

УДК 579.695+502.662.2+665.5:628.544+504.06:628.4

## Комплексный метод восстановления нефтешламов

В. С. ОВСЯННИКОВА<sup>1</sup>, Л. И. СВАРОВСКАЯ<sup>1</sup>, Л. К. АЛТУНИНА<sup>1</sup>, Д. А. ФИЛАТОВ<sup>1</sup>, Е. А. ФУРСЕНКО<sup>2</sup>, В. А. КАШИРЦЕВ<sup>2</sup><sup>1</sup>Институт химии нефти Сибирского отделения РАН,  
проспект Академический, 4, Томск 634021 (Россия)

E-mail: varja@ipc.tsc.ru

<sup>2</sup>Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А. А. Трофимука Сибирского отделения РАН,  
проспект Академика Коптюга, 3, Новосибирск 630090 (Россия)

(Поступила 24.07.12; после доработки 09.01.13)

### Аннотация

Приведены результаты восстановления модели нефтешлама от загрязнения с помощью комплексного микробиологического и физико-химического метода. Показано, что отмыв моющей композицией снижает загрязненность грунта на 55–75 %. Последующая биодеструкция аборигенной микрофлорой дополнительно снижает загрязнение за месяц на 20–30 %. В механической части шлама микрофлору целесообразно стимулировать азот- и фосфорсодержащими минеральными субстратами, а в отработанной воде минеральное питание обеспечивается компонентами композиции. Изменения структурно-группового и индивидуального состава углеводов в отработанной воде соответствуют начальной стадии биodeградации, а в отмытом грунте – средней, что свидетельствует о низкой активности аборигенной микрофлоры.

**Ключевые слова:** нефтешламы, шламовый амбар, углеводороды, поверхностно-активные вещества, моющие композиции, углеводородокисляющие бактерии, биodeградация, рекультивация

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время остро стоит вопрос о ликвидации нефтешламовых отходов, образованных на нефтепромыслах фактически с самого начала освоения и эксплуатации нефтяных месторождений. В нефтешламы попадают буровые отходы, грунт после аварийных разливов нефти, асфальтосмолопарафинистые отложения после очистки резервуаров [1]. В основном шламы представляют собой тяжелые нефтяные остатки, содержащие до 10–56 % нефтепродуктов, 30–85 % воды, 1.3–46 % твердых примесей [2].

Решение проблемы утилизации нефтяных шламов осложняется их высокой устойчивостью, особенностями состава и свойствами, постоянно изменяющимися под влиянием воздуха при хранении в открытых амбарах. С течением времени отходы “стареют” вслед-

ствие испарения легких фракций, окисления и осмоления нефти, образования коллоидно-мицеллярных конгломератов, дополнительного загрязнения механическими примесями [3].

Для очистки нефтешламов в мировой практике 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. Коллективом Института химии нефти СО РАН (Томск) предложен экологически безопасный комплексный метод рекультивации нефтешламов и загрязненных грунтов с применением моющих композиций на основе поверхностно-активных веществ (ПАВ) и углеводородокисляющих микроорганизмов [4].

На первом этапе данный метод предполагает физико-химическое разделение нефтя-

ного шлама на составляющие фазы (отмыв композицией). Отработанную смывную воду с раствором композиции можно применять вторично для отмыва новых порций шлама. На втором этапе в зависимости от первичного уровня загрязнения грунт и жидкая часть шлама подвергаются дополнительной микробиологической очистке.

Состав композиций включает нетоксичные биоразлагаемые ПАВ и буферную систему для поддержания оптимальной щелочности. Компоненты буферной системы входят в цикл азота и фосфора, служа минеральным питанием для углеводородокисляющей микрофлоры.

Использование композиций позволит применить биорекультивацию для шламов с высокой степенью загрязнения или значительно сократить сроки биорекультивации, снижая содержание нефтепродукта на 50–80 %.

Цель данной работы – оценка эффективности комплексного метода на примере модели шлама: отмыв композицией и биодеструкция остаточного нефтезагрязнения аборигенной микрофлорой в механической и жидкой частях шлама.

#### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом для испытания моющей композиции служила модель шлама с низкой степенью загрязнения, близкая по составу и свойствам к шламам Советского и Вахского месторождений. Состав механической части – песок с небольшим содержанием глины. Влажность шлама 14 %, исходное содержание нефтепродуктов составляло 48 г/кг. В составе исходного загрязнения преобладали углеводороды (УВ) (84.54 %); доля асфальтенов составила 0.25 %, смол – 15.14 %.

Композиция для отмыва имела следующий состав, %: синтанол (ПАВ) 0.87, волгонат (ПАВ) 1.68, тетраборат натрия 0.65, триполифосфат натрия 1.1, карбамид 1, остальное – вода; кислотность готовой композиции pH 9.1. Поверхностно-активные вещества синтанол и волгонат обладают хорошей биоразлагаемостью – 85–90 %. Тетраборат натрия и триполифосфат натрия создают щелочную среду, в которой максимально проявляются моющие свойства ПАВ. Карбамид служит источ-

ником азотного питания для микроорганизмов на второй стадии восстановления шлама. Указанные концентрации реагентов выбраны, исходя из эффективности работы композиции и экономической целесообразности при применении метода в промышленных масштабах [5, 6].

При отмыве моделировали возможность трехкратного использования композиции. Для этого закладывали три равные порции шлама по 200 г; первую порцию заливали исследуемой композицией в соотношении 1 : 1, перемешивали, отстаивали, затем жидкость с отмывой нефтью сливали во вторую порцию шлама. Далее каждую порцию шлама дважды промывали водой по той же схеме.

После отмыва надосадочную жидкость – жидкую фазу, содержащую отмывую нефть, раствор композиции и взвешенные иловые частицы, – объединяли и проводили деструкцию остаточного нефтяного загрязнения в жидкой фазе аборигенной микрофлорой.

Механическую часть шлама – отмывтый грунт – также объединяли и проводили биодеструкцию остаточного загрязнения аборигенной микрофлорой.

В процессе биодеструкции исследовали влияние разных источников минерального питания на рост микрофлоры и степень биодegradации остаточного нефтезагрязнения (табл. 1). В частности, исследовано влияние дополнительных источников фосфора, вносимых в виде смеси моно- и дизамещенного фосфатов калия, азота – в виде нитрата аммония, а также сочетания азота и фосфора в виде промышленно выпускаемого удобрения “Диаммофоска”. Контролем служила жидкость или шлам без дополнительного минерального питания.

ТАБЛИЦА 1

Схема проведения эксперимента по биодеструкции остаточного нефтяного загрязнения в жидкой и механической фазах шлама после отмыва

Образцы	Концентрация дополнительных минеральных субстратов, мас. %	
	Жидкая фаза	Механическая фаза
Контроль	0	0
Диаммофоска	0.03	0.100
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	0.025	0.025
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> + KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0.035	0.035



Рис. 1. Схема исследования хлороформенных экстрактов.

Изменение численности микрофлоры определяли стандартным микробиологическим методом посева на плотные селективные среды: гетеротрофную микрофлору учитывали на мясопептонном агаре (МПА), углеводородокисляющую микрофлору – на агаризованной среде Мюнца с нефтью [7].

Изменение содержания нефтяного загрязнения после отмыва и биодеструкции в механической части шлама определяли методом гравиметрии. Экстракцию проводили хлороформом в аппарате Сокслета горячим способом.

Из жидкой фазы остаточную нефть экстрагировали хлороформом в делительной воронке.

Изменение структурно-группового состава полученных хлороформенных экстрактов исследовали методом ИК-спектроскопии на ИК-Фурье-спектрометре Nicolet 5700 по набору спектральных коэффициентов [8].

Далее хлороформенные экстракты анализировали по схеме, принятой в ИНГГ СО РАН (рис. 1). Данные о структурно-групповом составе хлороформенных экстрактов и соответствующие фракции (метаноафтеновая, нафтеноароматическая, смолы) получены методом элюентной жидкостно-адсорбционной хроматографии (ЭЖАХ) с предварительным осаждением асфальтенов [9].

Распределение *n*-алканов и ациклических изопренов изучено методом ГЖХ на хроматографе Hewlett Packard 5890 с пламенно-ионизационным детектором, кварцевой капиллярной колонкой HP5 в режиме линейного программирования температуры. Идентификация индивидуальных соединений осуществлялась с привлечением компьютерной системы GC ChemStation.

Хромато-масс-спектральный анализ индивидуального состава стеранов и терпанов проведен на хроматографе Hewlett Packard 5890 – масс-спектрометре MSD 5972A с компьютерной системой ChemStation регистрации и обработки информации HP G1034. Для деления использовались капиллярные кварцевые колонки HP-5, газ-носитель – гелий. Анализ ГХ-МС проводился в режиме ТИС для характерных осколочных ионов:  $m/z$  191 для терпанов и  $m/z$  217, 218 для стеранов и изостеранов. Идентификация соединений осуществ-

влялась по временам удерживания при сравнении полученных масс-фрагментограмм с уже имеющимися спектрами в библиотеке системы и с литературными данными.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Начальное содержание нефтепродуктов в модели шлама составляло 48,6 г/кг. Последовательный отмыв композицией и двукратный отмыв водой позволили снизить их содержание в первой порции шлама до 11,3 г/кг, во второй – до 14,4 г/кг, в третьей – до 20 г/кг, т. е. на 60–75 %.

Отмыв сопровождался незначительными изменениями структурно-группового состава загрязнения: в остаточном нефтезагрязнении увеличивались ароматичность и окисленность, что свидетельствует о преимущественном отмыве с частиц породы неполярных УВ (табл. 2). В отмытом нефтезагрязнении отмечено уменьшение окисленности.

Исходно в шламе определялась гетеротрофная аборигенная микрофлора в количестве 300–500 тыс. кл./г. Выявленную микрофлору использовали для биодеструкции оста-

точного нефтезагрязнения в отмытой механической части шлама и в смывной жидкости.

Численность микрофлоры в механической и жидкой частях шлама после отмыва составляла 4,6 и 8 млн кл./мл соответственно. В механической части шлама биодеструкция остаточного нефтезагрязнения сопровождалась ростом микрофлоры на три порядка (рис. 2, а). Внесение минеральных субстратов положительно сказывалось на росте микрофлоры, так как после двукратного отмыва водой из грунта вымываются соединения азота и фосфора и создается дефицит минерального питания. В жидкой фазе, представляющей собой разбавленный втрое раствор композиции и отмытую нефть, рост микрофлоры составлял лишь 1–1,5 порядка. Внесение дополнительных минеральных субстратов оказывало незначительное (на 30–60 %) стимулирующее влияние на численность микрофлоры (см. рис. 2, б). Слабый рост микрофлоры может объясняться высокой концентрацией нефтезагрязнения (порядка 3 %) и минеральных компонентов.

В механической части шлама после 30 сут биодеструкции содержание остаточного нефтезагрязнения снизилось на 21–28 %. В жидкости

ТАБЛИЦА 2

Изменение структурного состава нефтезагрязнения после отмыва шлама и последующей биодеструкции в твердой и жидкой фазах

Пробы	Спектральные коэффициенты							
	C <sub>0</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	A <sub>4</sub>
Исходная модель шлама	0.60	0.66	1.14	0.29	0.71	0.51	1.60	6.77
<i>Отмыв композицией</i>								
Отмыв 1	0.94	0.84	1.15	0.28	0.71	0.55	1.50	5.41
Отмыв 2	0.85	0.80	1.13	0.28	0.72	0.55	1.50	5.62
Отмыв 3	0.84	0.79	1.14	0.28	0.71	0.54	1.51	5.74
<i>Биодеструкция остаточного нефтезагрязнения в механической фазе</i>								
Исходная	0.89	0.82	1.12	0.29	0.74	0.54	1.52	5.36
Контроль	1.05	0.91	1.19	0.24	0.79	0.65	1.46	5.77
Диаммофоска	0.91	0.99	1.46	0.24	0.75	0.72	1.52	5.28
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	1.05	0.92	1.25	0.25	0.76	0.64	1.49	5.49
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> + KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0.86	0.94	1.27	0.24	0.77	0.65	1.52	5.60
<i>Биодеструкция остаточного нефтезагрязнения в жидкой фазе</i>								
Исходная	0.50	0.74	1.08	0.29	0.77	0.59	1.41	6.06
Контроль	0.80	0.89	1.11	0.27	0.73	0.71	1.13	5.26
Диаммофоска	0.64	0.79	1.11	0.28	0.73	0.54	1.51	5.68
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	0.65	0.82	1.11	0.28	0.73	0.58	1.41	5.61
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> + KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0.71	0.86	1.13	0.28	0.74	0.55	1.52	5.30

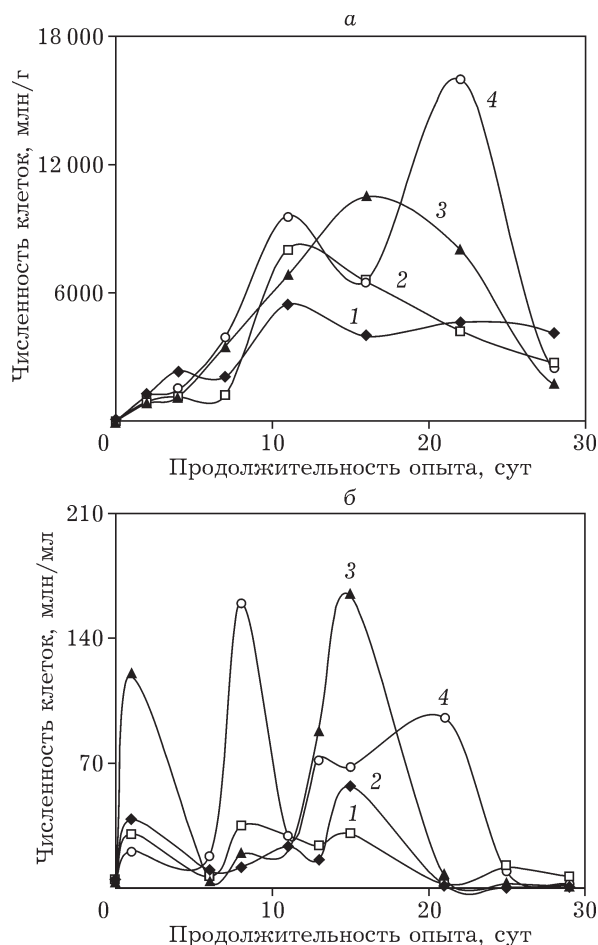


Рис. 2. Динамика численности аборигенной микрофлоры при биодеструкции остаточного нефтяного загрязнения в механической (а) и жидкой (б) частях шлама при внесении дополнительных минеральных субстратов: 1 – контроль, 2 – диаммофоска, 3 –  $K_2HPO_4$ , 4 –  $KNO_3$ .

ТАБЛИЦА 3

Структурно-групповой состав хлороформенных экстрактов и соотношения между *n*-алканами и изопреноидными УВ в их насыщенной фракции

Пробы	Групповой состав, % на хлороформенный экстракт				Соотношения		
	Me-Nn	Nn-Ar	Смолы	Асфальтены	$n-C_{27}/n-C_{17}$	<i>n</i> -алканы/изоалканы	$(Pr + Ph)/(n-C_{17} + n-C_{18})$
Исходная модель шлама	44.08	40.46	15.14	0.25	0.15	3.21	0.84
<i>Отмыв композицией</i>							
Отмыв 1	40.57	35.82	21.19	2.42	0.17	3.67	0.77
Отмыв 2	41.08	36.41	20.18	2.53	0.20	3.69	0.79
Отмыв 3	40.49	36.75	20.69	2.07	0.20	3.76	0.76
<i>Биодеструкция остаточного нефтезагрязнения в механической части шлама</i>							
Исходная	41.36	36.93	20.77	2.94	0.16	3.78	0.71
Контроль	41.82	33.74	23.53	0.91	0.16	2.14	1.31
Диаммофоска	63.45	15.91	19.89	0.75	0.15	0.73	5.36
<i>Биодеструкция остаточного нефтезагрязнения в жидкой части шлама</i>							
Исходная	67.58	11.03	18.56	2.83	0.22	3.98	0.72
Контроль	63.51	14.18	16.68	5.63	0.18	3.89	0.68
Диаммофоска	52.20	21.54	22.38	3.93	0.09	3.42	0.68

количественно определить снижение нефтезагрязнения оказалось невозможно методически.

Глубина изменения состава нефтезагрязнения в механической и жидкой частях шлама зависит от численности микрофлоры.

Так, в структурно-групповом составе нефтезагрязнения в механической части шлама возросла доля кислородсодержащих структур, коэффициент ароматичности, коэффициент разветвленности, снизилось отношение биаренов к триаренам, что указывает на протекающий процесс биодegradации. Наибольшие изменения отмечены в опыте с диаммофоской (см. табл. 2).

После биодеструкции в жидкой части шлама отмечено незначительное увеличение степени ароматичности и доли кислородсодержащих структур, а также незначительные изменения в соотношении разных классов ароматических УВ (см. табл. 2).

В соответствии с данными ЭЖАХ хлороформенный экстракт исходного нефтезагрязнения характеризуется повышенной концентрацией УВ (84.54 %) и низким содержанием асфальтенов (0.25 %) (табл. 3).

После отмыва композицией в хлороформенных экстрактах снижается содержание углеводородов и повышается доля смолисто-асфальтеновых компонентов (см. табл. 3). По данным ГЖХ, в экстрактах исследованных проб (за исключением экстрактов, получен-

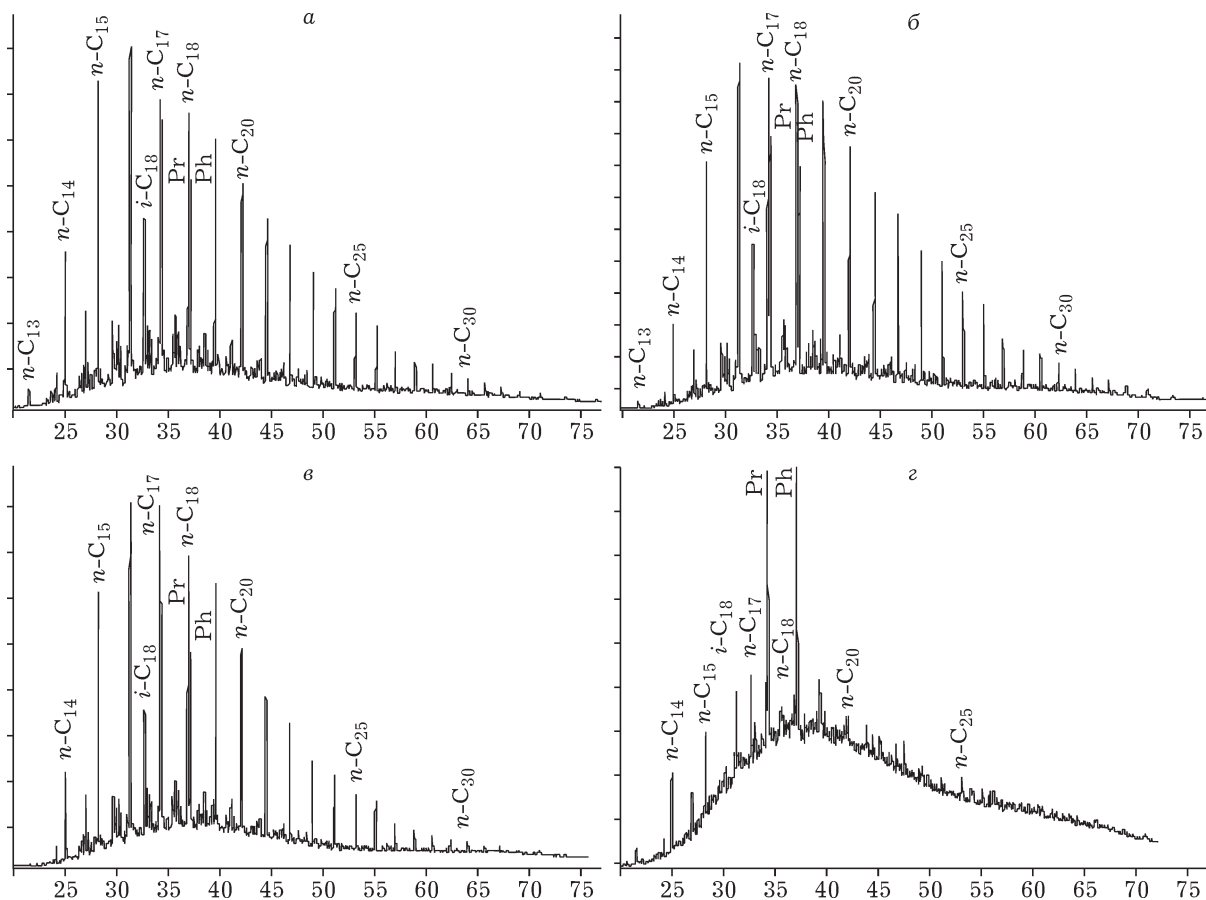


Рис. 3. Хроматограммы насыщенной фракции хлороформенных экстрактов. Здесь и на рис. 4: а – исходный образец нефтешлама, б – после отмыва 1-й партии композицией, в – жидкая фаза после биодegradации с диаммофоской, г – механическая фаза после биодegradации с диаммофоской.

ных из биодegradированных проб механической части шлама) *n*-алканы существенно преобладают над ациклическими изопренанами (см. табл. 3, рис. 3).

Молекулярно-массовое распределение *n*-алканов после отмыва практически не изменяется, незначительно повышается относительное содержание *n*-алканов по сравнению с изоалканами, а изопреноидный коэффициент немного снижается (см. табл. 3).

После биодegradации наиболее значительные изменения группового и углеводородного состава отмечены для механической части шлама: снизилось содержание асфальтенов, изменилось молекулярно-массовое распределение *n*-алканов и изопреноидов в сторону повышения относительной концентрации последних, уменьшилось отношение *n*-алканов к изоалканам, значительно увеличился изопреноидный коэффициент. Максимальные преобразования отмечены для варианта со

стимуляцией аборигенной микрофлоры диаммофоской: соотношение *n*-алканов и изоалканов уменьшилось с 3.78 до 0.73, изопреноидный коэффициент вырос с 0.71 до 5.36, что свидетельствует о значительной биодеструкции *n*-алканов (см. табл. 3, рис. 3) [9].

После биодеструкции нефтезагрязнения в жидкой фазе зафиксированы изменения на уровне группового состава: уменьшилась концентрация углеводородов, как метанонафтеновых (Me–Nn), так и нафтеноароматических (Nn–Ar); увеличилось относительное содержание смол и асфальтенов. На уровне индивидуального состава незначительно снизилось отношение *n*-алканов к изоалканам (от 3.98 в исходном образце до 3.42 при стимуляции диаммофоской). Молекулярно-массовое распределение *n*-алканов и изопреноидов близко к таковому в исходной пробе, следовательно, изопреноидный коэффициент не изменился (см. табл. 3, рис. 3).

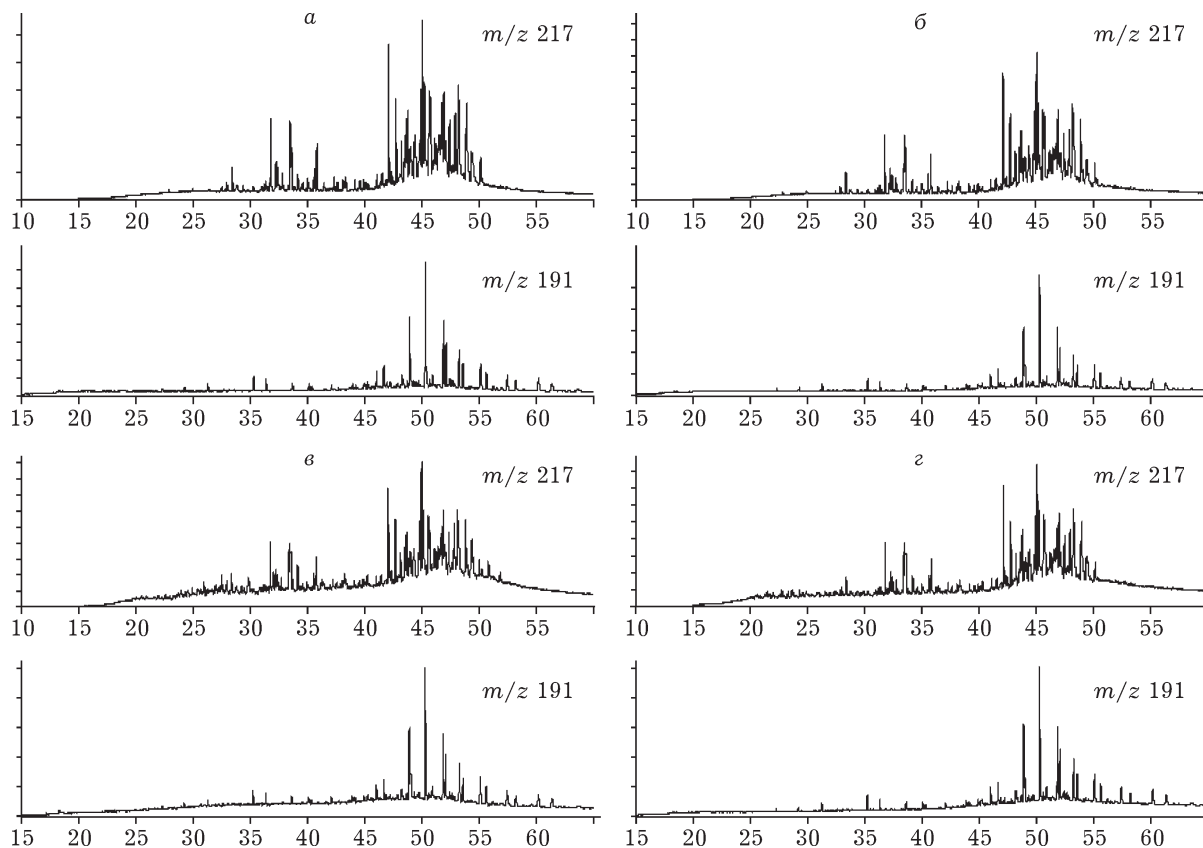
Рис. 4. Масс-фрагментогаммы стеранов ( $m/z$  217) и терпанов ( $m/z$  191). Обозн. см. рис. 3.

ТАБЛИЦА 4

Изменение состава стеранов после отмыва нефтешламов композицией и последующей биодеструкции остаточного нефтезагрязнения в механической и жидкой частях шлама

Пробы	Диастераны/регулярные стераны	Стераны $C_{29}$		
		20S/20S + 20R	$\beta\beta(20S + 20R)/\alpha\alpha 20R$	$\beta\beta/\alpha\alpha + \beta\beta$
Исходная	0.58	0.47	3.53	0.54
<i>Отмыв композицией</i>				
Отмыв 1	0.58	0.46	3.61	0.54
Отмыв 2	0.57	0.46	3.50	0.55
Отмыв 3	0.55	0.46	3.68	0.55
<i>Биодеструкция остаточного нефтезагрязнения в механической части</i>				
Исходная	0.56	0.46	3.62	0.55
Контроль	0.56	0.46	3.63	0.55
Диаммофоска	0.57	0.48	3.27	0.51
<i>Биодеструкция остаточного нефтезагрязнения в жидкой части</i>				
Исходная	0.53	0.48	3.06	0.49
Контроль	0.59	0.47	3.12	0.53
Диаммофоска	0.56	0.47	3.54	0.54

Хромато-масс-спектрометрическое исследование насыщенной фракции показало, что биодеструкция не повлияла на состав стеранов и терпанов. Масс-фрагментограммы стеранов и терпанов исследованных проб идентичны (рис. 4), а 25-норгопаны не идентифицируются, в то время как их присутствие и/или преобладание над регулярными гопанами обычно указывает на интенсивное протекание биодеградаци [10, 11].

Параметры по составу стеранов, которые используются для оценки степени биодеградаци нефти и органического вещества [9], также близки (табл. 4), что указывает на невысокий уровень биодеградаци, который претерпели пробы в ходе проведенного эксперимента.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение мощщей композиции для отмыва нефтешлама с невысокой степенью углеводородного загрязнения (порядка 5 %) обеспечивает очистку на 55–75 % в зависимости от числа циклов ее использования. Последующая биодеструкция аборигенной микрофлорой дополнительно снижает загрязнение за месяц на 20–30 %. В механической части шлама микрофлору целесообразно стимулировать азот- и фосфорсодержащими минеральными субстратами (в случае доотмыва шлама водой после композиции), в жидкой части шлама минеральное питание обеспечивается компонентами композиции.

Изменения структурно-группового и индивидуального состава УВ в жидкой части шлама соответствуют начальной, а в механической части – средней стадии биодеградаци,

что свидетельствует о недостаточной активности аборигенной микрофлоры. Следовательно, для более глубокой деструкции необходимо либо более продолжительное время, либо интродукция высокоактивных штаммов-деструкторов углеводородов.

Работа выполнена при поддержке СО РАН, УрО РАН, ДВО РАН и НАНУ (интеграционный проект № 31 “Разработка фундаментальных основ интегрированных сорбционных, каталитических и микробиологических методов для охраны окружающей среды”).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Алиев С. А., Гаджиев Д. А. // Изв. АН АзССР. Сер. биол. наук. 1977. № 2. С. 46–49.
- 2 Юльtimiрова И. А. Проблемы утилизации нефтешламов [электронный ресурс] // Законодательство Тюменской области: сетевой журнал. 2003. URL: <http://law.admtymen.ru/noframe/nic?d&nd=466200921&prevDoc=466200795> (дата обращения 13.10.2010).
- 3 Андерсон Р. К., Бойко Т. Ф., Багаутдинов Ф. Я. // Защита от коррозии и охрана окружающей среды. 1994. № 2. С. 16–18.
- 4 Сваровская Л. И., Алтунина Л. К. // Нефтехимия. 2005. Т. 45, № 2. С. 157–160.
- 5 Филатов Д. А., Сваровская Л. И., Алтунина Л. К. // Вода: химия и экология. 2011. № 2. С. 41–46.
- 6 Алтунина Л. К., Сваровская Л. И., Филатов Д. А., Овсянникова В. С. // Безопасность жизнедеятельности. 2011. № 11. С. 21–24.
- 7 Романенко В. И., Кузнецов С. И. Экология микроорганизмов пресных водоемов. Л.: Наука, 1974. 270 с.
- 8 Большаков Г. Ф. Инфракрасные спектры насыщенных углеводородов. Ч. 1: Алканы. Новосибирск: Наука, 1986. 176 с.
- 9 Современные методы исследования нефти: справ.-метод. пособие. / под ред. А. И. Богомолова, М. Б. Тямяно, Л. И. Хотынцевой. Л.: Недра, 1984. 431 с.
- 10 Каширцев В. А., Конторович А. Э., Филп Р. П., Чалая О. Н., Зуева И. Н., Иванова И. К. // Геология и геофизика. 2001. Т. 42, № 11–12. С. 1792–1800.
- 11 Peters K. E. The Biomarker Guide. 2nd ed. / K. E. Peters, C. C. Walters, J. M. Moldovan (Eds.). USA, NY: Cambridge University Press, 2007. P. 1155.