

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПЕРЕРАБОТКИ БУРОВЫХ ОТХОДОВ ПО ИНТЕГРАЛЬНОЙ МИНЕРАЛЬНО-МАТРИЧНОЙ ТЕХНОЛОГИИ

В.А. Пастухова, И.И. Подлипский
Санкт-Петербургский государственный университет,
г. Санкт-Петербург, Россия

В пределах промплощадки буровой самым опасным объектом для окружающей среды является шламовый амбар-накопитель: попадающие туда отходы характеризуются повышенной концентрацией элементов (в том числе тяжелых металлов) и веществ, которые обладают хорошей миграционной способностью. Решением этой проблемы может стать новая технология переработки опасных отходов – интегральная минерально-матричная – исследованию эффективности которой и посвящена данная работа.

Основными типами отходов, образующихся в условиях промплощадки буровой, являются: отходы бурения (тип 1), под которыми понимаются буровой шлам, отработанный буровой раствор и буровые сточные воды, и хозяйственно-бытовые стоки (тип 2). Первый тип имеет в своей основе силикатную матрицу, второй – органическую.

Физико-химическая сущность исследуемой технологии преобразования опасных отходов различных типов (с силикатной и органической матрицей) состоит в искусственном воспроизводстве природных процессов минералообразования. В отличие от традиционного эcobетонирования, в описываемом методе переработки капсуляция экотоксикантов происходит в результате протекания химических реакций, которые встраивают экотоксиканты в структуру вносимых алюмосиликатов [1, 3-6, 9, 11].

Образуемый при переработке отходов по данной технологии искусственный материал является строительным материалом аналогичным грунтобетону. Разработчиком описанной в работе технологии является В.М. Кнатько, доктор технических наук, профессор кафедры грунтоведения и инженерной геологии Санкт-Петербургского государственного университета [10].

В рамках настоящей работы, для экологической оценки продукта переработки, при одинаковом отношении цемента и к общему объему отходов, варьировалось отношение бурового шлама и осадка сточных вод друг к другу. Всего было сформировано три состава, по 12 образцов готового материала в каждом (рис. 1.).

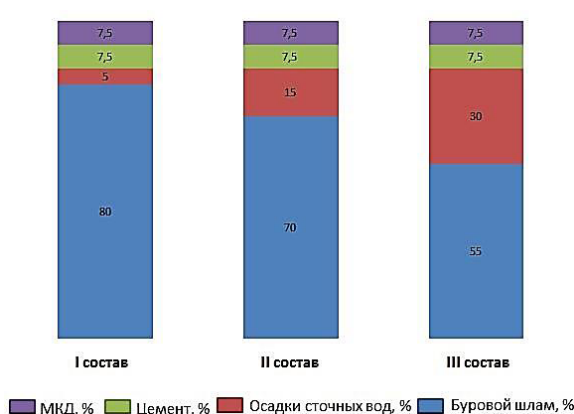


Рис. Соотношение компонентов в составе образцов грунта укрепленного

По истечению 5 суток образцы исследуются на наличие или отсутствие подвижных форм путем приготовления водных «вытяжек». Согласно методическим указаниям МУ 2.1.674-97 «Санитарно-гигиеническая оценка стройматериалов с добавлением промышленных отходов» под «вытяжками» условно понимается погружение образцов в дистиллированную воду на определенный срок [7-8]. Методика приготовления водных «вытяжек» соответствует вышеуказанным методическим указаниям, и образцы грунта укрепленного техногенного, использующиеся в длительном или постоянном контакте с водой (фундаменты, дорожные покрытия) должны погружаться в дистиллированную воду при соотношении объема образца и воды как 1:2. Исследования водных «вытяжек» проводят через 1, 3, 7, 10, 20 суток выдержки материала в воде при температуре 20°C. После отбора пробы смена воды не производится, объем ее доводится до первоначального. Объем одной отбираемой пробы составлял 10 мл. В лаборатории, при расчете концентрации веществ в растворе, учитывался эффект разбавления с пересчетом на реальную концентрацию в системе.

Статистические исследования и оценки проводились в программе Statistica 6.0. В первую очередь была выполнена гомогенизация выборок и проведен анализ основных статистических параметров с использованием модуля «Описательная статистика (Basic Statistics and Tables)». Для описания процессов изменения структуры поверхности и миграционной способности поллютантов, а также динамики развития этих процессов, по каждому составу в пределах экспозиций 1-3-7-10-20 суток был проведен регрессионный анализ. Для которого использовались средние значения содержания элементов по каждому составу, нормированные на ПДК. Выводы о характере миграции элементов в раствор делались на основании графиков линейных трендов и значений коэффициентов аппроксимации. Линия тренда отражает общее направление процесса, а уравнение, которое ее

описывает, имеет вид: $y=ax+b$, где a – tg угла наклона линии тренда к оси OX , величина которого характеризует динамику увеличения концентрации.

На основе полученных результатов регрессионного анализа все элементы и вещества были разделены на 4 группы, характеризующиеся динамикой изменения концентрации с 1 по 20 сутки.

Первую группу элементов составляют медь и цинк, которые имеют практически идентичные линии трендов в пределах каждого из составов. В образцах I состава на 1-20 сутки не зафиксировано превышение ПДК, но тенденция к повышению концентрации Cu и Zn , судя по линии тренда ($tg=0,16$ (Cu); $tg=0,15$ (Zn)), возможна при более длительном времени экспозиции (на 2 период аппроксимации). Однако, теоретически, после достижения определенной концентрации ионов Cu и Zn в растворе их содержание должно установиться на определенном уровне. Это объясняется тем, что в раствор переходят только те элементы, которые находятся на поверхности – границе раздела двух сред. С другой стороны, объем поллютантов полностью иммобилизован, то есть прочно встроены в структуру образца и не переходят в раствор. Концентрация Cu и Zn в вытяжках образцов II состава постепенно растет до 10-х суток, после чего тенденция к увеличению падает ($tg=0,25$ (Cu); $tg=0,24$ (Zn)), в отличие от образцов III состава, где с 10 по 20 сутки отмечается резкое увеличение концентраций и превышение ПДК в 3,5 раза ($tg=0,47$ (Cu); $tg=0,50$ (Zn)). Характерную интенсивность динамики перехода в раствор элементов первой группы видно на графике, где наибольший угол наклона линии тренда отмечается к графику, описывающему III состав.

Элементы второй группы, которая была выделена в ходе регрессионного анализа – это Mn и Co . Их сходство обусловлено химическими особенностями – кобальт является типичным манганофилом. В вытяжках образцов I состава наблюдается небольшая тенденция к снижению концентрации данных ионов ($tg=-0,03$ (Mn , Co)). Увеличение содержания Mn и Co в пробах по II составу носит линейный равномерный характер, а динамика перехода их в раствор в 1,5 раза интенсивнее, чем у элементов, которые были выделены в первую группу. К 20-м суткам концентрация Mn и Co в 2 раза превышает ПДК ($tg=0,43$ (Mn); $tg=0,42$ (Co)). По III составу отмечается интенсивная динамика перехода данных металлов в раствор и уже на 1-е сутки их концентрация превышает ПДК в 1,5 раз, а на 20-е сутки – почти в 8 раз ($tg=1,52$ (Mn , Co)).

В третью группу было отнесены Fe , Al и нефтепродукты. Причины формирования данной ассоциации носят, вероятно всего, физико-химический характер – эти вещества образуют коллоидные формы, следовательно, сходство динамики их перехода в раствор объясняется одними и теми же факторами. В целом, данная группа отличается более интенсивной динамикой изменения содержания в водной вытяжке. Наиболее стабильными являются, как и в предыдущих случаях, образцы I состава, который характеризуется наименьшими углами наклона линии тренда ($tg=0,20$ (Fe); $tg=0,18$ (Al); $tg=0,27$ (НП)). Менее устойчив II состав: к 20-м суткам содержание веществ, отнесенных к данной группе, превышает ПДК почти в 4 раза. Самый нестабильный III состав: уже на 3 сутки наблюдается превышение ПДК по Fe , Al и нефтепродуктам в 2 раза, а на 20-е концентрация их составляет более 8 ПДК.

Четвертая группа объединяет типичные элементы-органотропы – это Cd , Ni , Hg и Pb . Вероятно, эта группа тяжелых металлов образует хелатные формы. Как известно, хелаты хорошо растворимы в воде, поэтому они могут участвовать в дополнительной капсуляции тяжелых металлов только в случае их локализации внутри структуры. Вытяжки I состава по Cd , Ni , и Pb вплоть до 20-х суток не превышают ПДК, по Hg на 20-е сутки концентрация составляет 1,5 ПДК. Как и в предыдущих случаях, линии тренда описывают общие тенденции к увеличению концентрации поллютантов на ближайшие сутки, однако динамика их для образцов I состава невелика ($tg=0,23$ (Cd); $tg=0,19$ (Ni); $tg=0,34$ (Hg); $tg=0,14$ (Pb)). Образцы II состава характеризуются интенсивной динамикой выхода в раствор Cd и Hg ($tg=4,26$ (Cd); $tg=22,01$ (Hg)) и относительной эффективностью капсуляции Ni и Pb ($tg=0,50$ (Ni); $tg=0,23$ (Pb)). В то время, как Cd и Hg уже на 7 сутки превышают ПДК в 4,5 и 1,5 раза соответственно, содержание Ni на 20-е сутки превышено относительно ПДК в 2,5 раза, а Pb в 1,5 раза. Линия тренда к графику содержания свинца характеризуется небольшим углом наклона, что, говорит о незначительном увеличении его концентрации со временем, следовательно, можно сделать вывод, что капсулирование данного поллютанта возможно и в пределах II состава.

На основе проведенной статистической оценки можно сделать вывод, что образцы III состава не являются стабильной системой, обладающей способностью удерживать в своей структуре опасные поллютанты. В сравнении с ним образцы II состава отличаются относительной стабильностью капсуляции некоторых элементов, что не является достаточно эффективным, так как в состав отходов входит множество опасных элементов, миграция которых в окружающую среду может привести к катастрофическим последствиям. С этой точки зрения, самым надежным является I состав, отличающийся наименьшим процентным содержанием в своем составе осадка сточных вод (не превышающее 5% от общего объема перерабатываемых отходов).

Согласно технологическому регламенту (ТР-5745-002/2-57901546-2013 Переработка отходов бурения (буровой шлам, буровой раствор и буровые сточные воды) в грунт укрепленный техногенный) материал может использоваться для устройства оснований и нижних слоев покрытий автомобильных дорог и аэродромов, конструктивных слоев оснований автомобильных дорог и промышленных площадок (в том числе кустовых), гидроизоляционных конструктивных слоев, а также геохимических барьеров (например, при рекультивации шламохранилищ, свалок, оборудовании полигонов для хранения отходов) [7, 12].

Литература

1. Водолеев А.С., Зубко И.А. Утилизация осадков сточных вод: из опасных отходов – в удобрения. // Экология Сибири: практика решения проблем. № 5 (130), 2008 г., с. 29-32.

2. ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования Гигиенические нормативы.
3. Кнатько В.М. Теория синтеза неорганических вяжущих веществ в дисперсных грунтах: Учеб.пособие. Л.: Ленинградский ун-т, 1989. 92с.
4. Кнатько В.М., Кнатько М.В., Щербакова Е.В. ИММ-технология против отходов. Искусственное воспроизводство природных процессов минералообразования – перспективное направление обезвреживания и утилизации промышленных отходов. // Энергия: экономика, техника, экология, 2001, №12.
5. Кнатько В.М., Щербакова Е.В. Регенерация загрязненных вод новыми видами алюмосиликатных сорбентов // Сергеевские чтения, М., 2001. Вып.3.
6. Кнатько В.М., Щербакова Е.В., Владимирская Н.В., Кнатько М.В. Физико-химическое преобразование активных илов в строительные материалы и удобрения. // Материалы международной конференции «Экологическая геология и рациональное недропользование». СПб, 2000.
7. Кнатько М.В., Кнатько В.М., Подлипский И.И., Камышев В.Ю. Утилизация нефтяных и нефтехимических отходов в производстве продукции путем оптимального сочетания различных видов отходов // Нефть. Газ. Новации, 2013 г. № 10, с. 75-80.
8. МУ 2.1.674-97. Санитарно-гигиеническая оценка стройматериалов с добавлением промышленных отходов;
9. Основы экогеологии, биоиндикации и биотестирования водных экосистем / Под ред. В.В. Куриленко: Учеб. пособие. – СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2004. – 448с.
10. Пастухова В.А., Подлипский И.И., Кнатько М.В. Методика проведения эколого-геологической оценки совместной переработки отходов бурения и осадков сточных вод по интегральной минерально-матричной технологии. // Школа экологической геологии и рационального недропользования: материалы XV межвузовской молодежной научной конференции. СПб., 2015, с.217.
11. Патент № 2096081 (Российская Федерация). Кнатько В.М., Щербакова Е.В. Способ производства сорбента тяжелых металлов и других загрязнителей на основе глинистых пород // Офиц. бюл. Рос. агентства по патентам и тов. знакам. 1997. №32, с. 169.
12. Патент №2084417 (Российская Федерация). Кнатько В.М., Щербакова Е.В. Смесь для рекультивации шламохранилищ. // Офиц. бюл. Рос. агентства по патентам и тов. знакам 1997 №20, с. 248.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ И СОСТАВА УГЛЕВОДОРОДОВ В ЧИСТЫХ И НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫХ ВОДЕ И ТОРФЕ МАЛОИЧСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

А.В. Переседова, К.А. Степанцова

Научные руководители: ассистент М.А. Дучко¹, ведущий инженер Д.И. Чуйкина²

¹ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

²ФГБУН Институт химии нефти СО РАН, г. Томск, Россия

Загрязнение природной среды нефтью и нефтепродуктами – острейшая экологическая проблема во многих регионах России. Химическое загрязнение почвенного покрова происходит практически на всех стадиях технологического процесса нефтедобычи. Негативное воздействие нефтедобычи обусловлено как непосредственной деградацией почвенного покрова на участках разлива нефти, так и воздействием ее компонентов на сопредельные среды, вследствие чего продукты трансформации нефти обнаруживаются в различных объектах биосферы. Последствия нефтяного загрязнения природной среды определяются совокупностью следующих факторов: количеством и составом загрязняющих веществ, интенсивностью механических повреждений. От совместного действия этих факторов будет зависеть, приспособится ли экосистема к новым условиям и начнет ли восстанавливать свои функциональные звенья или она перейдет от нестабильного состояния к полной деградации.

При попадании нефти и нефтепродуктов в почву происходят глубокие и часто необратимые изменения физических, морфологических, физико-химических, микробиологических свойств, а иногда и существенная перестройка почвенного профиля, что приводит к потере плодородия и отторжению загрязненных территорий из хозяйственного использования.

Загрязнение нефтью почвенной массы приводит к изменениям в химическом составе, свойствах и структуре почв. Прежде всего, это сказывается на гумусовом горизонте: количество углерода в нем резко увеличивается, но битуминозные вещества значительно ухудшают свойства почвы как питательного субстрата для растений. Кроме того, вследствие гидрофобности нефти, затрудняется поступление влаги к корням растений, что приводит к физиологическим изменениям последних. Углеводороды нефти способны образовывать в процессе трансформации токсичные соединения, обладающие канцерогенными свойствами, характеризующимися стойкостью к микробиологическому расщеплению и способностью переходить в растения, что значительно снижает качество возделываемых культур и создает определенную угрозу для здоровья человека [1,2].

Ограниченность земельных ресурсов ставит неотложную задачу возврата в хозяйственное использование всех видов нарушенных и деградированных почв, в том числе нефтезагрязненных. К настоящему времени во многих нефтедобывающих районах сложилась неблагоприятная экологическая ситуация, которая ухудшается из-за учащающихся нефтяных разливов.