

11. *Реймерс Н. Ф.* Природопользование: словарь-справочник / Н. Ф. Реймерс. – М. : Мысль, 1990. – 637 с.
12. *Труды комплексной экспедиции* Саратовского университета по изучению Волгоградского и Саратовского водохранилищ / под ред. А. С. Константинова. – Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 1970. – Вып. 1. – 131 с.
13. *Чибилев А. А.* Ключевые ландшафтные территории: постановка проблемы и пути ее решения / А. А. Чибилев // Ландшафтоведение: теория, методы, региональные исследования, практика : мат-лы XI Междунар. ландшафтной конф. – М. : Географический факультет МГУ, 2006. – С. 626–628.

## СРЕДСТВА И МЕТОДЫ УДАЛЕНИЯ ИЗ ВОДЫ РАЗЛИЧНЫХ ИСТОЧНИКОВ УГЛЕВОДОРОДОВ

**О.А. Менкеев, аспирант**

*Астраханский государственный университет,  
тел.: (8512) 44-00-96-(129); e-mail: oleg\_menkееv@mail.ru*

Рецензент: Алыков Н.М.

Дан обзор средств и методов удаления из воды различных источников углеводородов. В статье рассмотрены основные факторы негативного воздействия углеводородов на окружающую среду. Также проведен сравнительный анализ качества исследованных средств и методов удаления углеводородов из воды.

A review of tools and methods for removing water from the various sources of hydrocarbons has been given. The article describes the main factors of negative impact of hydrocarbons on the environment. A comparative analysis of the quality of the studied means and methods of removing hydrocarbons from water has also been done.

*Ключевые слова:* источники углеводородов, сорбция, отходы буровых работ.  
*Key words:* hydrocarbon sources, sorption, drilling waste.

В последнее время общественность все большее внимание обращает на экологические проблемы Земли. И это закономерное явление, так как за последние 60–70 лет человечество сумело загрязнить Землю до такой степени, до которой смогло загрязнить ее за 6 тысячи лет существования цивилизаций. Губительному антропогенному влиянию подверглись воздушная, водная среды и почва. Но из всех этих загрязнений самую важную роль для жизни на Земле составляет водная среда. Конечно, водная система способна к самоочищению. Но за последние 60–70 лет водная среда была настолько загрязнена, что еще долго будет восстанавливаться. А так как все мы на большую часть состоим из воды, то решение очистки воды от загрязнения должно стоять на первом месте. Эта задача особенно актуальна из-за уменьшения ресурсов питьевой воды.

Под загрязнением водных ресурсов понимают любые изменения физических, химических и биологических свойств воды в водоемах в связи со сбрасыванием в них жидких, твердых и газообразных веществ, которые причиняют или могут создать неудобства, делая воду данных водоемов опасной для использования, нанося ущерб народному хозяйству, здоровью и безопасности населения.

Главным этапом по очистке воды от загрязнения должно быть удаление различных источников углеводородов. К ним можно отнести природные и попутные нефтяные газы, нефть и нефтепродукты. Наряду с ними, существу-

ет загрязнение неорганическими веществами. Но гораздо страшнее по своим последствиям загрязнение воды органическими веществами, нежели неорганическими, так как нефть и нефтепродукты обладают мутагенной и токсической способностью. Также для загрязнения воды углеводородами характерна непроницаемость воздуха в водную среду из-за образования на поверхности тонкой пленки нефти или нефтепродукта. При попадании на поверхность воды нефть растекается тонким слоем от нескольких сантиметров до мономолекулярной пленки. Поэтому одна тонна нефтепродуктов, разлитая на поверхности воды, способна сделать непригодной для жизни несколько квадратных километров водного пространства.

В связи с этим ученые всех стран разрабатывают новые эффективные средства и методы по удалению углеводородов с поверхности воды.

Тема нашей статьи посвящена обзору и краткой характеристике методов и средств удаления углеводородов из воды.

Методы очистки вод можно разделить на 2 большие группы: деструктивные и регенеративные.

В основе *деструктивных методов* лежат процессы разрушения загрязняющих веществ. Образующиеся продукты распада удаляются из воды в виде газов, осадков или остаются в воде, но уже в обезвреженном виде.

*Регенеративные методы* – это не только очистка сточных вод, но и утилизация ценных веществ, образующихся в отходах.

Методы очистки вод можно разделить на механические, химические, гидрохимические, электрохимические, физико-химические и биологические. Когда же они применяются вместе, то метод очистки и обезвреживания сточных вод называется комбинированным. Применение того или иного метода в каждом конкретном случае определяется характером загрязнения и степенью вредности примеси.

Сущность *механического метода* состоит в том, что из сточных вод путем отстаивания и фильтрации удаляются механические примеси. Грубодисперсные частицы в зависимости от размеров улавливаются решетками, ситами, песколовками, септиками, навозоуловителями различных конструкций, а поверхностные загрязнения – нефтеловушками, бензомаслоуловителями, отстойниками. Механическая очистка позволяет выделять из бытовых сточных вод до 60–75 % нерастворимых примесей, а из промышленных – до 95 %, многие из которых как ценные примеси, используются в производстве.

*Химический метод* заключается в том, что в сточные воды добавляют различные химические реагенты, которые вступают в реакцию с загрязнителями и осаждают их в виде нерастворимых осадков. Химической очисткой достигается уменьшение нерастворимых примесей до 95 % и растворимых – до 25 %.

Гидромеханические методы применяют для извлечения из сточных вод нерастворимых грубодисперсных примесей органических и неорганических веществ путем отстаивания, процеживания, фильтрования, центрифугирования. С этой целью используют различные конструктивные модификации сит, решеток, песколовков, отстойников, центрифуг и гидроциклонов.

*Электрохимические методы* очистки сточных вод от различных растворимых и диспергированных примесей включают анодное окисление и катодное восстановление, электрокоагуляцию, электродиализ. Процессы, лежащие в основе этих методов, протекают при пропускании через сточную воду электрического тока. Под действием электрического поля положительно заряженные ионы мигрируют к катоду, а заряженные отрицательно – к аноду. В

прикатодном пространстве происходят процессы восстановления, а в прианодном – процессы окисления.

*Физико-химические методы* очистки сточных вод многообразны. Это коагуляция, флотация, адсорбционная очистка, ионный обмен, экстракция, обратный осмос и ультрафильтрация. При физико-химическом методе обработки из сточных вод удаляются тонкодисперсные и растворенные неорганические примеси и разрушаются органические и плохо окисляемые вещества.

*Биохимические методы* очистки сточных вод. Применяются для очистки хозяйственно-бытовых и промышленных сточных вод от органических и некоторых неорганических (сероводорода, сульфидов, аммиака, нитратов и др.) веществ. Процесс очистки основан на способности микроорганизмов использовать эти вещества для питания, превращения их в воду, диоксид углерода, сульфат-фосфат-ион и др. и увеличивая свою биомассу [2, 6].

При взаимодействии нефти и воды наблюдаются слоистые физико-химические взаимодействия, протекающие с различной интенсивностью на разных стадиях формирования нефтяного загрязнения. Основные из них – растекание, испарение, диспергирование, эмульгирование, окисление, седиментация – протекают следующим образом. При испарении легких фракций происходит уменьшение объема нефти в пленке. Это снижает воспламеняемость и токсичность, но увеличивает вязкость и плотность пленки. Диспергирование нефти происходит из-за механического перемешивания пленки волнами. Эмульгирование – это процесс смешивания воды и нефти и образование смеси, характеризующееся высокой вязкостью и устойчивостью к распаду. Седиментация происходит вследствие увеличения плотности нефти при ее испарении, а также в результате адсорбирования нефти минеральными частицами, содержащимися в воде.

Зная о возможных состояниях системы – вода плюс нефть и ее продукты, можно рассматривать методы их разделения.

При эмульсионном состоянии выделение нефти и ее продуктов из воды наиболее доступно тремя методами: сепарация, фильтрование и гравитационная стратификация.

Реализуется метод сепарации на центрифугах, которые характеризуются возможностью обработки лишь небольших объемов воды и большими энергозатратами, что не позволяет его использовать при очистке дождевых вод.

Второй метод реализовывается на фильтрах. Однако если рассмотреть их по принципу действия, то видно, что любой фильтрующий материал будет задерживать частицы, соизмеримые с диаметром ячеек на самом фильтре. Если речь идет о задержании нефти и ее продуктов на фильтрах, то необходимо рассматривать частицы в пределах нескольких десятков микрометров. Но не следует забывать, что кроме нефтепродуктов сквозь фильтры проходят грубодиспергированные примеси с размерами, измеряемыми миллиметрами, что в конечном итоге способно забить фильтры гораздо быстрее их эксплуатационного срока. В результате требуется либо его частая смена, либо дополнения технологии.

Таким образом, становится очевидным, что ни центробежная сепарация в поле больших центробежных сил, ни фильтрационные методы выделения нефти и ее продуктов из воды неприемлемы в технологии многоступенчатой очистки вод поверхностного стока.

Реализация метода гравитационной стратификации потока не требует каких-либо специальных устройств или сооружений. Необходимо лишь, зная расходы жидкости, запроектировать такие водоводы и емкости, где в первом

случае не должно происходить эмульгирования, а во втором должно произойти окончательное расслоение жидкости. Другой вопрос – задача ускорения разделения, интенсификации процесса, чего можно добиться, однако уже с привлечением дополнительных технологий и технических средств.

Уже при стратифицированной жидкости собрать нефть или ее продукты с поверхности воды можно, и это в большинстве случаев осуществляется следующими методами:

- фильтрованием;
- адсорбцией;
- механическим сбором;
- с использованием сил вязкости нефти и ее продуктов;
- сепарацией в поле слабых центробежных сил.

Фильтрационный метод удаления нефтепродуктов из воды применим при нахождении нефтепродуктов в воде в любом состоянии, однако основным его недостатком является практическая невозможность регенерации фильтров, а делать это необходимо часто, особенно при обработке многофазных жидкостей с диспергированными включениями.

Адсорбционный метод осуществляется реагентами, которых в настоящее время предлагается очень много, от графитового порошка до различного вида тканей. Сущность метода заключается в связывании нефтепродуктов, находящихся на поверхности воды с адсорбирующим материалом, и последующим удалением этого агломерата.

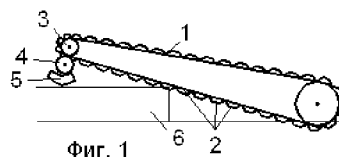
Сорбция – это процесс поглощения вещества из окружающей среды твердым телом или жидкостью. Поглощающее тело называется сорбентом, поглощаемое – сорбатом. Различают поглощение вещества всей массой жидкого сорбента (абсорбция) и поверхностным слоем твердого или жидкого сорбента (адсорбция). Сорбция, сопровождающаяся химическим взаимодействием сорбента с поглощаемым веществом, называется хемосорбцией.

Одно из технических решений, основанное на данном методе, представлено в патенте РФ № 2006549 [4]. В устройстве с целью повышения эффективности работы бесконечная лента выполнена из нефтестойкого материала и снабжена впитывающим нефть или ее продукты материалом, размещенным на ней с образованием направленных наружных поперечных складок в соответствии с рисунком 1.

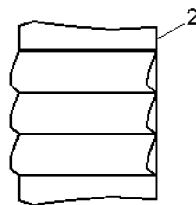
Сорбция представляет собой один из наиболее эффективных методов глубокой очистки от растворенных органических веществ сточных вод предприятий нефтехимической промышленности.

Устройство для сбора нефти и ее продуктов с поверхности воды содержит транспортерную ленту 1, выполненную из нефтестойкого материала, к наружной поверхности которой прикреплены складки 2 из нефтепитывающего материала. Лента 1 натянута на валках 3, один из которых ведущий, другой – натяжной. Валок 4 отжимной, под ним располагается лоток 5. Вся конструкция размещена на плавсредстве 6, служащем емкостью для сбора отжатых нефтепродуктов.

Механический способ сбора нефти и нефтепродуктов с поверхности воды тесно связан со способом, использующим в основе своей работоспособности вязкость нефтепродуктов.



Фиг. 1



Фиг. 2

Рис. 1. Устройство для сбора нефти с поверхности воды:  
 фиг. 1 – устройство для очистки воды, вид сбоку; фиг. 2 – складки нефтевпитывающего материала; 1 – бесконечная лента из нефтестойкого материала с поперечными складками; 2 – бесконечная лента из нефтевпитывающего материала; 3 – ведущий и ведомый барабаны; 4 – отжимной валок; 5 – лоток; 6 – плавсредство

Вместе с тем механический способ нашел очень широкое применение на производстве в силу простоты реализации и значительной эффективности. Одним из типичных представителей, реализующим данный метод, является устройство для сбора нефти и ее продуктов с поверхности воды, использующее механический принцип. Устройство включает в себя плавучую раму с фильтром в донной части, нефтеприемник, сообщающийся с плавучей рамой, и приспособление для удаления нефти. С целью упрощения конструкции при повышении эффективности нефтеприемник установлен в проеме плавучей рамы со стороны сбора нефти и выполнен в виде многолопастного колеса, снабженного независимым приводом, закрытого по торцам дисками и размещенного так, что его ось параллельна водной поверхности и перпендикулярна к направлению транспортирования нефти. При этом многолопастное колесо облицовано гидрофобным материалом, как показано на рисунке 2.

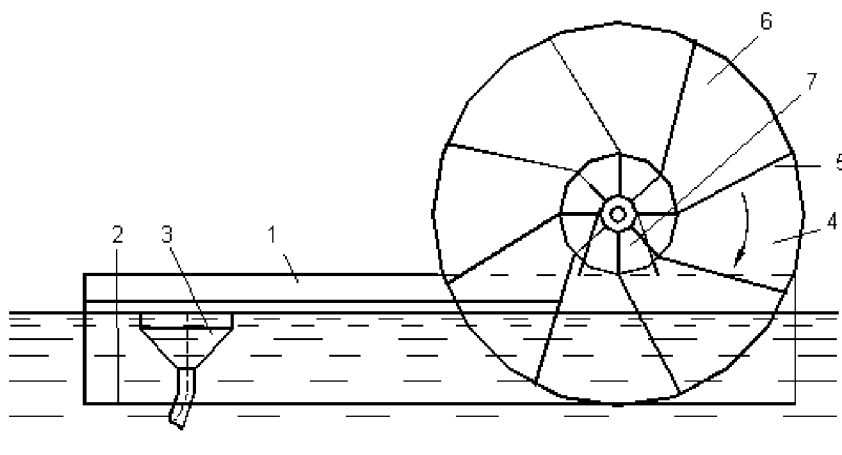


Рис. 2. Плавучее устройство для сбора нефти и других веществ с поверхности воды:  
 1 – плавучая рама; 2 – фильтр; 3 – всасывающее приспособление;  
 4 – многолопастное колесо; 5 – лопасти; 6 – диски; 7 – привод вращения

Устройство включает плавучую раму 1 с фильтром 2 в донной части и всасывающим приспособлением 3 для удаления нефти из нее. Стенки плавучей рамы 1 погружены в воду, а в одной из них со стороны сбора нефти выполнен проем с вмонтированным в него многолопастным колесом 4 так, что ось его параллельна водной поверхности и перпендикулярна к направлению транспортирования нефти, а лопасти 5 погружены в воду для обеспечения сбора и накопления нефти. Лопастное колесо 4 по торцам закрыто дисками 6 и снабжено приводом 7 вращения.

Сбор нефти с поверхности водоема может производиться как при стационарном положении устройства, так и при движении его по водной поверхности. При этом погруженное в воду вращающееся многолопастное колесо 4, закрытое с торцов дисками 6, захватывает водную поверхность частями, равными площади, ограниченной двумя соседними лопастями 5 и дисками 6, и без интенсивного перемешивания вместе с пленкой нефти транспортирует воду через проем внутрь плавучей рамы 1. Тонкий слой нефти внутри рамы 1 в процессе сбора аккумулируется в толстый.

Вытеканию нефти препятствует погруженное в воду колесо 4, которое лопастями 5 перекрывает проем в стенке рамы 1. Выносу нефти лопастями 5 препятствует облицовка их гидрофобным материалом. Накопленную в плавучей раме 1 нефть отсасывает приспособление 3. Собранная таким образом нефть содержит небольшой процент воды.

Недостатком данного устройства для сбора нефти с поверхности воды и ему подобных является то, что возможность увеличивать скорость вращения многолопастного колеса весьма ограничена. Нефтяной слой с поверхности воды должен подаваться в плавучую раму в режиме ламинарном или близком к нему, чему будет способствовать увеличение скорости вращения колеса, в противном случае значительно турбулентизированный поток будет лишь способствовать распространению нефти по поверхности воды. Также в устройстве очень сложно и неэффективно в работе нефтеприемное приспособление 3.

Таким образом, из представленного и рассмотренного материала становится ясно, что, хотя механический метод сбора нефтепродуктов с поверхности воды и находит применение на производстве, в силу присущих этому методу недостатков не может быть рекомендован для системы очистки поверхностных вод [1].

Задача удаления нефтяной пленки с поверхности воды наиболее рационально может быть реализована посредством использования сорбентов. Нами предлагается в качестве способа удаления углеводородов сорбент, полученный из отходов буровых работ (ОБР-1).

Отходы бурения в Каспийском море – радиационно-безопасный продукт (имеется санитарно-эпидемиологическое заключение отдела надзора за радиационной безопасностью центра гигиены и эпидемиологии в г. Санкт-Петербурге, протокол № 1864/06 от 01.11.2006 г.).

Суммарная удельная эффективная активность составляет  $78 \pm 10$  Бк/кг при норме 370 Бк/кг.

Содержание основных компонентов в отходах (в схватившихся, т.е. при 3-хдневном хранении), %: SiO<sub>2</sub> – 39,88; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 7,78; CaCO<sub>3</sub> – 15,01; H<sub>2</sub>O – 27,45; соли – до 10.

Однако отходы содержат, вместе с диоксидом кремния, каолином, карбонатом кальция и некоторыми другими оксидами, и значительное количество

хлорида натрия. Отходы также содержат соли железа, цинка, кадмия и др. Результаты определения компонентов в отходах приводятся в таблице.

Таблица

## Содержание компонентов в отходах буровых работ

Определяемые показатели	Нормативное содержание в грунтах и почвах, сельскохозяйственных и материалах, используемых при производстве строительных материалов Сан-Пин 2.1.7.573-96	Результаты исследований шести образцов. Первая цифра – наименьшее, вторая – наибольшее содержание
рН солевой вытяжки, ед. рН	6,0–9,7	8,5–8,8
Нефтепродукты, мг/кг	10,0	0,50–0,95
СПАВ, мг/кг	5,0	0,05–1,2
Хлориды, мг/кг	~ 1500 (для песка)	25000–38000
Сульфаты, мг/кг	10000 (песок, бетон)	790–950
Фосфаты, мг/кг	не нормировано	10,0–15,0
Сухой остаток после извлечения солей водой и упаривания воды, мг/кг		45000–60000
Железо подвижное, мг/кг	10,0	5,0–6,5
Цинк подвижный, мг/кг	не более 23,0	1,4–2,9
Свинец подвижный, мг/кг	не более 32,0	0,10–0,15
Кадмий подвижный, мг/кг	не более 1,0	0,005–0,01
Ртуть общая, мг/кг	не более 2,1	0,003–0,005
Никель подвижный, мг/кг	1,0	0,035–0,040
Марганец подвижный, мг/кг	2,0	1,0–5,0
Мышьяк, мг/кг	не более 0,05	0,045–0,050
Хром подвижный, мг/кг	0,05	0,01–0,02
Медь подвижная, мг/кг	3,0	0,25–0,35

С использованием стандартных методик были изучены основные адсорбционно-структурные и физико-механические характеристики полученного сорбента: определение пористости сорбента по ацетону, суммарного объема пор сорбента по воде, содержания влаги в сорбенте и рН водной суспензии сорбента, удельная поверхность, насыпная плотность, истираемость и измельчаемость.

Выгода использования сорбента ОБР-1 в качестве способа удаления углеводородного загрязнения обусловлена ее экономической и экологической целесообразностью. Так как если рассматривать ее с экономической точки зрения, то отходы буровых работ добывать с технической точки зрения не составляет труда. С точки зрения экологии использованный сорбент можно использовать для строительных работ [5].

Указанные методы применяются для обезвреживания сточных вод непосредственно после их выпуска из отдельных технологических установок и цехов. Установки очистки представляют собой продолжение технологической схемы производства. Метод очистки и конструктивное оформление процесса выбирают с учетом следующих *факторов*:

- санитарные и технические требования, предъявляемые к качеству очищенных вод, и дальнейшее их использование;
- количество сточных вод;

- наличие у предприятия необходимых для процесса обезвреживания энергетических и материальных ресурсов (пар, топливо, сжатый воздух, электроэнергия, сорбенты, реагенты);

- наличие необходимой площади на сооружение очистных установок;
- эффективность процесса обезвреживания.

*Эффективность* различных методов очистки сточных вод составляет:

- механические – 50–70 %;
- химические – 80–90 %;
- физико-химические – 90–95 %;
- биохимические – 85–95 %.

Необходимую степень очистки выбирают так, чтобы качество очищенной сточной воды соответствовало стандартным требованиям.

Примеси в сбрасываемых водах могут не соответствовать нормам ПДК, поскольку нужная концентрация может быть достигнута разбавлением в точке сброса воды. Кроме того, сточные воды одного производства могут быть использованы при очистке, обезвреживании сточных вод другого производства [3].

Каждый из рассмотренных методов обладает большими преимуществами. Особенно это хорошо видно, если их использовать комплексно. Например, перед биологической очисткой сточные воды подвергают механической очистке, а после биологической (для удаления болезнетворных бактерий) и химической очистки – хлорированию жидким хлором или хлорной известью.

Также при использовании того или иного метода не следует забывать о его экономической рентабельности и экологической безопасности. Ведь мы все несем прямую ответственность за наше настоящее и будущее. Но самое главное, что должно сделать человечество, – это не допускать утечки и разливов углеводородов при эксплуатации и транспортировке. Ведь большинство аварий вызвано антропогенным фактором. Планета Земля – наш дом, поэтому мы не должны загрязнять то место, где живем.

Таким образом, охрана и рациональное использование водных ресурсов – это одно из звеньев комплексной мировой проблемы охраны природы.

#### Библиографический список

1. *А.с. 977566 СССР*. Плавучее устройство для сбора нефти и других веществ с поверхности воды / М. В. Подружкин ; опубл. в 1982, Бюл. № 44.
2. *Жуков А. И.* Методы очистки производственных сточных вод / А. И. Жуков, И. Л. Монгайт, И. Д. Родзиллер. – М. : Стройиздат, 1987. – 345 с.
3. *Карелин Я. А.* Очистка сточных вод нефтеперерабатывающих заводов / Я. А. Карелин, И. А. Попова, Л. А. Евсеева [и др.]. – М. : Стройиздат, 1982. – 184 с.
4. *Пат. 2006549 Российская Федерация*. Устройство для сбора нефти с поверхности воды / Иванов В. Г.; опубл. в 1994, Бюл. № 2.
5. *Сахнова В. А.* Создание технологий использования отходов бурения в Каспийском море / В. А. Сахнова, Н. М. Алыков // *Фундаментальные и прикладные проблемы современной химии : мат-лы II Междунар. конф. (15–17 апреля 2008 г.)*. – Астрахань : Изд. дом «Астраханский университет», 2008. – 397 с.
6. *Соколов А. К.* Охрана производственных сточных вод и утилизация осадков / А. К. Соколов. – М. : Стройиздат, 1992. – 264 с.