УДК 502.3/.7

РАЗРАБОТКА ФЛОТАЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫХ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ВОДОЕМОВ

DEVELOPMENT OF FLOTATION TECHNOLOGY FOR CLEANING OIL-CONTAMINATED BOTTOM SEDIMENTS OF RESERVOIRS

Минаев Николай Дмитриевич
аспирант кафедры экологии и природопользования,
Институт природопользования,
Югорский государственный университет
minaev4444@mail.ru

Тихонова Дарья Михайловна
студентка кафедры химии,
Институт природопользования,
Югорский государственный университет
dafik96@inbox.ru

Аннотация. На территории Ханты-Мансийского автономного округа расположено большое количество водоемов естественного и искусственного происхождения, которые загрязнены нефтью и требуют рекультивации. В настоящее время существует ряд биохимических и физико-химических технологий очистки, которые обладают недостаточной эффективностью. Целью работы являлось изучение процесса образования нефтяных осадков на дне водоемов и разработка эффективной технологии очистки донных отложений от нефтяных загрязнений.

Ключевые слова: донные отложения, нефтезагрязненные водоёмы, флотационная очистка, углеводороды.

Minaev Nikolay Dmitrievich
Post-Graduate Student of the Department of Ecology and Nature Management,
Institute of Nature Management,
minaev4444@mail.ru

Tikhonova Darya Mikhailovna
Student of the Department of Chemistry,
Institute of Nature Management,
Ugra State University
dafik96@inbox.ru

Annotation. A large number of natural and artificial water reservoirs are located on the territory of the Khanty-Mansiysk Autonomous Okrug, which are polluted with oil and require reclamation. At present, there are a number of biochemical and physicochemical purification technologies that have insufficient efficiency. The aim of the work was to study the process of formation of oil sediments at the bottom of reservoirs and to develop an effective technology for cleaning bottom sediments from oil contamination.

Keywords: bottom sediments, oil contaminated reservoirs, flotation purification, hydrocarbons.

В рамках договора с нефтедобывающей компанией по инвентаризации и паспортизации загрязнённых и нарушенных земель было исследовано 28 нефтезагрязненных озер на территории Самотлорского месторождения. Эти озера занимали площадь от 0,15 до 16,7 га. В ходе исследования проводилось натурное обследование озер, составлены карты-схемы, получено по 60 проб донных отложений и пробы поверхностных вод с каждого объекта, составлены паспорта загрязненных земельных участков. В лабораторных условиях был выполнен количественный химический анализ отдельных и объединенных проб донных отложений и поверхностных вод методами ИК-спектрометрии (НДП 20.1:2:3.40-08/Версия 2), газо-жидкостной хроматографии (ПНД Ф 16.1.38-02) и хромато-масс-спектрометрии, в результате чего определено содержание нефтепродуктов техногенного происхождения и их пространственное распределение в поверхностном слое донных отложений исследованных озер [1].

В результате экспериментов с нефтью Западно-Салымского месторождения было установлено, что в основе образования нефтезагрязненных донных отложений лежат процессы естественного выветривания нефтяной пленки с поверхности водоема, при этом испаряются легкие фракции углеводородов, содержащиеся в нефти, что приводит к изменению физических свойств нефти (вязкость, плотность). Одновременно с этим на поверхность нефтяной пленки осаждаются частицы пыли, присутствующие в атмосферном воздухе, которые локально повышают плотность нефтяной пленки до отрицательной плавучести. Установлено, что основная часть нефтяных загрязнений находится в обследованных водоемах в виде сгустков нефтеподобного вещества под слоем воды и лежит непосредственно на донных отложениях естественного происхождения, а также растениях и их остатках, покрывающих дно водоема. При самом незначительном механическом контакте пробоотборного инструмента с таким веществом от него отделяются более мелкие капли, которые естественным образом поднимаются к поверхности воды и растекаются на ней в виде радужной пленки нефтепродукта. В связи с этим можно утверждать, что нахождение на дне нефтезагрязненных водоемов сгустков нефтеподобного вещества будет в течение продолжительного времени являться одной из основных причин вторичного загрязнения поверхностной воды нефтепродуктами, а также будет вызывать кратковременные массовые вторичные загрязнения поверхностной воды

при проведении мероприятий по механической очистке донных отложений озер. Таким образом, перед разработчиками регламента проведения рекультивации и технологий очистки водоемов от техногенных нефтезагрязнений появляется необходимость в объяснении процесса осаждения нефти при нахождении в воде, т.к. известно, что плотность нефти чаще всего меньше плотности воды и обычно находится в диапазоне 0,8–0,9 г/см^3. Некоторые исследователи объясняют массовое погружение под воду нефтяных загрязнений несколькими процессами, происходящими с нефтью после ее растекания по поверхности воды:

– испарением легкой и осаждением тяжелой фракции;
– образованием эмульсии воды в нефти;
– диспергированием нефти в воде;
– растворением нефти в воде;
– сорбцией из воды твердыми частицами и их осаждением [2].

Однако вызывает сомнение, что этих процессов может быть достаточно для самопроизвольного погружения розлива нефти под слой воды. Хотя при удалении из нефти легкой фракции и повышается ее плотность, но для достижения нефтью плотности 1 г/см^3 и более действия процессов выветривания при температурах естественной среды будет недостаточно. Образование эмульсии, диспергирование и растворение нефти в воде также нельзя рассматривать в качестве основных причин осаждения нефти, а сорбция нефти из водной фазы твердыми частицами с плотностью, превышающей плотность воды, является сомнительной.

Скорее всего, основной причиной значительного понижения плотности нефтяных разливов может являться налипание на их поверхность твердых аэрозолей, присутствующих в широких диапазонах концентраций в виде пыли в воздухе и перемещающихся ветром в воздушном пространстве над местностью. При попадании некоторого количества осадков твердых аэрозолей на нефтяную пленку она будет погружаться подводу и размещаться непосредственно на поверхности донных отложений естественного происхождения. Высказанные предположения нашли свое подтверждение при проведении модельных экспериментов с пленкой нефти, помещенной в сосуд с водой, на поверхность которой напылялись частицы кварцевого песка со средним линейным размером частиц 120 мкм и истинной плотностью 2,6 г/см^3.В эксперименте использовали сборную нефть Западно-Салымского месторождения. Перед напылением песка на нефтяную пленку ее подвергали искусственному выветриванию, которое заключалось в продолжительном нагреве на открытом воздухе сосуда с водой, покрытой нефтью, до температуры 50 °С в течение 24 часов. При напылении песка на нефтяную пленку каждая твердая частица обволакивается нефтяной пленкой и после накопления, определенного количества частиц в пленке часть нефтяной пленки с песком в виде округлой капли погружалась на дно сосуда. В ходе описанного эксперимента было установлено, что при выветривании масса нефти Западно-Салымского месторождения может уменьшиться на 30–35 %, а для осаждения в воде оставшегося количества нефти достаточно многократного напыления на ее пленку песка общей массой 100 % от исходной массы нефти. Таким образом, при разработке новых технологий очистки нефтезагрязненных водоемов от нефтезагрязнений следует учитывать то обстоятельство, что значительная часть нефти, находящейся под слоем воды на поверхности донных отложений, образована выветренной нефтью в смеси с частицами пыли из атмосферного воздуха.

В качестве эффективной физико-химической технологии очистки нефтезагрязненных донных отложений в водоемах предлагается флотационное воздействие на нефтяные осадки пузырьками воздуха, насыщенного парами углеводородов. В результате лабораторных экспериментов было установлено, что при взаимодействии пузырьков воздушно-углеводородной газовой смеси с вязкой отбензиненной нефтью, в ней происходят следующие изменения:

– динамическое воздействие пузырьков газа на нефтяной осадок и усиление их адсорбции на каплях нефти способствует отрыву капель от частиц-осадителей;
– растворение из пузырьков воздуха паров легкого алифатического углеводорода в нефть вызывает частичную коагуляцию асфальтенов, что понижает вязкость и повышает плавучесть нефти, а также способствует отрыву жидкой фазы нефти от частиц-осадителей.

Если рассматривать нефть в качестве дисперсной системы, то становится очевидным, что необходимо более глубокое изучение теоретических основ строения, свойств и устойчивости коллоидных систем, формирующихся в воде при протекании процессов погружения и извлечения частиц нефтяного загрязнения, и, воздействуя на характер взаимодействия между парафинами, смолами и асфальтенами, вероятнее всего, возможно управлять процессами структурообразования в нефтяной дисперсной системе. Так известно, что при сильном разбавлении нефти алканами нормального строения происходит полное осаждение асфальтенов [3]. В результате при воздействии подобными углеводородными растворителями на осажденные в водоеме нефти их вязкость значительно снижается, и они становятся более доступными для извлечения. Такое воздействие способно вызывать, во-первых, желаемое понижение вязкости нефти, уже выветренной, тяжелой, осевшей на поверхность донных отложений (ДО), увеличивать адгезию к поверхности капель нефтяного загрязнения агента, применяемого для её извлечения из ДО, а также увеличение подвижности капель нефтяного загряз-

нения из-за интенсивной коагуляции и выделения из коллоидной структуры капель нефтяного загрязнения асфальтено-смолистых соединений.

Для повышения эффективности технологий извлечения остаточной нефти из донных отложений с применением углеводородных растворителей проводилось изучение процесса осаждения асфальтенов нефти Западно-Салымского месторождения в результате смешивания с н-гексаном и некоторыми другими углеводородами. При этом предполагали, что жидкий нефтепродукт над образовавшимся осадком должен иметь физические свойства, отличные от исходной нефтяной коллоидной системы. Фундаментальные исследования, проведенные в середине прошлого века в отделе дисперсных структур ИФХ АН СССР под руководством академика П.А. Ребиндера, показали, что стабилизация коллоидных систем типа нефть/вода обусловлена образованием адсорбционных пленок на поверхности капель дисперсной фазы. Эти пленки обладают достаточной высокой механической прочностью для повышения устойчивости нефтяных дисперсных систем [4, 5, 6]. В качестве агентов воздействия (реагентом) в экспериментах использовали алифатические углеводороды, отличающиеся между собой строением углеродного скелета молекул: н-гексан (линейная структура), циклогексан (циклическая структура), изооктан (разветвленная структура). Реактивы имели марку «химически чистый». Также использовали 2 смеси алифатических углеводородов различного строения, отличающихся между собой температурами кипения и молекулярной массой компонентов – петролейные эфиры марки «ПЭ 40-70» и марки «ПЭ 70-100». 50 мл смесей нефти Западно-Салымского месторождения марки «SVA-K49-50346» с содержанием указанных выше агенитов от 10 до 95 % об. выдерживали в покое в герметично закрытых стеклянных колбах в темном месте при температуре 20 °С в течение 40 ± 2 часов. После этого смеси центрифугировали в течение 10 минут в лабораторной центрифуге «ORTO ALRESA» (Испания) для разделения жидкой и твердой фаз, а также измерения объема образовавшегося осадка (твердой фазы) по градуировочной шкале центрифужной пробирки максимальной емкостью 100 мл. В дальнейшем для жидкой фазы определяли значение показателя преломления и кинематической вязкости, а для твердой фазы – массу осадка (твердой фазы) после отмывки горячим реагентом в аппарате Сокслета.

Было установлено, что при воздействии реагентов на капли дисперсной нефтяной системы возникает значительное понижение вязкости нефти при смешивании с алифатическими углеводородами, которое в первую очередь обусловлено осаждением группы асфальтенов с повышенным содержанием ароматических фрагментов и сульфоксидных групп, которые являются избирательно нерастворимыми в циклогексане. Совместно с асфальтенами из нефти Западно-Салымского месторождения соосаждаются высокомолекулярные соединения нефти, которые, вероятно, размещаются в ячейках объемной сетки, образуемой молекулами асфальтенов за счет сил межмолекулярного взаимодействия. Возникает увеличение подвижности капель нефтяного загрязнения вследствие снижения вязкости и уменьшения средней молекулярной массы соединений, входящих в состав извлекаемой из ДО нефтяной дисперсной системы (НДС). Выпадение в осадок смолисто-асфальтеновых веществ из состава НДС позволяют снизить полярность образующейся фазы, что приводит к увеличению адгезии к поверхности капель извлекающих агентов рекультивации.

В качестве приемлемого минимально травматичного для экосистемы водоема технологического решения рекультивационных мероприятий нами была выбрана технология [7] охраны окружающей среды и предназначенная для очистки природных и искусственных водоемов, дно которых загрязнено нефтью и нефтепродуктами. Способ очистки донных отложений водоемов от нефти и/или нефтепродуктов включает механическое разрушение придонного слоя с помощью вибраторов придонного блока очистки, которые погружают в донные отложения. Механическими колебаниями вибраторов вызывают отделение нефти и нефтепродуктов от донных отложений, одновременно осуществляют подачу сжатого воздуха, который перемещает водовоздушную смесь и загрязнения в сужающуюся верхнюю часть придонного блока, выполненного в виде перевернутой пирамиды. Отделение нефти и нефтепродуктов от донных отложений осуществляют путем размыва донных отложений водовоздушной струей, поднятую на поверхность водоема и собранную нефтесодержащую смесь сепарируют на газ, сопутствующую воду, легкую всплывающую и тяжелую тонущую гидрофобные нефтяные фракции, газ сбрасывают в атмосферу, гидрофобные нефтяные фракции накапливают в нефтесборной емкости, а сопутствующую воду очищают от остатков нефтепродуктов нефтесорбирующими материалами и сбрасывают в очищаемый водоем. Загрязнения подхватывают эрлифтным потоком, поднимают на поверхность водоема и собирают в плавающую емкость-отстойник.

Для повышения эффективности работы установки и увеличения процента извлечения нами предложено усовершенствовать метод очистки донных отложений от нефти, основанный на способности молекулярного прилипания нефтепродуктов, нефти, масел к поверхности раздела двух фаз – воздуха и жидкости на этапе размыва донных отложений с использованием водовоздушной струи, внести изменения в технологический режим и размывать струей содержащей углеводородную (н-гексан, циклогексан, изооктан, либо смеси данных соединений) составляющую в газовой фазе, что позволит увеличить адгезию пузырьков воздуха к поверхности капель нефтяного загрязнения, понижение вязкости нефти, увеличение

подвижности капель нефтяного загрязнения из-за интенсивной коагуляции и выделения из коллоидной структуры капель нефтяного загрязнения асфальтено-смолистых соединений.

Струи воды, насыщенные воздухом и углеводородным газом, размывают донные отложения, при этом агрегаты нефти покрываются пузырьками газовой смеси, приобретают положительную плавучесть, и в восходящем эрлифтном потоке поднимаются в нефтесборную емкость. В нефтесборной емкости происходит сепарация нефтесодержащей смеси на газ (воздух с летучими углеводородами), сопутствующую воду, легкую всплывающую и тяжелую тонущую гидрофобные нефтяные фракции. Воздух сбрасывают в атмосферу. Гидрофобные нефтяные фракции накапливают в нефтесборной емкости. Далее производится очистка сопутствующей транспортной воды от остатков нефтепродуктов нефтесорбирующими материалами и возвращение воды обратно в очищаемый водоем. Очистка водоема предусматривает сбор нефти с поверхности воды и донных отложений, далее проводится очистка прибрежной полосы.

На сегодняшний день проблема извлечения придонного слоя и донного ила из водных объектов в рамках проектов их рекультивации не решена, поэтому процесс рекультивации водоемов либо не осуществляется, либо проходит с большими осложнениями и трудностями.

Выбор метода рекультивации, в основном, зависит от количества содержащихся в ДО нефти и нефтепродуктов. В качестве основных методов практически используются различного вида драги, а в отдельных случаях ковшовых экскаваторов. В зависимости от типа грунта и предполагаемых работ (выемка иловых, гравийных или песчаных отложений, срезка высшей водной растительности) драга оборудуется специальными приспособлениями и насадками: различного типа помпы, ножи, шнеки, черпаки [8].

По результатам исследования водных объектов были построены послойно концентрационные таблицы распределения техногенного нефтяного загрязнения донных отложений и выявлены зоны максимального концентрирования в слоях техногенного загрязнения требующего срезки [9,10].

В таблице 1 представлены данные расчетов по рекомендованным объемам выемки и срезки слоя донных отложений с обязательной очисткой береговой линии для рекультивационных мероприятий.

Таблица 1 – Объем донного техногенного нефтяного загрязнения, подлежащего срезке (на примере трех объектов)

Название куста рядом с озером	Площадь, га	Слои	Объем / масса донного техногенного нефтяного загрязнения, подлежащего срезке, $м^3$/т	Содержание сухого остатка в вынимаемом объеме донного техногенного нефтяного загрязнения, подлежащего срезке, т	Содержание золы в сухом остатке вынимаемом объеме донного техногенного нефтяного загрязнения, подлежащего срезке, т
озеро 1	1,561	0–0,25 м	3903/4020	430	86,4
		0,25–0,50 м	1327/1433	262	83,9
		0,50–0,75 м	546/612	141	53,7
		1,00–1,25 м	312/368	105	45,6
озеро 2	1,102	0–0,25 м	2755/2838	219	26,1
озеро 3	1,146	0–0,25 м	2865/2951	224	9,9

Удаление части второго, третьего и четвертого слоев донных отложений для озер не рекомендовано по результатам исследований к изъятию из-за незначительного градиента концентраций нефтепродуктов между последующими слоями и отсутствия превышения фоновых концентрация углеводородов биогенного (естественного) происхождения, содержание которых достигает 2000–5000 мг/кг в среднем по региону.

Особо необходимо указать, что прибрежная территория большинства из обследованных озер (75 %) была загрязнена нефтепродуктами с концентрациями более 60 000 мг/кг. Перемещение уровня воды в весенне-осенний период провоцирует вторичное загрязнение в связи с поднятием уровня, в результате смыва – выноса на прибрежную полосу нефтепродуктов. Вследствие этого, крайне необходимыми являются работы по очистке от нефти и нефтепродуктов прибрежной зоны и береговой линии.

Литература:

1. Тихонова Д.М, Нехорошев С.В. Изучение процесса флотационной очистки нефтезагрязненных донных отложений в водоемах // Вестник Югорского государственного университета. – 2015. – № S2 (37). – С. 141–144.

2. Павлов А.А., Черняев А.В. Моделирование процессов трансформации нефтяных загрязнений при розливах нефтепродуктов на акваториях малых рек // Известия ВолгГТУ. – 2009. – № 6. – С. 23–27.

3. Теория и практика скважинных технологий добычи сверхвязких нефтей и природных битумов с использованием растворителей / М.Р. Якубов [и др.] // Георесурсы, геоэнергетика, геополитика: электронный журнал. – 2012. – № 2(6). – URL : http://oilgasjournal.ru/vol_6/romanov.html

4. Физико-химическая механика дисперсных структур : сборник статей / отв. ред. акад. П.А. Ребиндер. – М. : Наука, 1966. – 399 с.

5. Воюцкий С.С. О причинах агрегативной устойчивости эмульсий // Успехи химии. – 1961. – Т. 30. – Выпуск 10. – С. 1237–1257.

6. Ксензенко В.И., Стасиневич Д.С. Химия и технология брома, иода и их соединений. – М. : Химия, 1995. – 431 с.

7. Способ очистки донных отложений водоемов от нефти и нефтепродуктов и устройство для его осуществления: пат. № 88688 / Д.С. Воробьев, С.П. Кулижский, О.Э. Мерзляков, Ю.А. Франк.

8. Никитин О. В., Латыпова В.З., Поздняков Ш.Р. Экотехнологии восстановления водоемов : учебное пособие. – Казань : Изд-во Казанского университета, 2015. – 139 с.

9. Оценка состояния донных отложений озер на современном этапе и ретроспектива вопроса / Н.Д. Минаев [и др.] // Экологические системы и приборы. – 2016. – № 5. – С. 34–40,

10. Кульков М.Г., Заров Е.А., Филиппов И.В. Выявление критериев нефтезагрязненности органогенных донных отложений методом хромато-масс-спектрометрии // Водные ресурсы. – 2017. – Т. 44. – № 2. – С. 191–200.

Reference:

1. Tikhonova D.M, Nekhoroshev S.V. Study of the flotation treatment of oil polluted sediments in water bodies // Vestnik Ugra State University. – 2015. – № S2 (37). – P. 141–144.

2. Pavlov A.A, Chernyaev A.V. Modeling the processes of transformation of oil contamination during bottling of oil products in the water areas of small rivers // Izvestiya VolgGTU. – 2009. – № 6. – P. 23–27.

3. Theory and practice of downhole technologies for extraction of super viscous oils and natural bitumen using solvents / M.R. Yakubov [etc.] // Georesources, geoenergetics, geopolitics: electron. journal. – 2012. – № 2 (6). – URL : http://oilgasjournal.ru/vol_6/romanov.html

4. Physico-chemical mechanics of disperse structures: collection of articles / ed. acad. P.A. Rebinder. – M. : Science, 1966. – 399 p.

5. Voyutsky S.S. On the causes of the aggregative stability of emulsions // Success of chemistry. – 1961. – Vol. 30. – Issue 10. – P. 1237–1257.

6. Ksenenko V.I., Stasinevich D.S. Chemistry and technology of bromine, iodine and their compounds. – M. : Chemistry, 1995. 431 p.

7. A method for cleaning bottom sediments of reservoirs from oil and petroleum products and a device for its implementation: Pat. № 88688 / D.S. Vorobiev, S.P. Kulizhsky, O.E. Merzlyakov, Yu.A. Franc.

8. Nikitin O.V, Latypova V.Z, Pozdnyakov Sh.R. Ecotechnologies for the restoration of reservoirs : textbook. – Kazan : Publishing house of the Kazan University, 2015. – 139 p.

9. Assessment of the state of bottom sediments of lakes at the present stage and a retrospective of the issue / N.D. Minaev [etc.] // Ecological systems and devices. – 2016. – № 5. – P. 34–40.

10. Kulkov M.G., Zarov E.A., Filippov I.V. Identification of the criteria of oil contamination of organogenic bottom sediments by the chromatography-mass spectrometry method // Water resources. – 2017. – V. 44. – № 2. – P. 191–200.