікробіологічного очищення розроблений метод передбачає використання біопрепаратів у сорбованому вигляді. Як сорбенти використовують вітчизняні екологічно чисті природні мінерали, а також неткані матеріали на основі синтетичних і натуральних волокон.

Примітною особливістю цього етапу відновлення ґрунту є те, що мікробіологічна обробка ведеться ретельно підібраними біопрепаратами після зрощування емульсійними системами на основі природних поверхнево-активних речовин, які не тільки безпечні для навколишнього середовища, але самі є живильним середовищем для розвитку біоценозу. Завдяки вмісту значних регульованих кількостей азоту, фосфору, калію і легко засвоюваних сполук, ці ПАР сприяють аутооксидзації, відщеплюванню жирних кислот і легко переробляються мікроорганізмами. Крім того, вони тісно взаємодіють із білками й вуглеводами. Зокрема, глюкоза, сахароза, галактоза та продукти розкладання природних ПАР, розчиняючись у воді, яка міститься в ґрунті, чудово засвоюються рослинами та разом із білками є необхідними компонентами для створення клітинних мембран. Таким чином, завдяки діауксії, тобто використанню мікроорганізмами більш легких і доступних джерел вуглецю, азоту, фосфору, відбувається швидке та значне нарощування біомаси та збільшення концентрації мікробних клітин, "атакуючих" вуглеводневі забруднення, у тому числі тверді парафіни, церезини, смоли, асфальтени тощо, що істотно інтенсифікує й у декілька разів збільшує мікробіологічне очищення. Прискоренню процесу очищення сприяє постійне спостереження за зміною кислотності середовища, ймовірним розповсюдженням і енергетичним станом мікроорганізмів залежно від концентрації токсиканта, рН і температури середовища за допомогою розробленого в ІБОНХ НАН України "Вимірника енергетичного потенціалу мікроорганізмів".

Таким чином, сукупність наведених чинників сприяє швидкому видаленню вуглеводневих забруднень і відновленню ґрунтово-рослинного покриву. Підтвердженням цього є практичні результати, одержані при усуненні аварійних розливів вуглеводневої сировини й рекультивации ґрунту на Ямбурському й Уренгойському газоконденсатних родовищах. Тут удалося практично повністю очистити поверхню землі та водоймищ площею понад

355 га від шару забруднень завтовшки 5–25 мм. У відносно короткі терміни проведено обстеження територій бази паливно-мастильних матеріалів Новоуренгойського авіазагону й Уренгойської бази управління транспортування нафтопродуктів та інгібіторів, оконтурено забруднену частину, вивчено процеси капілярно-гравітаційного просочування ґрунтів різної проникності, намічено та здійснено низку першочергових заходів щодо видалення концентрованих забруднень нафтопродуктів на площі понад 150 га. Протягом 3 років зібрано й утилізовано понад 1600 т нафтопродуктів.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Макинтош Ричард. Загрязнения подземных вод – нарастающая проблема во всем мире, включая Россию // Нефтегаз. – 1995. – №2. – С. 21–32.
2. Мироненко В.А., Петров Н.С. Загрязнение подземных вод углеводородами // Геоэкология, инженерная геология, гидрогеология, геокриология. – М., 1995. – №1. – С. 3–27.
3. Огняник М.С., Митропольский О.Ю., Білоус А.М., Яковлев Е.О. Деякі проблеми забруднення підземних вод нафтопродуктами, пов'язані з екологічною безпекою України. – К.: Знання – «Геоеко-21», 1997. – 28 с.
4. Огняник М.С., Парамонова Н.К., Запольський І.М. Проблеми забруднення геологічного середовища нафтопродуктами у зв'язку з охороною підземних вод в Україні // Екологія довкілля та безпека життєдіяльності. – К., 2003. – №3. – С. 12–17.
5. Оценка природоохранной деятельности Кременчугского нефтеперерабатывающего завода на основе динамики восстановления качества природных вод и изменения экологического ущерба подземным водам / Н.В. Беседин, М.В. Бабаев, Я.С. Маркина, Н.К. Маркина // Людина і довкілля. Проблеми неоекології. – Харків, 2003. – Вип. 4. – С. 6–21.
6. Soil remediation research expects to provide new techniques soon // Hydrocarbon Processing. – 1997. – V.76. – №12. – P. 29.
7. Применение сорбента СТГ для очистки водной поверхности от разливов нефти, нефтепродуктов, жиров и различных водонерастворимых органических соединений / В.Г. Сидоренко, Б.М. Коваленко, В.Ф. Тульский, И.А. Мерециди // Нефтепромышленное дело. – 2002. – №12. – С. 32–34.
8. Поп Г.С., Кучеровский В.М., Бодачевская Л.Ю. Экологические проблемы разработки газоконденсатных месторождений Западной Сибири и пути их решения / НТЖ "Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе". – М., 2002. – №6. – С. 18–21.
9. Поп Г.С., Бодачевська Л.Ю., Кисельов В.П. Альтернативні екотехнології і матеріали та устаткування для їх одержання // Зб. наук. праць 3-го міжнар. енергоекологічного конгресу "Енергетика. Екологія. Людина". – К., 2003. – С. 208–212.
10. Бодачевська Л.Ю., Коробко Т.В. Моделирование очистки ґрунтів, забруднених вуглеводневими рідинами // Екологія довкілля та безпека життєдіяльності. – 2007. – №5. – С. 25–30.
11. Бондаренко И.Г., Бурмистрова Е.А. Рекультивация территорий после разливов нефтепродуктов. Новое в решении проблемы // Вода и экология. – 2002. – №3. – С. 48–49.
12. Кучеровский В.М., Нагибин А.Н., Семёнов В.И. Рекультивация земель Нового Уренгоя // Нефть, газ и бизнес. – 1998. – №4. – С. 29–34.