

Методы ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов
на грунте по in situ-технологии

План

- ▶ 1. Общие сведения
- ▶ 2. Биологические методы
- ▶ 3. Физико-химические методы
- ▶ 4. Термические методы
- ▶ 5. Комбинированные методы




1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

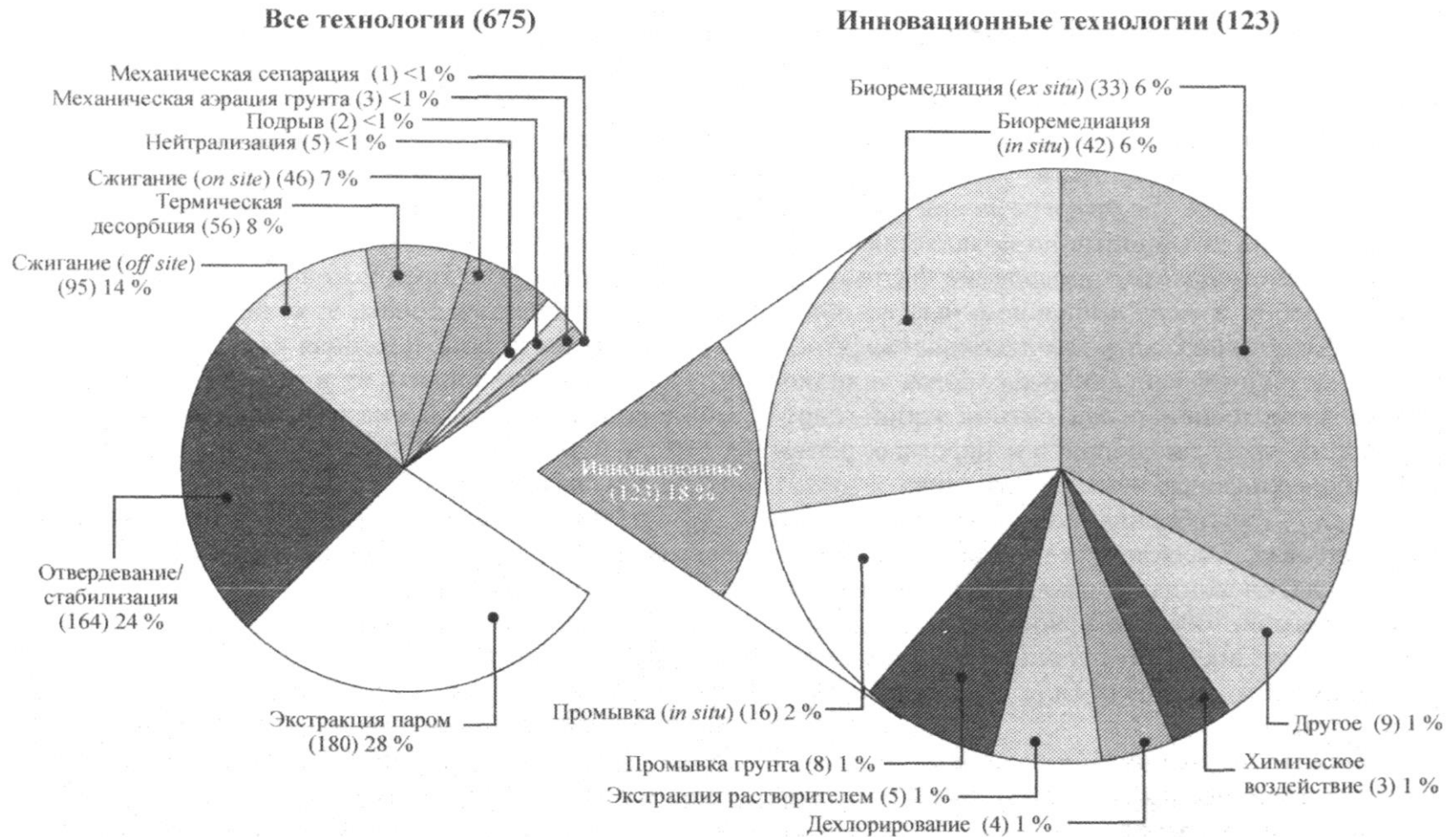
Почвы считаются загрязненными нефтью и нефтепродуктами, если их концентрация достигает уровня, при котором наблюдаются следующие процессы:

- ▶ угнетение или деградация растительного покрова;
 - ▶ уменьшение продуктивности сельскохозяйственных земель;
 - ▶ нарушение природного равновесия в почвенном биоценозе;
 - ▶ вытеснение одним-двумя видами бурно произрастающей растительности остальных видов, ингибирование деятельности почвенных микроорганизмов и беспозвоночных животных, сокращение видового разнообразия и т. п.;
 - ▶ вымывание нефти и нефтепродуктов из почв в подземные или поверхностные воды;
 - ▶ изменение свойств и структуры почв;
 - ▶ заметное увеличение доли углерода нефти и нефтепродуктов в некарбонатном (органическом) углероде почв.
-




-
- ▶ Технологии ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов на грунт классифицируются как *in situ* и *ex situ*.
 - ▶ Технология *in situ* применяется непосредственно на месте загрязнения, что является ее преимуществом перед технологией *ex situ*. Недостатком является гетерогенная природа субстрата участков восстановления как с геологической точки зрения, так и с точки зрения распространения загрязнения.
-
- 

Распределение методов очистки нефтезагрязненных почв по количеству их применений



2. БИОЛОГИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ



-
- ▶ Биологические методы имеют серьезные преимущества перед другими методами (экологическая чистота и безопасность; минимальное нарушение физического и химического состава очищаемых объектов и др.). Большинство технологий биологической очистки дешевы и не очень трудоемки.
 - ▶ Их эффективность высока при низких концентрациях загрязняющего вещества, когда многие другие методы уже не работают.
-
- 

Метод основан на посеве стойких к нефтяным загрязнениям и активизирующих почвенную микрофлору растений. Такие растения способствуют процессам разложения, стабилизации или устранения загрязняющих веществ из почвы.

- ▶ Данная технология применяется в основном на окончательной стадии рекультивации загрязненных почв. При этом органические загрязняющие вещества могут модифицироваться в области корневой системы растений, а также в черенках или листьях.
- ▶ Преимущества метода:
- ▶ дешевизна;
- ▶ не требует сложного технического обслуживания.
- ▶ Недостатки метода:
- ▶ корни растений способны эффективно очищать почву только на определенной глубине;
- ▶ от остатков растений необходимо избавляться как от вредных отходов;
- ▶ очистка сильно загрязненных почв может быть слишком долгосрочной. Ввиду этого экономически целесообразнее использовать данный метод для восстановления почв с низкой концентрацией загрязняющих веществ.



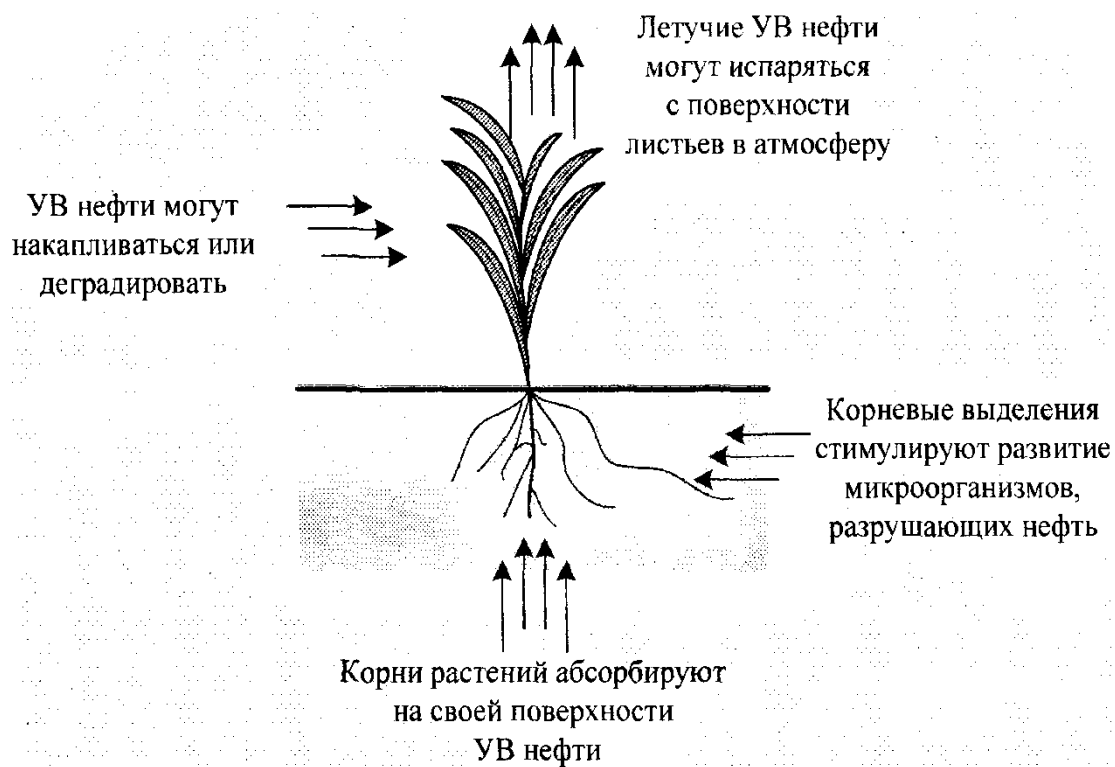
-
- ▶ злаки — ежа сборная, полевица белая, тимофеевка луговая, лисохвост короткоостный, овсяница луговая, овсяница красная, кострец безостый, кострец прямой, бекмания восточная, волоснец сибирский, мятлик высокогорный (для полярной тундры), луговик северный (для песчаной и каменистой почвы);
 - ▶ 2) бобовые — люпин многолетний, лядвенец рогатый, клевер шведский, клевер луговой, клевер ползучий, люцерна, эспарцет;
 - ▶ 3) дикорастущие виды местной флоры — пырей ползучий, вейник наземный, канареечник тростниковидный, частуха подорожниковая, рогоз широколистный, хвощ лесной, осока, ситник жабий;
-



-
- ▶ Выделяют четыре основных механизма очистки загрязнений с помощью растений :
 - ▶ фитостабилизация,
 - ▶ фитодегградация,
 - ▶ фитоиспарение,
 - ▶ ризодеградация.



Основные механизмы фиторемедиации почвы, загрязненной нефтью или нефтепродуктами



Биодеградация

Активация аборигенной микрофлоры

Внесение культур микроорганизмов

Применение комплексных препаратов и методов



Способы активации микрофлоры

- ▶ механические: рыхление, частые вспашки, дискование, распашка загрязненных нефтью земель. Применяется также смешивание загрязненной почвы с чистой, после чего активизируется микрофлора, и почва становится пригодной для выращивания растений;
- ▶ поддержание оптимальной температуры (загрязненную почву зимой покрывают черной полиэтиленовой пленкой для повышения температуры, а летом — такой же пленкой, только прозрачной, для снижения испарения с поверхности);
- ▶ электрокинетический (за счет электрического тока обеспечивается миграция микроорганизмов, имеющих собственный заряд в загрязненной зоне, что гарантирует более быструю и равномерную очистку грунта);



Способы активации микрофлоры

- ▶ ультразвуковой (разбивка крупных почвенных агрегатов на более мелкие, что, в свою очередь, увеличивает доступность загрязняющего вещества для микроорганизмов);
- ▶ внесение минеральных удобрений;
- ▶ внесение ПАВ, обеспечивающих диспергирование нефти и вследствие этого улучшающих ее контакт с микроорганизмами. Необходимо помнить, что повышение концентрации ПАВ до 5 % вызывает угнетение микрофлоры. С целью активизации биodeградации нефти в почве применяются ПАВ-С1, неонол АФ-14, ПАВ ОП-10, полиакрилонитрил. Сочетание применения ПАВ с внесением минеральных удобрений, особенно аммонийных форм азота и фосфора, ускоряет биodeградацию нефти;
- ▶ применение сточных вод ферм. Однако в каждом конкретном случае должно быть дано экологическое обоснование;
- ▶ внесение целлюлозосодержащих отходов — соломы, опилок. Эффективным является внесение опилок со стимуляторами разложения нефти.



Методы внесения культур микроорганизмов

- ▶ Методы могут применяться при массированном и аварийном загрязнении, в сложных условиях, при отсутствии развитого естественного биоценоза. Преимуществами этих методов являются их селективность и возможность выведения штаммов микроорганизмов, разрушающих сложные токсичные соединения. Но эффективность методов не всегда бывает одинаково высока, поскольку многие культуры «работают» лишь в относительно узком диапазоне условий. Кроме того, иногда происходит вырождение микроорганизмов до достижения необходимого уровня очистки. Их применение может нарушать естественные биоценозы.
-



Методы внесения культур микроорганизмов

- ▶ Обычно для очистки используют бактерии (*Bacterium, Actinomyces, Artrobacter, Thiobacterium, Desulfotomaculum, Pseudomonas, Hydromonas, Bacillus* и др.), а также низшие формы грибов. Часто применяют комплексные биопрепараты, которые содержат не только целый набор культур, но и питательные вещества.
- ▶ Используют также различного вида дрожжи. Для очистки почв и вод от пестицидов и гербицидов широко применяют грибки, бактерии и даже грибки с пересаженными бактериальными генами.



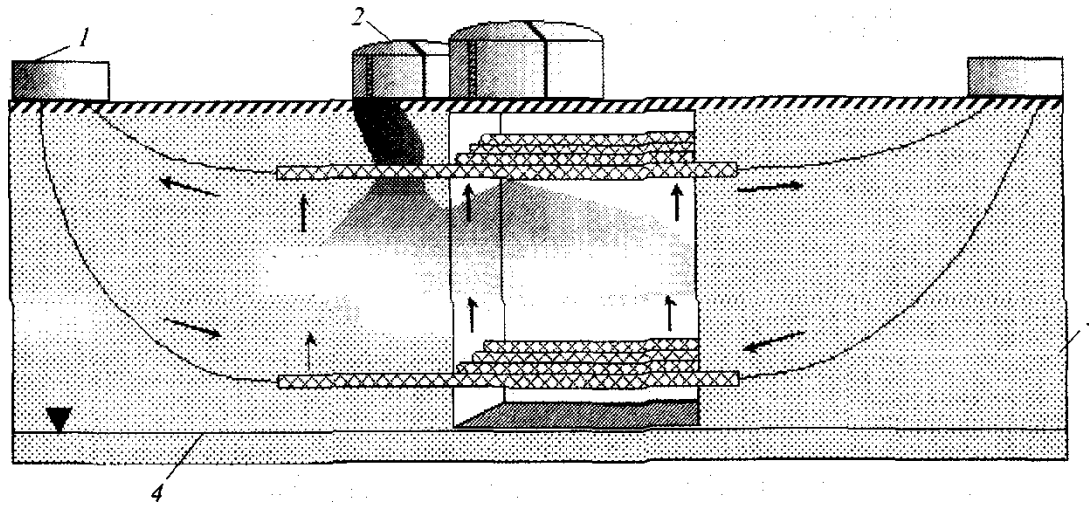
Биовентилирование

- ▶ *Биологическое удаление (вентилирование)* — способ очистки, пригодный для грунтов с крупным гранулометрическим составом или песков, загрязненных УВ. В загрязненном грунте бурят скважины, в которые подают воздух. Принудительное вентилирование увеличивает скорость биологического разложения. Биовентилирование может сочетаться с технологией откачки грунтовых испарений. В этом случае одна часть скважин используется для закачки воздуха, а другая — для откачки испарений с дальнейшей очисткой от летучих загрязняющих веществ.
-



Биовентиляция

- ▶ Многоуровневый внутригрунтовой реактор: 1 — компрессор, насосы, аэрационная установка; 2 — источник нефтяного загрязнения; 3 — УВ; 4 — водоносный горизонт; 5 — ненасыщенный грунт (зона аэрации)



Естественное разложение

Метод не является активной технологией восстановления почв; он основывается на самоочищающейся способности окружающей среды (обычно посредством активизации аборигенной микрофлоры). Главная задача — правильно оценить возможность использования этого метода на данной территории и проследить распространение загрязнения и очистку до завершения процесса.



Этапы процессов самоочистки

- ▶ физико-химическое разложение алифатических У В;
- ▶ микробиологическая деструкция главным образом низкомолекулярных УВ и новообразованных смолистых веществ;
- ▶ трансформация высокомолекулярных соединений — смол, асфальтенов, полициклических УВ.



Физико-химические факторы, влияющие на интенсивность биодеструкции УВ при самоочищении

- ▶ Основными физико-химическими факторами, определяющими жизнедеятельность микроорганизмов (рост, размножение, метаболизм), являются:
- ▶ температура;
- ▶ наличие физиологически доступной воды (влажность);
- ▶ аэрация;
- ▶ кислотность среды (рН);
- ▶ наличие биогенных элементов.



3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Методы:

- ▶ электрические (электролиз, электрофлотация, электрокоагуляция, электродеструкция, электрохимические окисление, выщелачивание, обеззараживание и ионный обмен (EIX), электродиализ) и электрокинетические (электроосмос, электрофорез и электромиграция);
- ▶ магнитные и электромагнитные, используемые для очистки подземных и поверхностных вод, почв и грунтов;
- ▶ гидродинамические (дренаж, откачка, шунтирование, фильтрование, т. е. любое удаление загрязняющих веществ с фильтрующим потоком жидкости);
- ▶ аэродинамические (различного рода продувки, вакуумная и паровакуумная экстракция).



Отвердевание

- ▶ процесс покрытия загрязняющего вещества материалами с низкой проницаемостью, при котором оно заключается в капсулу, для того чтобы сформировать твердый материал и ограничить перемещение загрязняющего вещества, уменьшить площадь поверхности, подверженную выщелачиванию. Отвердевание достигается химическими реакциями между загрязнителем и связывающим (укрепляющим) реактивом или механическими процессами. Отвердевание мелких частиц называется *микрoгерметизацией*, в то время как отвердевание большого блока или контейнера — *макрoгерметизацией*.
-

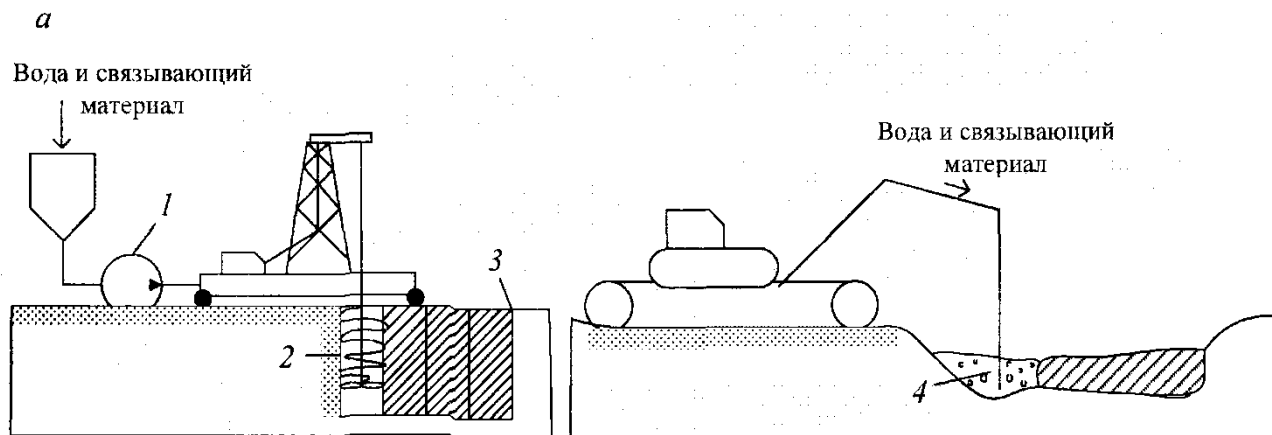


Стабилизация —

- ▶ процесс уменьшения агрессивности загрязняющего вещества с помощью химических реакций. Стабилизация химически нейтрализует опасные материалы или уменьшает их растворимость в окружающей среде. Физическая природа загрязняющего вещества в результате стабилизации может не меняться.



Метод стабилизации (отвердевания) в технологиях in situ: 1 — насос; 2 — буровая установка с эжектором; 3 — обработанный грунт, 4 — леремелжватель; 6) 1 — загрязненная порода,; 2 — экскаватор; 3 — весовой дозатор; 4 — смеситель;



Электрокинетическая очистка грунтов

- ▶ *Электроосмос* — процесс, при котором жидкость, содержащая ионы, передвигается относительно неподвижной заряженной поверхности минеральных частиц грунта, как в капиллярной поре (увлекая при этом и загрязнения). Определяющим фактором при оценке эффективности этого метода является электроосмотическая скорость потока, пропорциональная произведению силы электрического тока и потенциала. Электроосмотический перенос загрязнений эффективен только в глинистых породах.



Электромиграция —

- ▶ процесс, при котором ионы с зарядами разных знаков перемещаются в растворе с различной скоростью. Причем более подвижные ионы концентрируются у электрода с противоположным зарядом. Для увеличения эффекта разделения создают постоянный противоток ионов противоположного знака. Скорость электромиграции ионов в поровом растворе почв и грунтов пропорциональна напряженности электрического поля и валентности ионов. Электромиграция не зависит от пористости пород и поэтому является одним из основных процессов массопереноса заряженных загрязнений под действием постоянного электрического поля в глинах и суглинках.
-



электрофлотация —

- ▶ удаление твердых взвешенных частиц и нефтепродуктов за счет извлечения их на поверхность из жидкой фазы выделяющимися при электролизе пузырьками газа. Эффективность очистки резко возрастает при снижении размера пузырьков. Применяется для очистки поверхностных вод;



электрокоагуляция —

- ▶ агрегация частиц, содержащих загрязнение, под действием постоянного электрического поля. Применяется в методах очистки почв, грунтов, подземных и поверхностных вод. Используются железные и алюминиевые аноды, при растворении которых образуются гидроксиды, адсорбирующие загрязнение в ионном виде и выпадающие затем в осадок. Высокая эффективность метода (99,9 %) при плотности тока 400 А/м^2 является его преимуществом, выпадение в осадок на катоде гидроксида магния и карбоната кальция — недостатком;
-

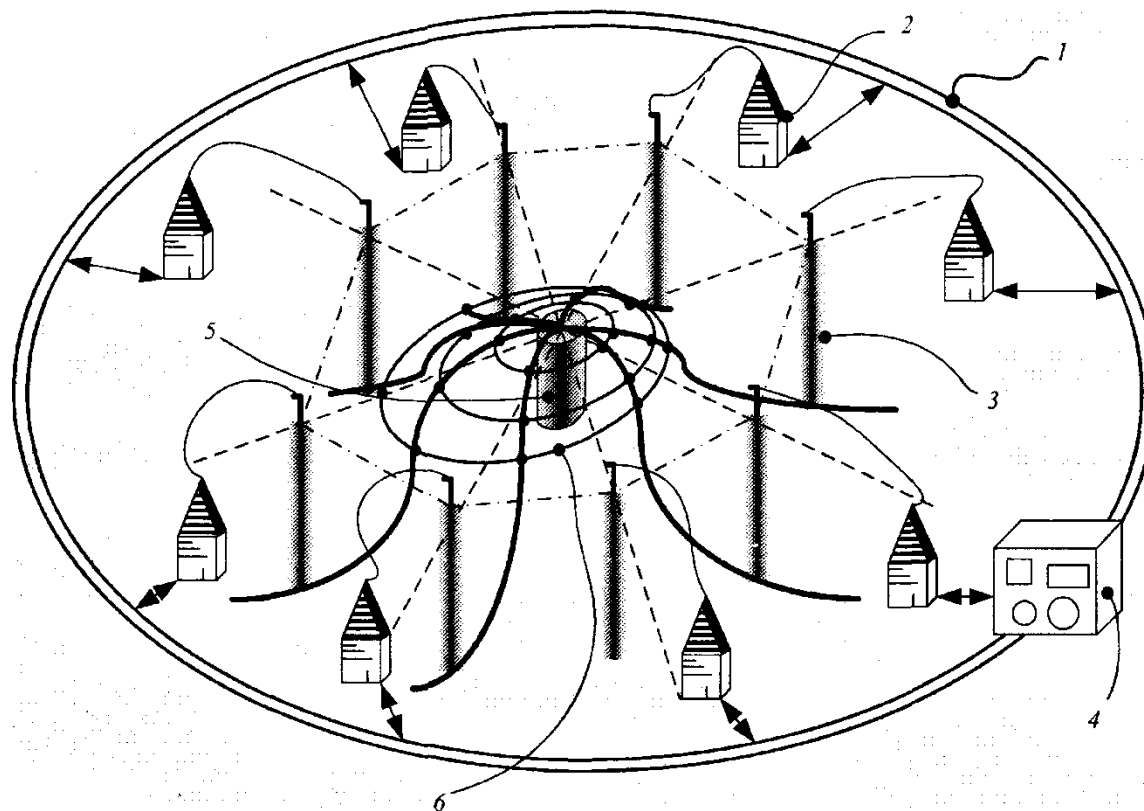


• электродеструкция —

- ▶ электрохимическое разложение (разрушение) токсичных органических соединений на электродах с образованием нетоксичных веществ. Метод применяют для очистки подземных и поверхностных вод, почв и грунтов. Преимущества метода — низкая стоимость и высокая эффективность очистки. При пропускании электрического тока через грунты электродеструкция органических соединений может проходить на поверхности минеральных частиц, например процесс, основанный на окислении органическогозагрязнения газовой фазой, образующейся *in situ* в результате электролиза порового раствора почв и грунтов и подземных вод. Образование газовой фазы — это результат создания кругового электрического заряда на частицах почвы и грунта под действием высокого напряжения переменного тока; • метод коронного разряда, который применяют для очистки от УВ (например, нафталина и бензина) почв и грунтов с низкой проницаемостью. Эффективность очистки — до 99 %. К недостаткам метода относится образование в процессе очистки углекислого газа. Для обработки цилиндрического объема почвы или грунта высотой и диаметром 10 м требуется номинальная мощность установки от 1,2 МВ до 5 кВ. Преимуществом этого метода является его низкая стоимость — 100-120 долл. за 1 м³. Для сравнения при использовании методов обработки с предварительным удалением грунта стоимость очистки возрастает до 200-1000 долл. за 1 м³;
-



Схема монтажа установки электрокинетической очистки грунтов: 1 — контур управления генераторами; 2 — генератор СВЧ-сигнала; 3 — скважина с электродом; - блок управления генераторами СВЧ-сигнала; 5 — скважина нефтепродукта; 6 — стоячая волна нефтепродукта



Промывка

- ▶ применяется при рассолении почв и грунтов и осуществляется путем затопления очищаемой площади с организацией дренажной сети. Эта сеть позволяет предотвратить распространение загрязненной воды за пределы территории, подвергающейся промывке. Длительность промывки достигает 1-2 лет, при этом очистка нефтезагрязненного грунта никогда не бывает полной.




Реагентное растворение (выщелачивание)

- ▶ используют в целях извлечения из загрязненных пород тяжелых металлов (свинца, олова, никеля, железа, хрома и кадмия), урана и соответствующих ему поливалентных металлов. В качестве реагентов применяют аммиачную селитру, хлористый калий, орто- и пирофосфаты, органические и неорганические кислоты. Как и при простом растворении, необходимо детальное изучение экологических последствий такой очистки. Для целей реабилитации грунтов метод не может быть применен как самостоятельный.



4. ТЕРМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

-
- ▶ Технологии термической экстракции способны обеспечить мобилизацию и удаление загрязняющих веществ из подпочвы. Нагрев ведет к повышению коэффициентов диффузии, водной растворимости и более быстрому испарению и обеспечивает мобилизацию загрязняющих веществ во многих случаях на несколько порядков быстрее, чем это возможно при окружающих условиях. Однако приведенные в подвижное состояние загрязняющие вещества из неводных жидкостей должны экстрагироваться из водно-паровой фазы. Применение технологий термического восстановления без надлежащей системы экстракции может привести к возникновению острых проблем вследствие неконтролируемой миграции загрязняющих веществ.
-
- 

Существуют три базовые технологии нагрева:

- ▶ электромагнитный нагрев;
- ▶ жидкостный нагрев;
- ▶ токовый нагрев.



Витрификация

- ▶ представляет собой процесс остеклования грунта при высокой температуре (от 1600 до 2000 °С), при этом часть загрязняющих веществ разлагается, а часть стабилизируется. Для витрификации (остеклования) грунтов используют электрический ток. После высокотемпературной обработки грунт приобретает высокие прочностные показатели и устойчивость к выветриванию и выщелачиванию. В результате электроплавания происходят изменения в минеральном составе и структуре породы. После обработки грунт содержит стекло и приобретает микрокристаллическую структуру. Передвижная витрификационная установка базируется на трех полутрейлерах. Электроэнергию обычно получают от энергосети с напряжением 12,5 или 13,8 кВ. Типичное потребление энергии составляет от 800 до 1,000 кВт • ч на 1 т обработанной почвы. Таким образом, в процессе витрификации могут быть уничтожены или устранены органические и в больших количествах иммобилизованные неорганические загрязнения почв, грунтов и других объектов геологической среды.
-



5. КОМБИНИРОВАННЫЕ МЕТОДЫ

-
- ▶ Ни один из рассмотренных выше способов очистки нефтезагрязненных грунтов не является универсальным. Для того чтобы добиться наилучших результатов, наиболее целесообразно применять комплексные методы. Разработка оптимального сочетания способов очистки — одна из актуальных задач ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов на грунте.



Если УВ находятся в твердом виде или сорбированы грунтом, то могут применяться следующие схемы *in situ*:

- ▶ химическая нейтрализация (стабилизация или отвердевание) + выщелачивание (или растворение) + удаление продуктов с раствором;
 - ▶ обработка сорбентами (физико-химические способы) + биodeградация + вынос продуктов с раствором;
 - ▶ химическое или физическое (термическое) отверждение на месте + биodeградация + создание защитного экрана;
 - ▶ термическая деструкция + выщелачивание + + вынос продуктов с раствором.
-



Если УВ находятся в жидкой фазе, то могут применяться следующие комбинированные схемы:

- ▶ 1) откачка (возможно с разбавлением) + водоочистка на поверхности;
- ▶ 2) электрообработка + откачка + водоочистка на поверхности;
- ▶ химическая или физико-химическая нейтрализация (осаждение) + биodeградация + защитный экран (или вынос продуктов с раствором);
- ▶ термодеструкция + биodeградация + защитный экран (или вынос продуктов с раствором).



Если загрязнитель находится в газовой фазе или представляет собой сорбированные газы, то в этом случае *in situ* могут применяться следующие схемы:

- ▶ термообработка + вакуумная экстракция + защитный экран;
- ▶ биодegradация + вакуумирование + промывка;
- ▶ химическая или физико-химическая нейтрализация + промывка (или вакуумирование).



▶ В зависимости от типа нефти и нефтепродуктов указанные схемы должны конкретизироваться в отношении применения того или иного способа воздействия. Особая проблема — утилизация конечных продуктов очистки или уничтожение извлеченных из грунта нефти и нефтепродуктов. Они должны складироваться на площадках временного хранения на непродолжительное время, т. к. это может привести к вторичному загрязнению. Отходы должны подвергаться промышленной переработке, вторичному использованию или конечному разложению до стадии нетоксичных соединений.

