

## ГЕОЭКОЛОГИЯ

УДК 502.55

**Технологические решения очистки подземных вод от растворенных нефтепродуктов****Н.Г. Максимович, В.Т. Хмурчик, А.Д. Деменев, О.А. Березина, А.А. Мизев**

Пермский государственный национальный исследовательский университет

614068, Пермь, ул. Букирева, 15. E-mail: demenevartem@gmail.com

*(Статья поступила в редакцию 1 ноября 2023 г.)*

Приоритетом в нефтяной промышленности является снижение техногенной нагрузки на компоненты окружающей среды. Современные технологии позволяют минимизировать негативное воздействие на водные объекты, грунты, растительность и т.д. Однако разработка эффективных технических решений, направленных на очистку подземных вод от нефтепродуктов, продолжается. Существуют механические, физико-химические и биологические методы борьбы с нефтяным загрязнением. Каждый метод имеет преимущества и ограничения, может быть использован в разных ситуациях. Предложена технология очистки подземных вод на основе биотехнологического метода и дозированной подачи кислорода. Рекомендованное решение может быть использовано как самостоятельное природоохранное мероприятие, так и в дополнение к существующим.

Ключевые слова: *подземные воды, загрязнение, растворенные нефтепродукты, очистка, биотехнологические методы.*

DOI: 10.17072/psu.geol.22.4.390

**Введение**

Загрязнение природной среды нефтью и сопутствующими загрязнителями – острейшая экологическая проблема во многих регионах мира. Загрязнение компонентов окружающей среды может происходить практически на всех стадиях технологического процесса нефтедобычи, транспортировки или переработки нефти. Негативное воздействие может быть обусловлено как непосредственной деградацией почвенного покрова, донных отложений поверхностных или подземных вод, так и комплексным воздействием на сопредельные среды, вследствие чего продукты трансформации нефти обнаруживаются в различных объектах биосферы (Андреева, 1981; Давыдова, Тагасов, 2004; Миронов, 1973; Пряничникова, 2018; Соколов и др., 2015; Солнцева, 1998; Фащук и др., 2003).

Распространение углеводородов в гидросфере носит крайне сложный и трудно прогнозируемый характер: нефтепродукты обладают высокой миграционной способно-

стью в подземных водах, в результате чего мигрируют на значительные расстояния, а в случае разгрузки в поверхностные воды зона загрязнения существенно увеличивается; сорбция нефтепродуктов в горных породах приводит к формированию устойчивых вторичных источников загрязнения, оказывающих негативное влияние в течение длительного времени; нефтяное загрязнение носит комплексный характер и оказывает интенсивное воздействие на различные компоненты геологической среды – атмосферу, подземную и наземную части гидросферы, горные породы, почвы и др.; нефтяное загрязнение носит крайне устойчивый характер (Оборин и др., 2008).

Загрязнение окружающей среды нефтью и нефтепродуктами привело к развитию и совершенствованию методов борьбы с ним. Локализация и ликвидация аварийных разливов нефти и нефтепродуктов предусматривает выполнение многофункционального комплекса задач, реализацию различных методов и использование технических средств. Все многообразие методов по борьбе с

нефтяным загрязнением можно разделить на следующие большие группы: механические, физико-химические и биологические.

### **Технологические решения очистки природных компонентов от нефтяного загрязнения**

**Механические методы.** Одним из главных методов ликвидации разлива нефтепродуктов является механический сбор нефти. Наибольшая эффективность его достигается в первые часы после разлива. К механическим методам удаления нефти относятся также отстаивание, процеживание и разделение на гидроциклонах или в центрифугах, а также фильтрование (Давыдова, Тагасов, 2004).

Для применения метода отстаивания используются следующие сооружения механической очистки: отстойники, нефтеловушки, пескоголовки, буферные резервуары. Нефтеловушка представляет собой отстойник, в котором нефтепродукты выделяются из воды и всплывают на поверхность за счет разности их плотности, в отстойнике оседает значительное количество твердых механических примесей. Такой отстойник при оптимальных размерах и параметрах обеспечивает очистку сточных вод до остаточного содержания нефтепродуктов не более 50–100 мг/дм<sup>3</sup> при начальном содержании 400–3500 мг/дм<sup>3</sup>. Механические методы отличаются высокой эффективностью при проведении работ, возможностью сбора различных видов нефтепродуктов, а также всесезонным использованием. Но недостатком этой группы методов является сохранение остаточной тонкой плёнки нефтепродуктов на поверхности воды в местах сбора.

**Физико-химические методы.** К этой группе методов относятся флотация, дистилляция, осмос, использование отверждающих реагентов, экстракция, ректификация, адсорбция, десорбция, воздействие химическими реагентами, методы непосредственного энергетического воздействия (Давыдова, Тагасов, 2004; Пряничникова, 2018).

Методы с использованием диспергентов и сорбентов считаются эффективными в тех случаях, когда механический сбор нефтепродуктов невозможен, например, когда раз-

лившиеся нефтепродукты представляют реальную угрозу наиболее экологически уязвимым районам или при малой толщине пленки нефтепродуктов. Преимуществом при использовании диспергентов является возможность оперативного проведения ликвидации, использование с различными технологическими средствами, но в то же время диспергенты токсичны и имеют ограничения применения по температуре. При использовании сорбентов преимуществами являются независимость применения от внешних условий, минимальные расходы на хранение и транспортировку, возможность использования в качестве сорбентов отходов различных производств.

Флотация находит все большее применение в процессах очистки нефтесодержащих сточных вод. Электрофлотация, при которой очищаемая вода насыщается микропузырьками водорода и кислорода, образующимися при электролизе сточной воды под действием постоянного электрического тока, применяется для очистки сильно эмульгированных стоков с содержанием нефтепродуктов до 100–150 тыс. мг/дм<sup>3</sup>. Кислород окисляет находящиеся в воде нефтепродукты с образованием более простых соединений, а пузырьки водорода, обладая подъемной силой, увлекают за собой на поверхность воды частицы нефтепродуктов и скоагулированных взвешенных веществ.

Очистка сточных вод методом коагуляции эффективна при условии содержания в воде не более 100–150 мг/дм<sup>3</sup> эмульгированной нефти.

Для осаждения нефти на дно применяют различные нейтральные порошки, состоящие из естественных компонентов донных осадков, к которым прибавляют активированный кремнезем, естественный меловой порошок. Для удаления нефти возможно применение минерального сырья, в частности перлитового, которое адсорбирует нефть на поверхности воды и образует густую плотную массу.

Электроосмотический метод основан на направленном движении растворов (природных вод) относительно твердых тел (скелета грунта), возникающем при наложении электрического поля (Пряничникова, 2018). Данный метод применим только в комплексе с существующей на исследуемой территории

системой откачки нефтепродуктов из линзы и может увеличить эффективность этой системы за счет возможности перемещать нефтепродукты к месту отбора намного быстрее, чем при гидравлическом воздействии в процессе откачки. Использование данного метода позволяет извлекать из пор породы нефтепродукты, не поддающиеся извлечению обычными гидравлическими способами.

Химическое воздействие как метод очистки оказывается путем добавления специально подготовленных веществ в нефтезагрязненные воды и грунты. Существует множество химических веществ, по-разному влияющих на загрязнение: углекислый газ («карбонизированная вода»), поверхностно-активные вещества и растворители облегчают извлечение компонентов нефти (Brusseau et al., 1999; Sabatini et al., 1995); озон, перманганат калия, персульфаты, перекись водорода окисляют нефтяные компоненты; высокоактивная негашеная известь и специальные малотоксичные химические составы связывают компоненты нефти между собой и отверждают их.

**Биологические методы.** Перспективным направлением предотвращения загрязнения нефтепродуктами является их биологическое разрушение. Все вещества биологического происхождения могут быть окислены, и в природе всегда найдутся микроорганизмы, способные их расщепить полностью или частично. Поэтому биологическое окисление, например, примесей сточных вод, несмотря на их сложность, при соответствующих условиях является естественным биологическим процессом. Биологические методы разрушения углеводов применяют в тех случаях, когда их количество мало, чтобы применять механические средства сбора, а с другой стороны, слишком велико. Существует два принципиальных подхода к биодеградации нефтяных углеводов в естественной среде: биостимуляция и биодополнение, которые могут использоваться как порознь, так и вместе (Nwachukwu, 2014).

В основе биостимуляции лежит принцип создания оптимальных условий для развития естественной нефтеокисляющей микрофлоры, которые при нефтяном загрязнении

ограничены низкой температурой, избыточной кислотностью, недостатком кислорода и биогенных элементов (Коронелли, 1996; Atlas, 1981).

Биодополнение основан на введении в загрязненную экосистему активных углеводородоокисляющих микроорганизмов, так называемых бактериальных препаратов. При этом микроорганизмы могут быть как аборигенными, то есть выделенными из данного места загрязнения, так и выделенными из других нефтезагрязненных мест и даже генетически модифицированными. В северных районах, где теплый период года непродолжителен, и процессы биологической деградации нефтяного загрязнения не успевают развернуться в полной мере, применение бактериальных нефтеокисляющих препаратов не только оправданно, но и необходимо (Коронелли 1996).

### **Методы борьбы с нефтяным загрязнением подземных вод и пород**

Основные источники загрязнения подземных горизонтов нефтью и нефтепродуктами формируются из-за наличия дефектов в нефтепромысловых коммуникациях, используемых в процессах добычи, подготовки, транспортировки, переработки и хранения нефти и нефтепродуктов. Нефтяные углеводороды распространяются латерально и вниз по профилю грунта от источника загрязнения и в отсутствие непроницаемых для них барьеров достигают уровня грунтовых вод, где могут образовать нефтяную линзу над поверхностью воды в виде отдельной жидкой фазы; часть углеводов может проникнуть в пористую структуру грунта, слагающего водоносный горизонт, и диспергироваться в нем в виде отдельных капель, размеры которых зависят как от силы межфазного натяжения, так и от размера пор грунта; часть углеводов может раствориться в воде и мигрировать вместе с потоком грунтовых вод (Соколов и др., 2015; Brusseau et al., 1999; Sabatini et al., 1995). Таким образом, в случае нефтяного загрязнения подземных горизонтов могут иметься 3 вида объектов, подлежащих очистке (нефтезагрязненный грунт и нефтезагрязненная вода) или удалению (нефтяная линза).

В отдельных случаях бывает целесообразным проведение откачки свободной фазы нефтепродуктов (линзы) через специальные скважины, которая сокращает мощность (толщину) свободной фазы нефтепродуктов, однако не убирает ее полностью. В таком случае обработку остаточной свободной фазы нефтепродуктов проводят одновременно с обработкой нефтезагрязненного грунта.

Все существующие методы очистки подземных вод и грунтов можно подразделить на два основных вида по величине материальных затрат: 1) очистка *ex situ*, т.е. на специальных полигонах и установках; 2) очистка *in situ*, т.е. прямо на месте загрязнения.

**Очистка *ex situ*.** Данный вид очистки подразумевает откачку нефтезагрязненной воды и экскавацию нефтезагрязненного грунта для последующей их обработки методами, разработанными для очистки от загрязнения наземных экосистем, а затем помещение их обратно на место откачки/экскавации (US EPA, 2001). Понятно, что это экономически очень затратный вид очистки (Palmer, Fish, 1992; Schmelling, Keeley et. al., 1992; US EPA, 2001; US EPA, 2005). Следует отметить, что откачка и очистка только воды без экскавации и очистки грунта не решает проблемы, так как источник загрязнения сохраняется в грунте.

**Очистка *in situ*.** Борьба с нефтяным загрязнением подземных горизонтов *in situ* требует особых приемов и технологий, связанных с особенностями как динамики подземных вод, так и литологическим и химическим составом вмещающих пород. Этот вид очистки подразумевает закачку в подземные горизонты специальных реагентов, в зависимости от способа действия которых на нефтяное загрязнение могут быть выделены механические, физико-химические, химические и биологические способы очистки (Nwachukwu, 2014).

### Пример реализации технологии очистки подземных вод от растворенных нефтепродуктов биотехнологическим методом

Научным коллективом выполнялась оценка возможности очистки подземных вод *in situ* от растворенных углеводов с применением методов биостимуляции и

биодополнения (Demenev et al., 2022). В качестве стимулирующей добавки в подземные воды вносился кислород. Подачу кислорода осуществляли с помощью специальных дозирующих устройств – эмиттеров (рис. 1). Исследования проводились на участке загрязнения подземных вод растворенными нефтепродуктами. Изначально до работы системы по очистке подземных вод среднее содержание растворенных нефтепродуктов составляло  $4,06 \text{ мг/дм}^3$  (на отдельных участках более  $17 \text{ мг/дм}^3$ ). Экспериментальные работы выполнялись в течение 90 дней.



Рис. 1. Скважина и дозирующее устройство – эмиттер

При контроле за изменением концентрации растворенных нефтепродуктов на опытном участке установлено, что средняя концентрация нефтепродуктов снизилась и составила  $1,16 \text{ мг/дм}^3$ , то есть степень очистки подземных вод составила 71,4 %. В отдельных скважинах (рис. 2) степень очистки достигала 90 % и более, где концентрация нефтепродуктов снизилась с  $6,89 \text{ мг/дм}^3$  до  $0,47 \text{ мг/дм}^3$ .

В ходе исследований проводился систематический мониторинг, направленный на определение эффективности очистки подземных вод, а также на общую оценку условий на территории исследований. Осуществлялся контроль за следующими параметрами подземных вод: уровень, pH, TDS, температура и удельная электрическая проводимость, содержание растворенных нефтепродуктов и растворенного кислорода, общий химический анализ. В качестве контроля был произведен отбор проб воды до начала функционирования системы очистки.

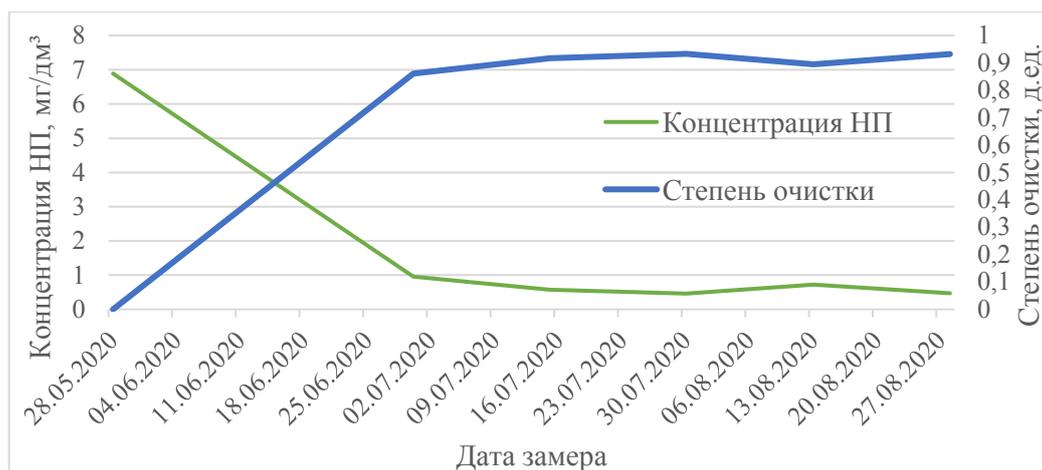


Рис. 2. Пример графика снижения загрязнения нефтепродуктами

## Заключение

Добыча, транспортировка и переработка природных ресурсов оказывает воздействие на природные компоненты, что приводит к развитию и совершенствованию природоохранных технологий, направленных на защиту окружающей среды. Существует большое многообразие методов по борьбе с нефтяным загрязнением, которые можно разделить на следующие большие группы: механические, физико-химические и биологические. Одним из перспективных направлений предотвращения загрязнения подземных вод нефтепродуктами является их биологическое разрушение.

Результаты испытаний биотехнологического метода подтверждают эффективность предложенной технологии очистки подземной воды от растворенного нефтепродукта. Использование разработанной технологии независимо или в дополнение к существующим методам значительно улучшает общее состояние окружающей среды на загрязненных территориях и в целом повышает эффективность проводимых природоохранных мероприятий.

Для дальнейшего развития технологии предлагается автоматизация элементов технологического комплекса. Снижение затрат может быть реализовано при организации систем автоматического дистанционного мониторинга основных параметров подземных вод путем установки датчиков контроля параметров воды в скважины. Также повысить эффективность предлагаемой

технологии возможно при использовании данных математического моделирования процесса очистки подземных вод на предварительном этапе реализации мероприятия. Полученные данные позволят выбрать оптимальное расположение скважин на площадке, где необходимо проведение работ, что может значительно снизить затраты при реализации подобных проектов.

## Библиографический список

- Андреева Е.Н. Нефть и загрязнение среды на Американском Севере // Изв. АН СССР. Сер. геогр. 1981. № 3. С. 86–97.
- Давыдова С.Л., Тагасов В.И. Нефть и нефтепродукты в окружающей среде. М.: Изд-во РУДН, 2004. 163 с.
- Коронелли Т.В. Принципы и методы интенсификации биологического разрушения углеводородов в окружающей среде // Прикладная биохимия и микробиология. 1996. Т. 32. № 6. С. 579–585.
- Миронов О.Г. Нефтяное загрязнение и жизнь моря. Киев: Наукова думка, 1973. 88 с.
- Оборин А.А., Хмурчик В.Т., Иларионов С.А., Маркарова М.Ю., Назаров А.В. Нефтезагрязненные биогеоценозы (Процессы образования, научные основы восстановления, медико-экологические проблемы). Пермь: Изд-во УрО РАН, 2008. 511 с.
- Пряничникова В.В. Электрохимический способ ликвидации последствий нефтяного загрязнения грунтов. Дис. канд. техн. наук. Уфа, 2018. 162 с.
- Соколов Э.М., Максимович Н.Г., Мещерякова О.Ю. Формирование нефтяного загрязнения сульфатного массива в карстовых районах и методы его ликвидации // Известия Тульского гос-

ударственного университета. Науки о Земле. 2015. № 2. С. 79–89.

Солнцева Н.П. Добыча нефти и геохимия природных ландшафтов. М.: Изд-во МГУ, 1998. 376 с.

Фащук Д.Я., Овсиенко С.Н., Леонов А.В., Егоров А.П., Зацепя С.Н., Ивченко А.А. Геоэкологические последствия аварийных морских разливов нефти // Изв. РАН. Сер. геогр. 2003. № 5. С. 135–150.

Atlas R.M. Microbial degradation of petroleum hydrocarbons: an environmental perspective // Microbiol. Rev. 1981. Vol. 45. Iss. 1. P. 180–209.

Brusseau M.L., Sabatini D.A., Gierke J.S., Annable M.D. (Eds.). Innovative subsurface remediation. Field testing of physical, chemical, and characterization technologies // ACS Symp. Ser. 1999. Vol. 725. 299 p.

Demenev A., Maksimovich N., Khmurchik V., Rogovskiy G., Rogovskiy A., Baryshnikov A. Field test of / in situ / groundwater treatment applying oxygen diffusion and bioaugmentation methods in an area with sustained total petroleum hydrocarbon (TPH) contaminant flow // Water. 2022. Vol. 14, article 192.

Foght J.M., Westlake D.W.S. Bioremediation of oil spills // Spill Technol. Newslett. 1992. Vol. 17. Iss. 3. P. 1–10.

Nwachukwu M.A. Prospective techniques for in-situ treatment and protection of aquifers: A sustainable hydrology review // Int. Jour. Water Res. Environ. Eng. 2014. Vol. 6. Iss. 4. P. 131–143.

Palmer C.D., Fish W. Chemical enhancements to pump and treat remediation. US EPA, 1992. 20 p. EPA/540/S-92/001.

Sabatini D.A., Knox R.C., Harwell J.H. (Eds.). Surfactant-enhanced subsurface remediation. Emerging technologies // ACS Symp. Ser., 1995. Vol. 594. 300 p.

Schmelling S.G., Keeley J.W., Enfield C.G. Critical evaluation of treatment technologies with particular reference to pump-and-treat systems. In: Contaminated land treatment technologies (J.F. Rees, ed.). US EPA, 1992. p. 220–234. EPA 600/A-92/224.

US Environmental Protection Agency. Cost analyses for selected groundwater cleanup projects: Pump and treat systems and permeable reactive barriers. US EPA, 2001. EPA 542/R-00/013. 23 p.

US Environmental Protection Agency. Cost-effective design of pump and treat systems. US EPA, 2005. 38 p. EPA 542/R-05/008.

## Technological Solutions for Groundwater Treatment from Dissolved Petroleum Products

N.G. Maksimovich, V.T. Khmurchik, A.D. Demenev, O.A. Berezina, A.A. Mizev

Institute of Natural Sciences, Perm State University

4 Genkelya Str., Perm 614990, Russia. E-mail: demenevartem@gmail.com

The priority in the oil industry is to reduce the technogenic load on environmental components. Modern technologies allow minimizing the negative impact on water bodies, soils, vegetation, etc. However, the development of effective technical solutions aimed at purification of underground water from oil products is still in progress. There are mechanical, physical-chemical, and biological methods of oil pollution control. Each method has advantages and limitations and can be used in different situations. The technology of groundwater treatment based on biotechnological method and dosed oxygen supply is proposed. The recommended solution can be used as an independent environmental protection measure or in addition to existing ones.

Key words: *groundwater; pollution; dissolved oil products; treatment; biotechnological methods.*

### References

Andreeva E.N. 1981. Neft i zagryaznenie sredy na Amerikanskom Severe [Oil and pollution in the American North]. Izv. AN SSSR. Ser. geogr. 3:86–97. (in Russian)

Davydova S.L., Tagasov V.I. 2004. Neft i nefteprodukty v okruzhayushey srede [Oil and petroleum products in the environment]. Moskva, Izd-vo RUDN, p. 163. (in Russian)

Koronelli T.V. 1996. Principy i metody intensifikatsii biologicheskogo razrusheniya uglevodородov v okruzhayushey srede [Principles and methods of intensification of biological destruction of hydrocarbons in the environment]. Prikladnaya biokhimiya i mikrobiologiya. 32(6):579–585. (in Russian)

Mironov O.G. Neftyanoie zagryaznenie i zhizn morya [Oil pollution and marine life]. Kiev: Naukova dumka, 1973. 88 s.

- Oborin A.A., Khmurchik V.T., Ilarionov S.A., Markarova M.Yu., Nazarov A.V.* 2008. Neftezagryaznennyye biogeotsenozy (Processy obrazovaniya, nauchnye osnovy vosstanovleniya, mediko-ekologicheskie problemy) [Oil-contaminated biogeocenoses (Formation processes, scientific bases of remediation, medical and ecological problems)]. Perm, Izd. UrO RAN, p. 511. (in Russian)
- Pryanichnikova V.V.* 2018. Elektrokhimicheskiy sposob likvidatsii posledstviy neftyanogo zagryazneniya gruntov [Electrochemical method of liquidation of consequences of soil oil contamination]. Dis. kand. tehn. nauk. Ufa, p. 162. (in Russian)
- Sokolov E.M., Maksimovich N.G., Mesheryakova O.Yu.* 2015. Formirovanie neftyanogo zagryazneniya sulfatnogo massiva v karstovykh rayonakh i metody ego likvidatsii [Formation of oil pollution of sulfate massif in karst areas and methods of its elimination]. Izvestiya Tul'skogo gosudarstvennogo universiteta. Nauki o Zemle. 2:79–89. (in Russian)
- Solntseva N.P.* 1998. Dobycha nefi i geokhimiya prirodnykh landshaftov [Oil production and geochemistry of natural landscapes]. Moskva, Izd. MGU, 1998, p. 376. (in Russian)
- Fashuk D.Ya., Ovsienko S.N., Leonov A.V., Egorov A.P., Zatsapa S.N., Ivchenko A.A.* 2003. Geoekologicheskie posledstviya avariynykh morskikh razlivov nefi [Geoecological consequences of accidental marine oil spills]. Izv. RAN. Ser. geogr. 5:135–150. (in Russian)
- Atlas R.M.* 1981. Microbial degradation of petroleum hydrocarbons: an environmental perspective. Microbiol. Rev. 45(1):180–209.
- Brusseau M.L., Sabatini D.A., Gierke J.S., Annable M.D.* 1999. Innovative subsurface remediation. Field testing of physical, chemical, and characterization technologies. ACS Symp. Ser. 725, p. 299.
- Demenev A., Maksimovich N., Khmurchik V., Rogovskiy G., Rogovskiy A., Baryshnikov A.* 2022. Field test of / in situ / groundwater treatment applying oxygen diffusion and bioaugmentation methods in an area with sustained total petroleum hydrocarbon (TPH) contaminant flow. Water. 14, article 192.
- Foght J.M., Westlake D.W.S.* 1992. Bioremediation of oil spills. Spill Technol. Newslett. 17(3):1–10.
- Nwachukwu M.A.* 2014. Prospective techniques for in-situ treatment and protection of aquifers: A sustainable hydrology review. Int. Jour. Water Res. Environ. Eng. 6(4):131–143.
- Palmer C.D., Fish W.* 1992. Chemical enhancements to pump and treat remediation. US EPA, p. 20. EPA/540/S-92/001.
- Sabatini D.A., Knox R.C., Harwell J.H.* 1995. Surfactant-enhanced subsurface remediation. Emerging technologies. ACS Symp. Ser., Vol. 594, p. 300.
- Schmelling S.G., Keeley J.W., Enfield C.G.* 1992. Critical evaluation of treatment technologies with particular reference to pump-and-treat systems. In: Contaminated land treatment technologies (J.F. Rees, Ed.). US EPA, p. 220–234. EPA 600/A-92/224.
- US Environmental Protection Agency. Cost analyses for selected groundwater cleanup projects: Pump and treat systems and permeable reactive barriers. US EPA, 2001. EPA 542/R-00/013. 23 p.
- US Environmental Protection Agency. Cost-effective design of pump and treat systems. US EPA, 2005, p. 38. EPA 542/R-05/008.