

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и инженерной экологии

(наименование института полностью)

Кафедра «Рациональное природопользование и ресурсосбережение»

(наименование кафедры)

18.04.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки)

Экобиотехнология

(направленность (профиль))

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

на тему: Переработка нефтесодержащих отходов при ликвидации объектов их размещения на АО «Самаранефтегаз»

Студент

Н.С. Носарев

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Научный

М.В. Кравцова

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

руководитель

Руководитель

к.х.н., д.т.н., доцент, С.В. Афанасьев

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

(личная подпись)

программы

« ____ » _____ 2018г.

Допустить к защите

Заведующий

к.п.н., доцент, М.В. Кравцова

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

(личная подпись)

кафедрой

« ____ » _____ 2018г.

Тольятти 2018

Оглавление

Введение	4
Глава 1. Анализ проблемы использования технологий переработки нефтесодержащих отходов в шламовых амбарах на объекте АО «Самаранефтегаз»	7
1.1. Процесс образования нефтесодержащих отходов и их воздействие на окружающую среду	7
1.2. Объекты размещения отходов (шламовые амбары)	8
1.3. Характеристика шламового амбара	11
1.4. Технологии переработки нефтешламов	12
1.4.1. Методы на основе физико-химических свойств	12
1.4.2. Методы на основе физических свойств	16
1.4.3. Методы на основе термической обработке	19
1.4.4. Биологические методы	21
Глава 2. Анализ биологического метода на основе биодеструкции нефтешлама в полевых условиях	25
2.1. Комплексное обследование шламового амбара размещенного на территории объекта АО «Самаранефтегаз»	25
2.2. Сущность технологии на основе процесса биоремедиации нефтешламов	27
2.2.1. Основные технические и технологические решения	28
2.2.2. Исследование процесса биоремедиации	29
2.2.3. Требования к временной технологической площадке переработки	36
2.2.4. Фактические характеристики накопителя углеводородсодержащих отходов	41

2.2.5. Общая оценка состояния нефтешламонакопителей на объекте АО «Самаранефтегаз»	41
Глава 3. Предлагаемый метод переработки нефтесодержащих отходов в местах размещения отходов	46
3.1. Ключевые этапы проведения ремедиации нефтесодержащих отходов	46
3.1.1. Подготовка ВТПО	46
3.1.2. Подготовительный этап	47
3.1.3. Технический этап	48
3.1.4. Биологический этап	48
3.1.5. Этап фиторемедиации	50
3.2. Термогенез биодеструкции нефтешламов	50
3.3. Кинетические особенности протекания процесса биодеструкции	52
3.4. Технико-экономическое обоснование биодеструкции	59
Заключение	63
Список используемых источников	64

Введение

Для достижения задач сохранения и защиты окружающей среды, планомерного уменьшения антропогенной нагрузки на нее и для эффективного потребления ресурсов необходимо внедрять малоотходные, энерго- и ресурсосберегающие технологии, использовать современное оборудование и проводить реконструкцию действующего производства.

В настоящее время нефтесодержащие отходы (исторического наследия, образованные до 2000 года на предприятиях нефтегазовой отрасли) размещаются в специальных земляных сооружениях - шламовых амбарах, что приводит к техногенным воздействиям на объекты природной среды, негативно сказывающимся на условиях проживания людей.

В результате негативного воздействия нефтепродуктов, содержащихся в нефтесодержащих отходах, на почвы, наблюдается тенденция нарушения агрохимических и физических свойств почвы, изменение ее ферментативной активности, изменение соотношения эколого-трофических групп микроорганизмов, доминированию в составе микробиоценоза почвы не свойственных штаммов микроорганизмов.

Актуальность темы обусловлена следующими факторами:

1. Нефтесодержащие отходы исторического наследия содержат широкий спектр загрязняющих веществ, что усложняет подбор эффективного метода их утилизации.

2. В связи с удаленностью объектов размещения отходов существует потребность в использовании эффективного метода утилизации нефтесодержащих отходов, предназначенного для проведения работ в непосредственном месте их размещения.

3. Отчуждение большого количества площадей предназначенных для размещения нефтесодержащих отходов в общем объеме 100000 м³.

Проблема исследования: большое количество нефтесодержащих отходов, размещенных в шламовых амбарах с широким спектром загрязняющих веществ и отсутствие эффективных технологий по их утилизации непосредственно на месте их размещения.

Цель исследования: снижение антропогенного воздействия на окружающую среду за счет сокращения объемов нефтесодержащих отходов шламовых амбарах путем подбора эффективного метода их утилизации.

Объект исследования: нефтесодержащие отходы, размещенные в шламовых амбарах АО «Самаранефтегаз».

Предмет исследования: технологический процесс утилизации нефтесодержащих отходов (исторического наследия) АО «Самаранефтегаз».

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- Проанализировать особенности и проблемы размещения нефтесодержащих отходов в шламовых амбарах, как антропогенного источника воздействия на окружающую среду при проведении работ направленных на их утилизацию.

- Предложить эффективный метод утилизации нефтесодержащих отходов на месте их размещения для снижения антропогенного воздействия путем сокращения общего объема.

- Провести расчет экономического обоснования предложенного способа утилизации нефтесодержащих отходов.

Научная новизна исследования

Состоит в техническом предложении эффективной технологии утилизации нефтесодержащих отходов в шламовых амбарах для снижения уровня загрязнения окружающей среды.

Теоретическая значимость исследования состоит в детализированном рассмотрении технологического процесса утилизации нефтесодержащих отходов с предоставлением выбора эффективного метода

утилизации на месте размещения отходов с учетом достижений науки и техники.

Практическая значимость исследования:

Снижение количества объемов нефтесодержащих отходов на основе использования технического решения при проведении работ.

Защищаемые положения:

Техническое предложение по подбору эффективной технологии утилизации нефтесодержащих отходов для дальнейшего использования в АО «Самаранефтегаз».

Апробация работы: Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на XXX Научно-технической конференции молодых специалистов в секции «Экология, промышленная безопасность, охрана труда (2018 год) - 1 место.

Структура магистерской диссертации:

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка использованных источников. Объем работы составляет 70 страниц машинописного текста, содержит 25 рисунков и 8 таблиц.

Глава 1. Анализ проблемы использования технологий переработки нефтесодержащих отходов в шламовых амбарах на объектах АО «Самаранефтегаз»

1.1 Процесс образования нефтесодержащих отходов и их воздействие на окружающую среду

«Нефтяная промышленность занимает лидирующее место по образованию гетерофазных отходов. К ним относятся сточные воды и нефтешламы». «Нефтешламы (исторического наследия) – это отход третьего класса опасности, имеющий код ФККО 40639001313 «Смеси нефтепродуктов, собранные при зачистке средств хранения и транспортирования нефти и нефтепродуктов». Данный отход состоит из грунта – 36,59 % масс, нефтепродуктов – 40,11% масс, воды – 23,30% масс» [1]. «Образование нефтешламов связано со строением нефтяных и газовых скважин, а также с зачисткой резервуаров и другого промышленного оборудования» [6]. «По данным отраженных в оперативной отчетности на сегодняшний день на объектах АО «Самаранефтегаз» числится около 100 нефтесодержащих отходов (исторического наследия)». Данные отходы хранятся в открытом виде в объектах размещения отходов. Объект размещения отходов – это природное сооружение, которое используется для централизованного размещения отходов, с целью их дальнейшей утилизации. «Размещение отходов на открытой площадке влечет за собой экологические риски, возникновение которых возможно из-за разрушения обвалования по периметру амбара, что повышает уровень риска разлива нефтепродуктов на прилегающую территорию. Также в паводковый период существует риск увеличения верхнего уровня накопителя (талыми и ливневыми водами), что влечет за собой разливы на прилегающую территорию. Возникновение указанных рисков способствует загрязнению почвы, увеличение показателя токсичности в местах накопления отходов, при эрозионных процессах дна и

стенок, происходит прямое загрязнение окружающей среды нефтесодержащими отходами. При увеличении токсичности происходит загрязнение растительного покрова, накопление в растениях токсичных углеводов.

Опасность буровых шламов различна в зависимости от состава буровых растворов, количества и степени трансформированности нефти, т.е. наличия в них химических соединений, обладающих мутагенными, тератогенными и канцерогенными свойствами. Во время эксплуатации объекта размещения отходов, происходит загрязнение воздушной среды вследствие испарения углеводов с поверхности илосборителя. Также с илосборителя испаряются химические вещества, образовавшиеся при смешении различных реагентов. При поступлении в атмосферу углеводов, сажи, азота, серы и т.д., наблюдается их оседание на прилегающей территории илосборителя, что влечет к загрязнению водоемов, путем попадания с поверхностными стоками [12].

1.2. Объекты размещения отходов (шламовые амбары)

Нефтесодержащие отходы размещаются на специализированных площадках без какой-либо сортировки. При размещении отходов на открытых площадках происходят следующие процессы:

- разделение по фазам;
- размножение микроорганизмов;
- накопление осадков,
- окислительные процессы.

При длительном размещении отходов происходит разделение фаз: в верхнем слое скапливаются легкие жидкие углеводороды, с содержанием мехпримесей от 0,5% до 1,5. Данный слой является потенциальным вторичным сырьем, которое можно отправлять на нефтеперерабатывающий завод. Средний слой амбара представляет собой жидкую фазу содержащую 70-95 % воды и мехпримесей от 1,5% до 15%. Жидкая фаза подвергается

разбавлению с пластовой водой, что влечет к снижению минерализации. Содержание хлоридов колеблется от 7 до 10 г/л. Нижний слой – это донные отложения, в которых скапливается твердая фаза пропитанная нефтепродуктами (от 5-20%) с обводненностью до 25%. В донном слое содержится ряд органических соединений такие как:

- смолы;
- асфальтены;
- частицы твердой минеральной фазы.

Перечисленные компоненты играют важную роль в нефти. Они имеют широкий компонентный состав, в который входит: полициклические ароматические структуры (состоящие из колец). Основную массу «ароматических структур» составляют «моноядерные углеводороды», наличие которых неблагоприятно в геоэкологическом отношении влияют на утилизацию донных отложений. После откачки жидкой фазы, происходит засыпка природными грунтами нефтешламового амбара при наличии в нем донных отложений. Со временем, наблюдаются нефтяные проявления, которые возникают путем капиллярного переноса на поверхность. Проявление нефтесодержащих отходов после засыпки шламового амбара представлено на рисунке 1, 2.



Рисунок 1 – Проявление нефтесодержащих отходов

Объекты производства работ представлены на рисунке 3.

— Нефтяной амбар №1 Сосновский Т.П.	— <i>Шламонакопители</i>
— Нефтяной амбар №2 Яблоневский Т.П.	— <i>(илонакопители) №2,3 УКПН-2</i>
— Нефтяной амбар №3 Яблоневский Т.П.	— <i>Шламонакопители (илонакопители)</i>
— Шламонакопители (илонакопители) (НСП, ЦПНГ-5)	— <i>УКПН-2</i>
— Нефтяной амбар №1 Серноводское м/р	— <i>Шламовый амбар УКПН-2</i>
— Шламонакопители (илонакопители) (НСП, ЦПНГ-5)	— <i>Шламонакопители (илонакопители)</i>
— Нефтяной амбар №2 УПН «Якушкинская»	— <i>№3-14 (НСП, ЦПНГ-5)</i>
— Нефтяной амбар №1 УПН «Якушкинская»	
— Технологический амбар	

Рисунок 2- Объекты производства работ



Рисунок 3- Шламонакопитель

1.3 Характеристика шламового амбара

На балансе АО «Самаранефтегаз» числятся 36 объектов размещения отходов построенных до 2004 года. Выбор конструктивных решений производился в зависимости от топографических, и инженерно-геологических и гидрогеологических условий. При строительстве шламового амбара применяются плотины и ограждения (дамбы) первичного и вторичного обвалования. Основным строительным материалом для обвалования являются (грунты). Строительство шламового амбара включает в себя:

- подбор площадки с минимальным стоком поверхностных вод с окружающих их склонов;
- выемку грунта согласно проектным решениям;
- установку гидроизоляционного слоя;
- уплотнение и возведение обваловки амбара;
- планировку площадки около амбара.

В данной работе был подробно рассмотреншламоилонакопитель №1 (рисунок 2) расположенный в Кинель-Черкасском районе Самарской области вблизи г. Отрадный рисунок 4.



Рисунок 4 –Шламоилонакопитель №1

Данное гидросооружение является основным так, как при повреждении или разрушении, влечет за собой выброс нефтепродуктов, что негативно

влияет на окружающую среду. Конструкционные размеры амбары: ширина – 15 метров, длина – 30 метров, глубина достигает 3 метров. Использование гидроизоляционного материала (мембранный геофлак) позволяет добиться существенного сокращения и удешевления строительства. Данный материал является не токсичным и безопасным для применения, а также устойчивым к ультрафиолетовым воздействиям и критическим температурам. Гидроизоляционный материал изготавливается из полиэтилена повышенного давления в сочетании с разнообразными стабилизаторами.

1.4 Технологии переработки нефтешламов

На сегодняшний день существует проблема, связанная с переработкой нефтесодержащих отходов на месте их размещения. Проведя анализ существующих методов переработки нефтешламов, были выделены передовые методы, используемые во всем мире. В настоящее время популярной тенденцией является комплексная переработка нефтесодержащих отходов. Отходы подвергаются предварительной обработке, для дальнейшего проведения работ направленных на получение продукта.

1.4.1 Методы на основе физико-химических свойств

Данные методы переработки основаны на разделении нефтешлама путем добавления химических компонентов, которые позволяют проводить разделения без затруднения на составляющие фазы с последующим использованием. Для разделения нефтешламов применяют флокулянты. Флокулянты представляют собой водорастворимые полимерные, которые подают в нефтешламы перед центрифугированием или обработкой на фильтр-прессах. Данные реагенты создают десорбцию влаги с поверхности твердых частиц, усиливают коагуляционное взаимодействие между ними, способствуют быстрому и эффективному обезвоживанию шламов. Также возможно применение флокулянтов одновременно с деэмульгаторами,

зачастую данный способ используется в системах разделения водонефтяных эмульсий на стадиях добычи и транспорта нефти. Основным параметром эффективности деэмульгаторов является качественного и количественного состава природных стабилизаторов, технологических условий их применения: доз, места ввода, концентрации рабочего раствора, температуры, интенсивности перемешивания. При эффективном выборе деэмульгаторов можно добиться полного отделения нефти от воды с механическими примесями по слою. На сегодняшний день широко используется установка позволяющая извлекать нефтешламы из амбара для дальнейшей обработки.

Технологическая схема установки извлечения и обработки нефтесодержащих отходов представлена на рисунке 3.

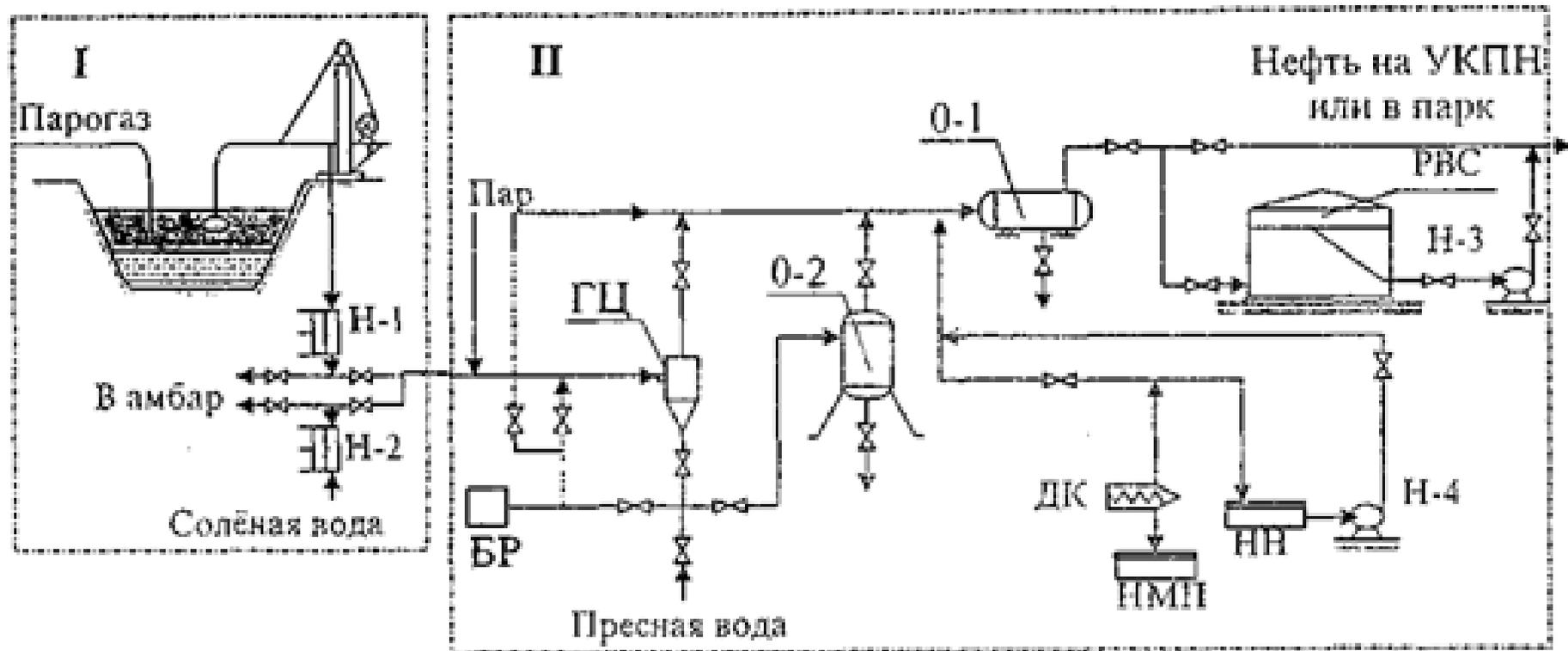
Принцип действия технологии предполагает нагрев шлама в амбаре до 50°C за счет подачи горячего пара нагретого до 250 °C.

Для протекания благоприятных условий процесса переработки, производится регулирование процентного соотношения вода-нефть.

Для удаления избыточной жидкой фракции и механических примесей применяется двухпродуктовый гидроциклон. Далее в отстойнике О-2 происходит осаждение механических примесей. Эффективное разделение фракций достигается за счет подачи горячего пара с температурой 200 °C с дальнейшей подачей реагентов. После подготовительного этапа нефтесодержащих отходов поступают в отстойник О-1 на срок от 5-1 0 часов» [53].

В рассмотренном методе [60] был предложен способ переработки нефтешлама, с помощью которого производили подогрев нефтешлама перегретым паром. Отделение мехпримесей производится на фильтре грубой очистки. Подогретый и отстоявшийся нефтешлам подвергается отделению подтоварной воды, далее нефтешлам направляют в смеситель, и с помощью дозатора вносят определенные дозы химреагентов. Из смесителя нефтешлам поступает в технологическую емкость, где он подвергается

подогреву, обессоливанию и удалению механических примесей. Жидкая фаза (вода) направляется в подогретую емкость для дополнительной очистки от механических примесей. Из нефтешлама (кека) на выходе получают инертное вещество, а из донного осадка получают мазут и органоминеральный грунт (рисунок 5).



«I – блок выгрузки первичной обработки нефтесодержащих отходов; II - блок конечной обработки нефтесодержащих отходов; Н-1, Н-2 – насосная установка для откачки нефтесодержащих отходов; Н-3 – насос подачи нефти; Н-4 насосная станция; ГЦ – «гидроциклон»; БР - блок подачи реагента - деэмульгатора; О-1, О-2 - отстойник обезвоживании нефтешлама и осаждения мехпримесей; РВС - резервуар накопления нефти; ДК - двухпродуктовый декантатор; НН - накопитель нефти и воды; НМП - накопитель мехпримесей» [34].

Рисунок 5 - Схема установки извлечения и обработки нефтесодержащих отходов

1.4.2 Методы на основе физических свойств

Сущность физических методов заключается в механической очистке, направленной на перемешивание. Преимущество данного метода является компактность используемого оборудования, возможность полной автоматизации и соблюдение благоприятных санитарных условий. Для переработки нефтешламов с применением физических методов, зачастую используют 3-х фазный декантер рисунок 6



Рисунок 6 - Трехфазный декантер

Сущность данного метода заключается в следующем, неочищенный нефтешлам из накопителя подается в резервуар для сбора сырья, после чего с помощью парового нагревателя происходит нагрев сырья и подающий насос производит подачу нефтешлама в 3-х фазный декантер для отделения жидкой фазы от осадка. Одновременно в резервуар с неочищенным сырьём и в систему декантера подаются полимеры. Пройдя этап отделения, твердая фаза поступает в контейнер для сбора шлама, жидкая фаза направляется в резервуар накопления загрязненной воды и далее в систему очистки. Легкая жидкая фаза (нефть) направляется в резервуар накопления для дальнейшей отправки на завод по переработки нефти. На рисунке 7 представлена технологическая схема переработки нефтешлама с использованием трехфазного декантера.

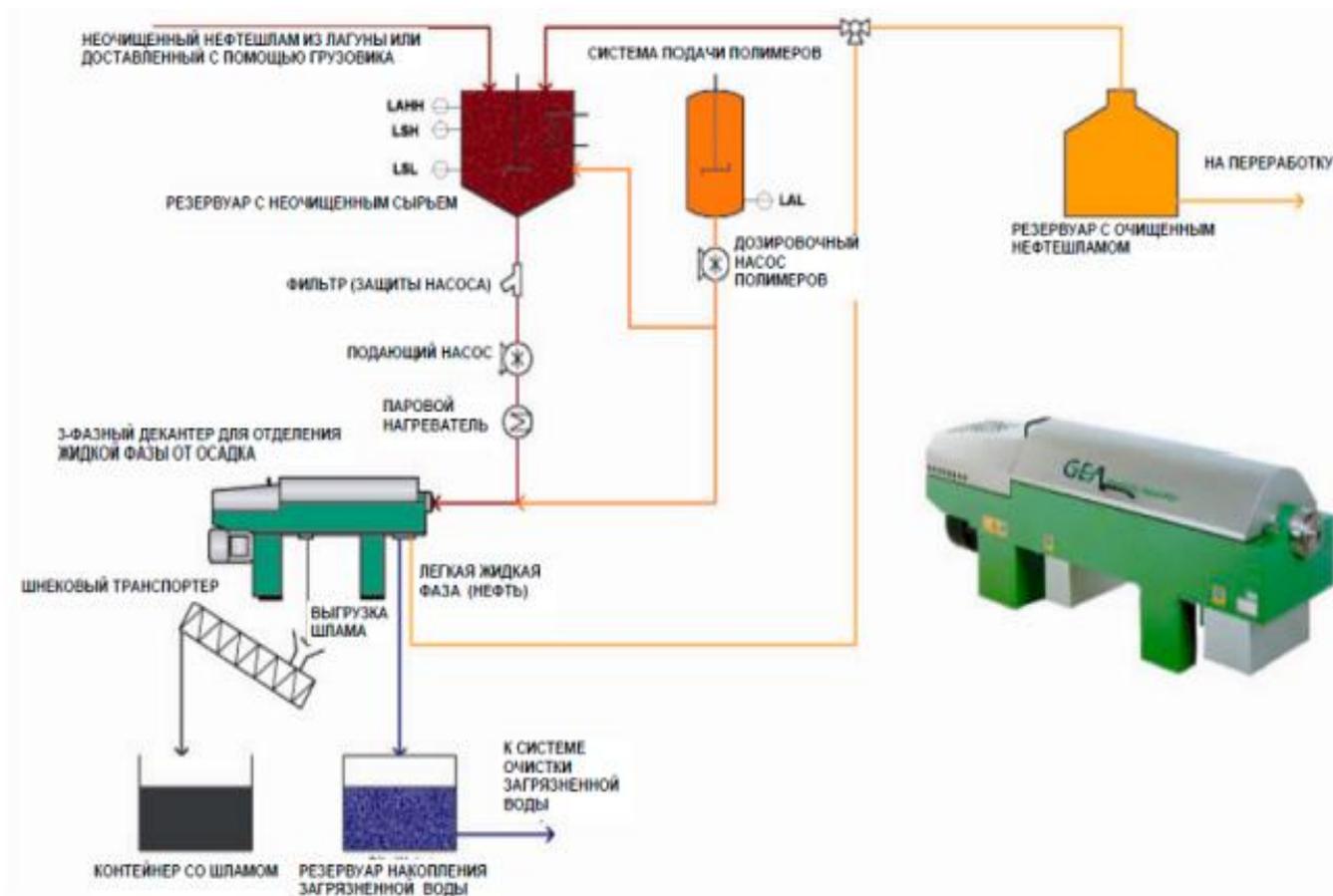


Рисунок 7 - Технологическая схема переработки нефтешлама с использованием трехфазного декантера

«В ходе исследования рассмотрен метод на основе физического разделения при подаче нефтешлама в камеру приема с дальнейшим разделением на составляющие компоненты. На первой стадии происходит отделение основной части твердых частиц в декантерной центрифуге рисунок 8.

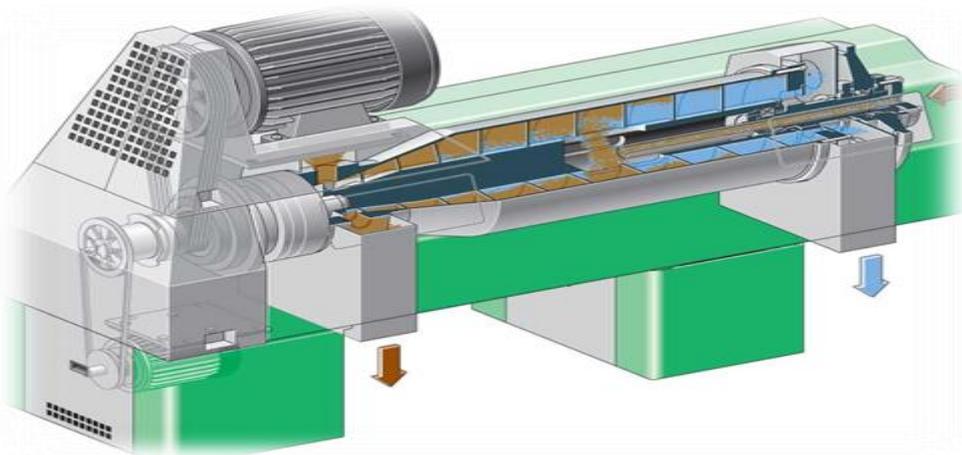


Рисунок 8 – Декантерная центрифуга

Механические примеси при этом отделяются в виде сухого остатка. Жидкая фракция, состоящая из нефти и воды, и минимальное количество механических примесей попадает на вторую ступень разделения. Вторая ступень представляет собой трехфазную тарельчатую центрифугу, где происходит разделение смеси на части: нефть, вода и механические примеси» [52].

«На основе патентного поиска в области способов утилизации нефтесодержащих отходов со шламонакопителя рассмотрен патент, в котором предлагаются следующие стадии:

— первая стадия служит для сбора верхнего слоя нефтешлама, из которого выделяют крупный мусор путем сепарации на вибросите, после удаления крупного мусора, нефтешламы подвергаются центрифугированию для выделения из них воды и остатков мехпримесей;

— вторая стадия служит для сбора среднего слоя нефтешлама, из которой выделяют примеси, так же как и на первой стадии;

— на третьей стадии проводят экскавацию донного осадка, и с помощью промывания в растворе поверхностно-активного вещества производят отделение нефтешлама, затем полученный шлам разделяют аналогично предыдущим стадиями» [91].

«В 2001 году был запатентован способ переработки нефтешламов, который включает в себя использование трехфазных центрифуг, ленточных пресс-фильтров, деэмульгаторов и флокулянтов. Для снижения температуры процесса, высоковязкий нефтешлам смешивают с водным раствором, обладающим способностью превращать шлам в маловязкую дисперсную систему и переводить частицы механических примесей из нефтяной фазы в воду. Статическое отстаивание позволяет проводить разделение на эмульсионный слой нефти в воде, который центрифугируется и водную дисперсию взвешенных примесей, поступающих на ленточный пресс-фильтр» [96].

«Эффективным методом переработки нефтешламов является использование ультразвука: при достижении критического звукового давления, в жидкости происходит процесс кавитации, после чего происходит процесс схлопывание кавитационных полостей. Образовавшиеся микроструи срывают с поверхности твердые частицы нефтяные загрязнения. При протекании таких разрывов происходит ионизация и активация молекул, стимулирующие окисление и полимеризацию углеводородных молекул» [38].

По результатам проведенных исследований [18] выявлено, что при применении центрифуги, разделение некоторых видов шламов протекает неэффективно.

1.4.3 Методы на основе термической обработке

Также широко применяют способ переработки нефтешламов в основе которого, лежит пиролиз [100]. С помощью данного метода происходит извлечение нефтепродуктов из шламов. На рисунке 9 представлена установка термической деструкции.



Р- до 1500 кг/ч
35 кВт

Рисунок 9 - Установка термической деструкции

Начальной стадией переработки нефтесодержащих отходов с использованием пиролиза является подача отходов на вибросито, после чего автоматизированным шнеком подаются в реактор установки, где происходит термическое разложение (деструкция) без доступа кислорода. Нагрев до рабочей температуры 450-520 °С в пиролизной камере производится через стенки реактора горелками, установленными на стенках топки. Для разогрева пиролизной камеры используют дизельное топливо или природный газ. После стабилизации процесса жидкотопливная горелка переводится на печное топливо или подключается горелка на пиролизном газе. Смесь пара и газа из пиролизной камеры проходят через фильтр, предназначенный для улавливания пиролизных газов. Для конденсации тяжелой фракции (мазута) в рубашку фильтра подается воздух вентилятором. Сконденсировавшиеся фракции подаются в реактор для повторной переработки. После фильтра пиролизных газов парогазовая смесь поступает в теплообменник. В теплообменнике парогазовая смесь охлаждается циркулирующим в системе теплоносителем. Циркуляция и охлаждение теплоносителя производится насосом через аппарат воздушного охлаждения. Для компенсации изменения объема «МЭЭК», 2017 теплоносителя при нагреве и охлаждении, на линии всасывания насоса установлен расширительный бак. Продукты из теплообменника поступают в газожидкостный разделитель, где происходит

разделение жидкой и газообразной фракций. Жидкая фракция через нижний патрубок сливается в накопительный бак, а пиролизный газ поступает в газоосушительную колонну. После газоосушительной колонны пиролизный газ поступает в каплеуловитель. После чего пиролизный газ подается на горелку. Жидкая фракция в накопительном баке разделяется на печное топливо и водную фракцию. Печное топливо из накопительного бака насосом периодически откачивается в топливный бак или на склад готовой продукции. Получаемая водная фракция (в случае ее образования) перекачивается насосом через фильтры в накопительную емкость. Выгрузка сухого остатка из реактора производится непрерывно с помощью автоматизированного шнека. В случае возникновения аварийных ситуаций, для предотвращения подсоса воздуха в реактор, предусмотрена автоматическая подача азота из ресивера генератора. Достоинством данного метода является высокая степень разложения сырья, а также возможность вторичного использования продуктов разложения.

«В работе рассмотрен метод на основе трехфазного декантора» [27].

«Сущность данного метода заключается в отделении твердых фаз от потока нефти с остаточной водой и наоборот. Нефтяной поток направляется в дистилляционную колонну, где происходит разделение на нефть, воду с легкими углеводородами. Далее он поступает в эквilibратор, где происходит смешивание со свежим нефтешламом и далее образованная смесь поступает декантор» [28].

1.4.4 Биологические методы

На сегодняшний день данные методы широко применяются для обезвреживания нефтесодержащих отходов. Ключевым преимуществом биологического метода является низкая стоимость, а также применения данного метода дает возможность получать на выходе продукт, который в дальнейшем можно использовать для рекультивационных работ.

Принцип протекания процесса заключается в следующем, при использовании штаммов микроорганизмов наблюдается разложение нефти на простые соединения. После чего происходит аккумуляция органических веществ и вовлечение их в круговорот углерода. Основным параметром протекания процесса является подача аэробной микрофлорой. Это позволяет обеспечить благоприятные условия для разложения нефтепродуктов.

В основе данного метода лежит биоремедиация нефтезагрязненных объектов в сочетании с последующей фиторемедиацией. Для восстановлений нефтезагрязненных почв и грунтов производится ряд агротехнических мероприятий:

- внесение минеральных удобрений в почву, грунты для стимуляции роста углеводородокисляющих микроорганизмов;
- внесение известковых материалов для поддержания оптимального уровня кислотности почвы, грунта;
- дождевание для поддержания оптимальной влажности почвы, грунта;
- проведение механической обработки для аэрации восстанавливаемой почвы, грунта;
- внесение наполнителей для поддержания оптимальных условий для углеводородокисляющих микроорганизмов и структуризации почв, грунтов.

Проанализировав существующие методы, можно сделать вывод о том, что на сегодняшний день отсутствуют универсальные технологии позволяющие перерабатывать нефтесодержащие отходы разнообразного компонентного состава. Из всех рассмотренных методов, стоит отметить метод на основе биодеструкции. Данный метод является наиболее эффективным и экономически выгодным.

«Данный метод обезвреживания отходов находит все более широкое применение. Наиболее часто используемые в нефтедобывающей промышленности методы биологической переработки включают: компостирование (грядование, принудительная аэрация гряд, и пассивная

аэрация гряд) и рекультивация (подготовка почвы, засев почвы и обработка участка)» [27,28].

Результат анализа загрязняющих веществ представлен на рисунках 10,11.

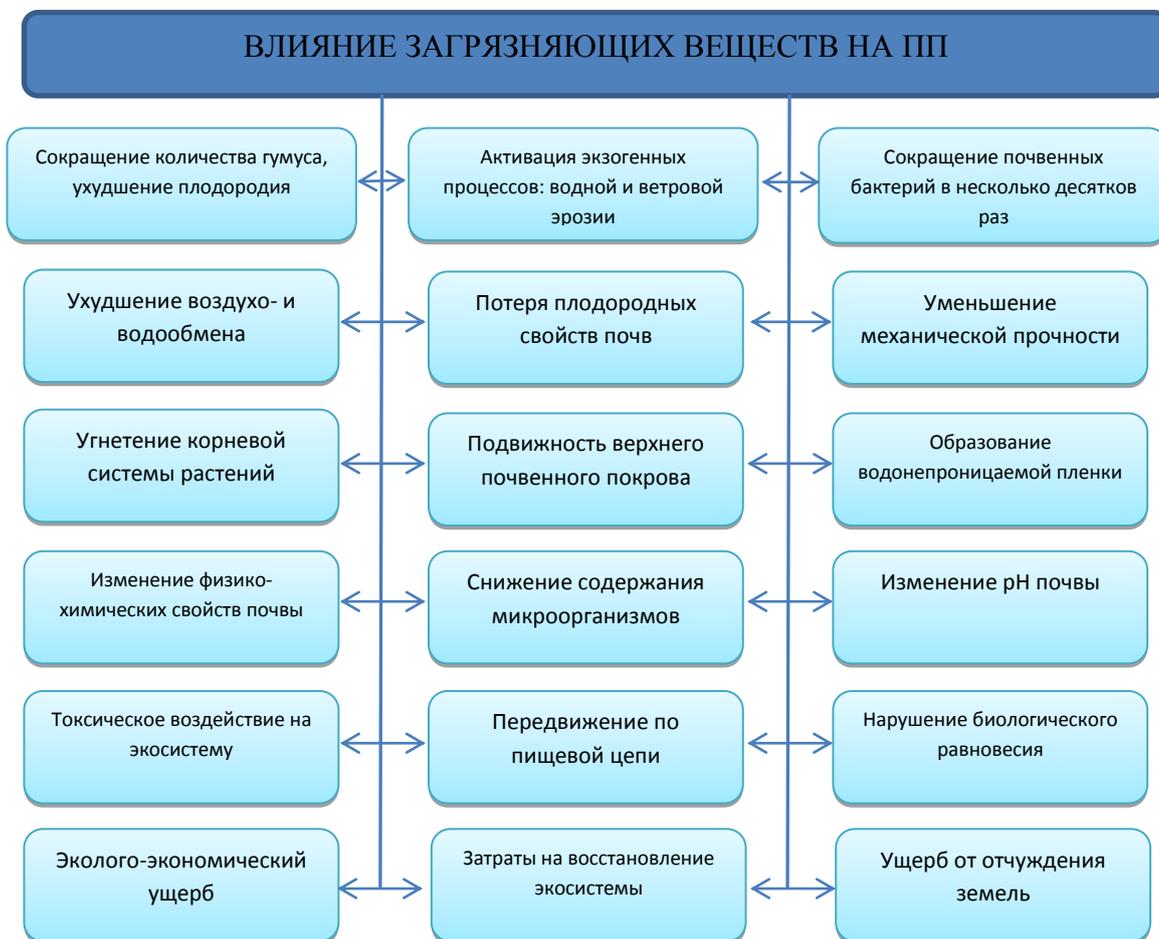


Рисунок 10 – Влияние загрязняющих веществ на ПП

ВОЗДЕЙСТВИЕ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ НА ПОЧВЕННЫЙ ПОКРОВ

Передвижение по пищевой цепи	Подавление способности самоочистения	Токсическое воздействие на экосистему	Снижение содержания микроорганизмов
ПДК (ОДК) мг/кг: Бензол-0,3; Свинец 6,0; Хром 0,05; Медь 3,0; Мышьяк 2,0; Нитраты – 130; Толуол-0,3, Бенз/а/пирен -0,02.	ПДК(ОДК) мг/кг: Бензол, 0,3; Свинец 6,0; Хром 0,05; Медь 3,0; Мышьяк 2,0; Нефтепродукты 0,5; Фенол (0,001), Бенз/а/пирен- 0,02, Формальдегид -7,0; Фтор -2,8; Аммиак, Сернистые соед. -160; Марганец – 1500.	ПДК (ОДК) мг/кг: Толуол-0,3, Бензол-0,3, Хром 0,05; Медь 3,0; Нефтепродукты – 0,5; Свинец 6,0; Мышьяк 2,0; Нитраты – 130.	ПДК(ОДК) мг/кг: Бензол, 0,3; Свинец 6,0; Хром 0,05; Мышьяк 2,0; Нефтепродукты 0,5; Фенол (0,001), Бенз/а/пирен- 0,02, Медь 3,0; Формальдегид -7,0; Фтор -2,8; Аммиак, Сернистые соед. -160; Марганец – 1500.
Снижение активности ферментов	Нарушение биологического равновесия	Сокращение количества гумуса, ухудшение плодородия	Угнетение корневой системы растений
ПДК (ОДК) мг/кг: Бензол - 0,3; Свинец 6,0; Хром 0,05; Медь 3,0; Мышьяк 2,0; Фенолы - 0,02; Фтор -2,8	ПДК (ОДК) мг/кг: Железо 0,06; Свинец 6,0; Хром 0,05; Медь 3,0; Мышьяк 2,0; Нитраты – 130; Цианиды - 5,0; Аммонийный азот - 2,0.	ПДК(ОДК) мг/кг: Нефтепродукты – 0,5 ; Аммиак, Формальдегид - 7,0; Хром 0,05; Фтор – 2,8; Марганец -1500	ПДК(ОДК) мг/кг: Формальдегид - 7,0; Нитраты – 130, Толуол - 0,3; Бензол - 0,3. Фтор – 2,8; Аммиак, Аммонийный азот - 2,0, Хлориды
Уменьшение механической прочности	Изменение pH	Изменение физико-химических свойств почвы	Нарушение биологического равновесия
ПДК(ОДК) мг/кг: Формальдегид - 7,0; Хром 0,05.	ПДК(ОДК) мг/кг: Аммиак, Сернистые соед. -160, Хлориды	ПДК (ОДК) мг/кг: Свинец 6,0; Хром 0,05; Медь 3,0; Мышьяк 2,0; Фенолы - 0,02; Бензол - 0,3., Бенз/а/пирен- 0,02, Аммиак.	ПДК (ОДК) мг/кг: Нефтепродукты-0,5; Свинец 6,0; Хром 0,05; Медь 3,0; Мышьяк 2,0; Нитраты – 130; Аммонийный азот - 2,0.

Рисунок 11 – Схема воздействия загрязняющих веществ на ПП

Глава 2. Анализ биологического метода на основе биодеструкции нефтешлама в полевых условиях

2.1 Комплексное обследование шламового амбара размещенного на территории объекта АО «Самаранефтегаз»

Целью комплексного обследования нефтесодержащих отходов в шламовом амбаре являлось определение состава и характеристик данных смесей, а также наблюдением за их изменением в течении определенного отрезка времени. Данное обследование позволит определить входные параметры состава нефтесодержащих отходов, что позволит определить эффективную технологию переработки нефтесодержащих отходов

Комплексное обследование включает в себя:

- полевые работы;
- проведение лабораторных анализов (для определения состава и структуры нефтесодержащих отходов).

Данное обследование нефтешламов и структуры шламового амбара, проводилось на производственном объекте АО «Самаранефтегаз» гор. Отградный – УКПН-2. Общая характеристика обследованного объекта размещения отходов представлена в таблице 1.

Таблица 1 - Общая характеристика обследованного объекта размещения отходов на УКПН-2

Наименование объекта	Площадь амбара, м ²	Глубина, м	Объем нефтесодержащих отходов (м ³)	Возраст (ориентировочно)
Нефтешламовый амбар №7	4520	3	13 500	1970
Нефтешламовый амбар №10	5900	4	23 600	1968

Возраст накопителей определен в соответствии с проектными документами и данными предприятий.

Измерение верхнего слоя нефтепродуктов проводилось с помощью стеклянной трубки диаметром 20 мм и длиной 700 мм. С помощью данных инструментов производился прокол верхнего слоя нефтепродуктов до воды, затем производилось закрытие верхнего отверстия и поднятие (рисунок 12,13). После очистки от нефтепродуктов внешней поверхности трубки, фиксировали толщину слоя нефтепродукта, далее производили промывку внутренней поверхности дизельным топливом, замер повторился с другого борта плавательного средства. После трех, четырех замеров производили усреднения полученных данных. По результатам исследования выявлено, что толщина верхнего слоя нефтепродуктов в шламонакопителях варьируется от 30 см до 1,3 м.

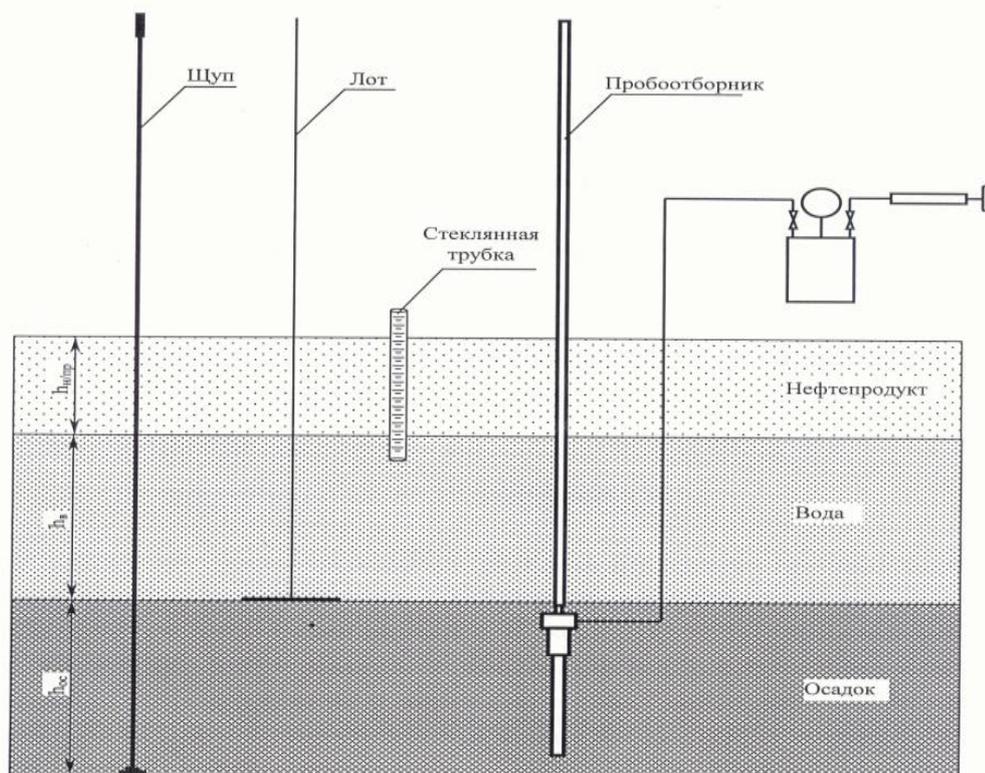
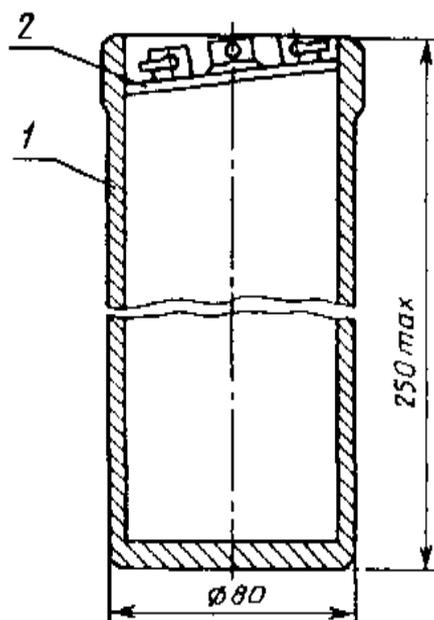


Рисунок 12 - Обзорная схема, измерения толщины слоев и глубины шламонакопителей



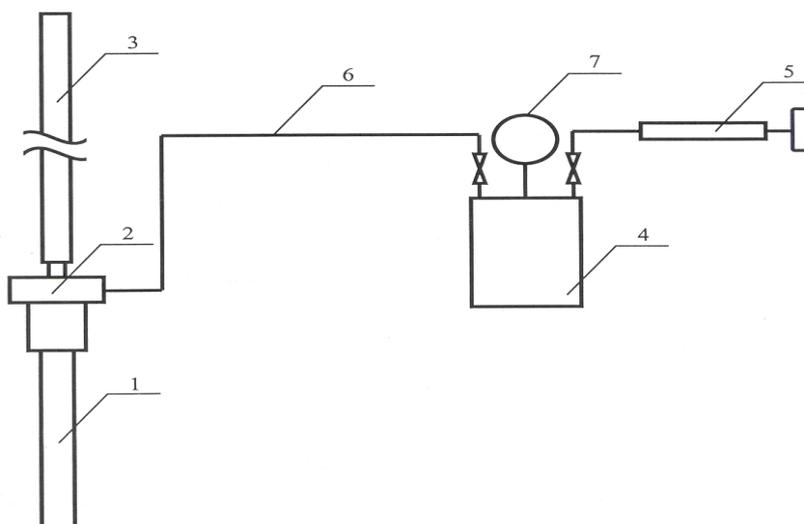
1 - корпус; 2 – крышка

Рисунок 13 - Металлический переносный пробоотборник

«Отбор проб нефтесодержащих отходов из шламового амбара проводился с трех уровней. Пробу жидких нефтепродуктов из верхнего слоя отбирали с зеркала шламового амбара с помощью металлического черпака, погружаемого в массу отхода на глубину, не превышающую толщину верхнего слоя. При минимальной толщине слоя, отбор пробы производили при помощи металлического переносного пробоотборника рисунок 13. Пробоотборник закреплялся в обойме на промерном лоте зажимной металлической лентой и погружался в середину слоя. На необходимой глубине закреплёнными на крышке тросам производили её открытие и закрытие после наполнения. Аналогично производили отбор проб воды из среднего слоя шлама».

«Для определения донного слоя нефтесодержащих отходов использовали: лот и щуп. Лот – это стальной диск диаметр, которого равняется 25 см, данный диск имеет 4 прорезанных отверстия диаметром 5 см, а его вес составляет 1,6 кг, так же к диску дополнительно закрепляется измерительный шнур. При горизонтальном погружении диска к поверхности дна, прорезанные отверстия позволяют ему проходить через нефтепродукт и

задерживаться на поверхности осадка. На закрепленном измерительном шнуре, нанесены метки, по которым судили о глубине сооружения до поверхности осадка. Для измерения глубины шламового амбара использовали щуп. Щуп представляет собой металлический стержень диаметром 12 мм, длиной 5,5 м с мерными делениями. К нижнему торцу стержня приварена металлическая пластинка диаметром 32 мм. Щуп опускали вертикально и продавливали через осадок. Пластина в нижней части щупа обеспечивала четкую фиксацию при достижении естественного подстилающего грунта. Так же производили отбор осадков. Отбор осадков осуществлялся со специального плавательного средства, представляющего собой лодку. Для хорошей устойчивости лодка по бортам была оборудована понтонами. Из-за повышенной вязкости нефтепродукта на поверхности амбара, перемещение лодки по поверхности шламонакопителя от точки к точке производили с помощью металлического троса, через блок, вездеходом. С помощью вакуумного пробоотборника (рисунок 14) стоящего из заборного устройства 1, соединительной головки 2, подъемно-опускных штанг 3, вакуумного сосуда 4, вакуумного насоса 5 и вакуумного соединительного шланга 6, был произведен отбор проб».

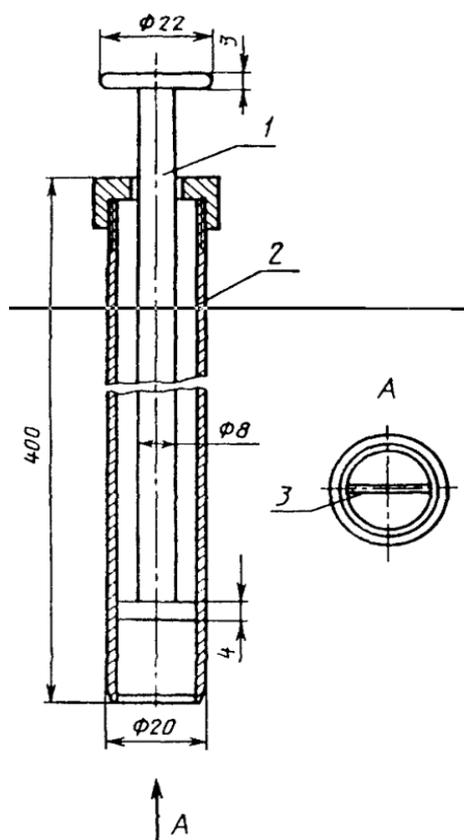


1- заборное устройство, 2 – соединительная головка, 3 – штанга, 4 – вакуумно-напорный сосуд, 5 – вакуумный насос, 6 – вакуумный шланг, 7 – мановакуумметр.

Рисунок 14 - Схема вакуумного пробоотборника

«Принцип отбора осадка вакуумным пробоотборником следующий: к соединительной головке 2 при помощи резьбового соединения присоединяют заборное устройство 1, в качестве которого используют металлическую трубу диаметром 57 мм и длиной 500 мм. К соединительной головке сверху присоединяют штанги длиной по 1,5 м. Количество присоединяемых штанг определяется глубиной сооружения. Перед опусканием заборного устройства в вакуумном сосуде 4 при помощи насоса 5 создают избыточное давление воздуха 1,5 кг/см. При медленном опускании заборного устройства до уровня осадка производят постепенное сбрасывание давления с целью исключения попадания в заборное устройство нефтепродукта и воды.

После погружения в слой осадка на глубину 20-30 см производят переключение вакуум насоса на режим создания вакуума в вакуумном сосуде 4. Данная операция производится одновременно с опусканием устройства в глубь осадка. Непрерывной работой вакуумного насоса достигается подъем осадка на всю высоту заборного устройства. При помощи штан, заборное устройство поднимали на поверхность. В зависимости от влажности осадка его удаление осуществляли с помощью вакуум-насоса в режиме нагнетания воздуха или выдавливанием с помощью шомпола. Вакуумным пробоотборником отбирали и водную фазу, при этом перед подъемом воды на нижний конец заборного устройства наворачивали заглушку. На рисунке 1 представлена схема использования пробоотборника для отбора проб донного нефтешлама. Для отбора пастообразных и твёрдых проб на участках объектов с отсутствующими жидкими слоями применяли лопаты и поршневой щуп рисунок 15».



1 - шток с поршнем; 2 - корпус из тонкостенной трубки; 3 - проволока

Рисунок 15 - Поршневой щуп

«Масса каждой пробы составляла не менее 1 кг. Пробы были герметично упакованы в стеклянную тару. Каждой из них было присвоено индивидуальное обозначение, состоящее из наименования объекта, номера точки отбора и индекса 0, 1 или 2 соответствующему верхнему, среднему и нижнему слою накопителя».

По результатам обследования шламового амбара на УКПН-2 определен состав слоев накопителя, который представлен в Таблице 2-4.

Таблица 2 – Верхний слой

Наименование объекта накопления отходов	Содержание, % мас.				
	Верхний слой				
	Вода	Светлые нефте- продукты	Асфаль- тены, смолы	Мине- ральная часть	Сера
Нефтешламовый амбар №7	13,1	66,41	9,88	9,58	1,07
Нефтешламовый амбар №10	10,7	55,6	15,1	17,9	0,67

Таблица 3 – Средний слой

Наименование объекта накопления	Содержание, % мас.				
	Средний слой				
	Вода	Светлые	Асфаль-	Мине-	Сера

Таблица 4 – Нижний слой

Наименование объекта накопления отходов	Содержание, % мас.				
	Нижний слой				
	Вода	Светлые нефте- продукты	Асфаль- тены, смолы	Мине- ральная часть	Сера
Нефтешламовый амбар №7	24,3	35,73	11,26	28,32	0,36
Нефтешламовый амбар №10	3,05	67,68	12,62	15,75	0,9

Суммарный объем нефтесодержащих отходов размещенных на объектах АО «Самаранефтегаз» (по результатам инвентаризации 2016 года) составляет 100000 м³. Вид отхода

2.2 Сущность технологии на основе процесса биоремедиации нефтешламов

Реализация технологии ремедиации направлена на интенсификацию процессов восстановления нефтезагрязненных земель, поэтому нефтяное загрязнение является исходным состоянием территории, которое в процессе применения препарата «Гумиком» и проведения комплекса агрохимических и агротехнических мероприятий значительно снижается.

2.2.1 Основные технические и технологические решения

Ремедиация нефтесодержащих отходов проводится в вегетационный период с учетом климатических и почвенных особенностей регионов и включает в себя основные этапы:

- Технический этап
- Биологический этап
- Фитомелиоративный этап
- Заключительный этап

Технический этап включает:

- обезвоживание нефтесодержащих отходов (НСО) в шламовом амбаре;
- сбор, экскавация и доставка на площадку переработки для ремедиации (НСО);
- подготовку площадки для размещения и приготовления реагентов; подготовку необходимой техники;
- подготовку реагентов; подготовку реагентов для внесения в НЗП;
- обеспечение технологической площадки водой для приготовления реагентов и раствора препарата «Гумиком»; обустройство технологической площадки.

Биологический этап включает в себя – внесение рассчитанного количества структураторов и сорбентов (древесного опила, коры и т.п.), извести или гипса (при необходимости); минеральных удобрений, гуминового препарата. При ремедиации НЗП – внесение удобрений и гуминового препарата осуществляется в три приема (периодичность – 1 раз в 1.5 – 2 месяца в зависимости от длительности вегетационного периода). После каждого внесения реагентов осуществляется дискование и перепахивание грунта. Полив почвы осуществляется при снижении влажности ниже 60% от значения его полевой влагоемкости. При ремедиации НЗГ- препарат вносят в грунт в три приема (периодичность - 1 раз в 1,0 -1,5 месяца в зависимости от длительности вегетационного периода). Формируют

бурты с применением спецтехники. Каждые 15-20 дней производится аэрирование нефтезагрязненного грунта методом перекладки буртов.

Фитомелиоративный этап включает посев многолетних устойчивых к нефтяным загрязнениям трав (сидеральных культур).

Заключительный этап – определение остаточного содержания нефтепродуктов и тяжелых металлов в валовой и подвижной форме в очищенной почве.

2.2.2 Исследование процесса биоремедиации

Изучение процесса биоремедиации проводилось в реальных условиях, что позволило, наиболее эффективно контролировать ход процесса. В ходе работы была создана кинетическая модель, которая позволила определять процентное содержание нефтепродуктов, а также скорость протекания процесса. Для определения кинетических характеристик процесса биоремедиации было организовано ряд замеров на производственной площадке, предназначенной для переработки загрязненных грунтов расположенной на территории Самарской области в Нефтегорском районе.



Рисунок 16 - Площадка переработки замазученных грунтов на Горбатовском

На площадке (рисунок 16) размещено 7 буртов длиной 150 метров. Для проезда специализированной техники разграничено площадь между буртов, которая составляет около 10 метров. Обследования шламового амбара производилось на основании проведенных работ в главе 2.1. настоящей работы. Основным видом обследования является определение загрязнения подмассивной среды накопителя. При этом проводится маркшейдерская съемка для определения объема нефтесодержащих отходов, планируемых к обращению.

Далее был проведен расчет количества вносимых компонентов необходимых для ремедиации деградированных почв. В качестве компонентов используются адсорбенты (разрыхлители) предназначенные для связывания углеводородов и создания аэробных условий, а также для восстановления и активации биоты почв, используют отходы животноводства и активного ила.

Деструкция нефтепродуктов в почве определяется массообменными реакциями. Для увеличения скорости распада нефтепродуктов в почве с

низкой порозностью необходимо искусственно увеличить порозность, за счет улучшения массообменного процесса.

Это возможно достигнуть путем внесения разрыхляющих добавок, которые способствует разложению нефтепродуктов. На основании эксперимента [17] доказано, что степень разложения нефтепродуктов в почве возрастает при увеличении разрыхлителя. Также было определено оптимальная доза внесения разрыхлителя, которая составляет $45 \pm 5 \text{ кг/м}^3$. В качестве разрыхлителя можно использовать высушенные травы. Для эффективного протекания процесса биодеструкции, необходимо произвести расчет количества доз вносимых компонентов органики. С учетом того, что концентрация нефтепродуктов по всему объему нефтешлама различная, было определено отношение концентрации нефтепродуктов к концентрации органики. Норма внесения органических веществ составляет $14 \pm 1 \text{ кг/м}^3$. При протекании процесса биодеструкции, наблюдается разложение нефтепродуктов микроорганизмами, в следствие чего образуется гумус. Количество гумуса в нефтезагрязненном грунте зависит от количества доз вносимых органических веществ. Для поддержания высокой концентрации гумуса в почве, применяются добавки на основе известковой муки. При проведении работ использовалась известковая мука Сокского месторождения и доломит включающий в себя основные компоненты: оксид кремния – 10 % мас., карбонат кальция – 75 %, карбонат магния – 15 %. Проанализировав дозу внесения данных компонентов, было выявлено, что оптимальной нормой внесения для достижения максимальной концентрации количества гумуса составляет $5 \pm 0,5 \text{ кг/м}^3$.

Основной фактор, влияющий на разложение углеводов, это их исходная концентрация. При малых концентраций нефтепродуктов, процесс разложения с использованием активного ила должен протекать с малыми скоростями. В таком случае, время разложения нефтепродуктов будет определяться концентрационной зависимостью скорости реакции. При большом количестве нефтепродуктов возникает риск гибели микрофлоры.

Гибель микрофлоры связано с тем, что поверхность клетки обволакивается толстым слоем пленки нефтепродуктов и фермент-субстратный комплекс не образуется, так как доступ кислорода в зону процесса не подается.

Согласно данным источника [47] оптимальное содержание концентрации нефтепродуктов, в котором протекает оптимальный биохимический распад составляет 1000 – 10000 мг/кг.

2.2.3 Требования к временной технологической площадке переработки

Технологическая площадка должна размещаться в сухой местности, где отсутствует риск ее затопления. При обустройстве площадки требуется учесть коэффициент фильтрации. Данный коэффициент должен составлять (не более 10^{-5} см/с). На участках где залегание грунтовых вод составляет более 2 м от нижнего уровня площадки, ее можно эксплуатировать без специальных мероприятий (без монтажа гидроизоляционного экрана). На объект промышленности временную технологическую площадку рекомендуется организовывать в местах временного складирования промышленных отходов. Конструктивные размеры временной площадки определяются от количества грунта, которого необходимо переработать в течение действия вегетационного периода. Обустройство площадки проводится на основании материалов инженерных изысканий СНиП 2.01.28-85, включающих: топографический план района, инженерно-геологическую характеристику грунтов до водоупора с заглублением в него на 1 - 3 м (в соответствии с рекомендациями СП 11-108-98 Свод правил по инженерным изысканиям для строительства). «Изыскания источников водоснабжения на базе подземных вод - глубины разведочных скважин должны устанавливаться, как правило, исходя из необходимости проходки разведываемого водоносного горизонта на полную мощность с заглублением на 1 -3 м в нижележащий водоупорный слой. При значительной (более 20 - 50 м) мощности водоносного горизонта (комплекса) глубины скважин

следует принимать с учетом необходимости вскрытия наиболее производительной части водоносного горизонта (комплекса) и обеспеченности нужного дебита скважины);

- гидрогеологическую характеристику, включающую описание режима грунтовых вод, коэффициенты фильтрации грунтов, области питания и разгрузки грунтового потока, прогноз его повышения, состав грунтовых вод по целевым показателям (нефтепродукт, тяжелые металлы);

- климатическую характеристику с указанием температурного режима, снегового покрова, промерзания почвы и обеспеченности осадками». Подъездные пути к временной площадке должны быть устойчивыми к движению специализированной техники. При длительном использовании технологической площадки (более 3 лет), необходимо учесть требования к ее содержанию».

Площадка должна иметь:

- въезд/выезд;
- пункт обмыва колес автотранспорта;
- места для складирования отходов;
- места для сортировки, измельчения и перемешивания грунта;
- специализированные места для складирования реагентов.

При наличии атмосферных осадков (более 600 мм в год), площадка должна быть оборудована дренажной системой.

При производстве работ площадка должна быть ограждена оградительной лентой. Перед технологической площадкой следует установить аншлаг с указанием вида проводимых работ. Формирование подошвы площадки производят по уклону 2-4 % для обеспечения самотечного движения стоков в дренажную систему. По периметру площадки возводится обваловка для исключения риска попадания на территорию площадки бродячего скота, а также аварийного (стихийного) растекания углеводородов за пределы площадки. «Подготовка подстилающего слоя амбара осуществляется путем покрытия ее слоем

адсорбентов слоем 12-15 см с целью предотвращения проникновения углеводородов в почву и отрицательного воздействия на окружающую среду. По завершению работ обваловка и изоляционная подушка удаляются с площадки вместе с переработанным материалом. Эвакуация нефтесодержащих отходов из объекта размещения отходов осуществляется постепенной засыпкой опустошенной части шламонакопителя. По отсыпанной части накопителя возможно продвижение техники. Также производится сбор подмассивной среды и грунта с окружающей территории накопителя загрязненные в процессе проведения работ. Следующим этапом является транспортировка вынутаго нефтешлама на временную технологически площадку и его укладка в бурты высотой 2 м и шириной основания 6 м для предварительной просушки. В связи с тем, что расстояние от шламового амбара до временной площадки минимальная (около 600 м), это позволяет снизить расходы на переработку. Просушка нефтешлама позволяет удалить избыток воды, что дает возможность снизить содержание нефтепродуктов за счёт частичного испарения лёгких фракций.

Осуществляется периодическое аэрирование компоста с помощью перекладки буртов для поддержания высокой активности аэробной микрофлоры, которая влияет на биодеструкцию углеводородов. При неудовлетворительном протекании процесса биодеструкции возможно добавление отдельные компоненты (органика, разрыхлитель, кальциевые соли). Данная операция позволяет поддерживать пористость слоя отхода, тем самым обеспечивается доступ кислорода в глубь бурта, что позволяет поддерживать кинетический режим аэробного разложения углеводородов. Протекание процесса компостирования контролируется по температуре. Определение температуры в буртах определяется в дни промежуточного контроля. Для определения температуры используется погружная термопара, закрепленная на разлинованной рейке. Результаты измерений выводятся на экран цифрового мультиметра с функцией измерения температуры. Замер температуры осуществляется в нескольких точках по длине бурта с двух

сторон (через каждый 20 метров), после чего значения со всех точек усредняли». Схема уровневого измерения температуры представлена на рисунке 17.

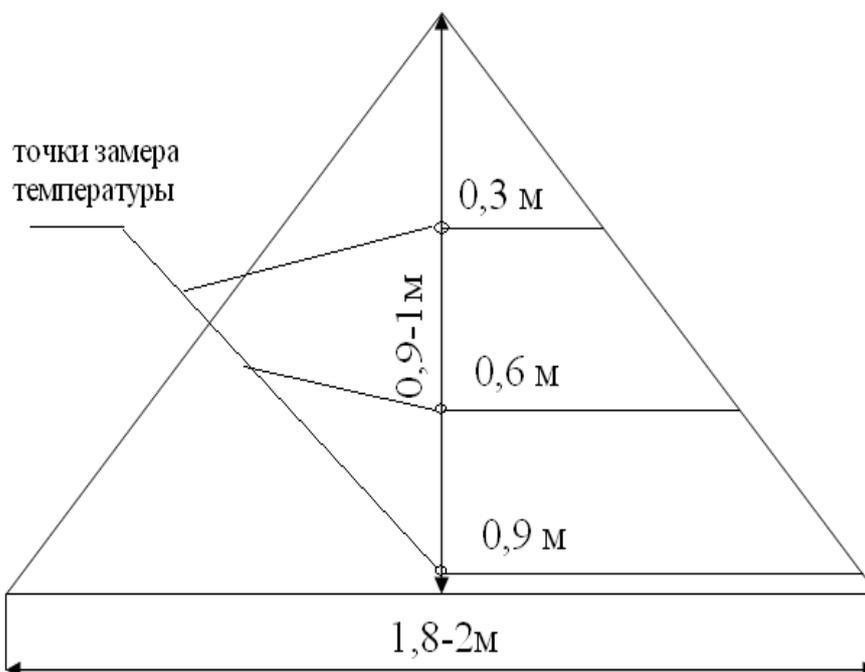


Рисунок 17- Схема измерения температуры

Для определения насыпной плотности в неуплотнённом состоянии испытания замеры проводились в мерном цилиндрическом сосуде вместимостью 100 мл.

«Вычисления проводились формуле:

$$\rho = \frac{m\rho_w}{m + m_1 - m_2}, \quad (1)$$

где

m – масса навески порошка, высушенного до постоянной массы (г);

m_1 – масса пикнометра с дистиллированной водой (г);

m_2 – масса пикнометра с навеской и дистиллированной водой после удаления пузырьков воздуха (г);

ρ_w – плотность воды, равная 1 г/см³.

Истинная плотность материала в нашем исследовании составляет 1,124 ± 0,01 г/см³, а насыпная 0,475 ± 0,01 г/см³.

Пористость пробы вычисляют по формуле

$$V_{\text{пор}} = \left(1 - \frac{\rho_k}{\rho}\right) \cdot 100, \quad (2)$$

где

ρ_k – насыпная плотность, г/см³;

ρ – истинная плотность, г/см³».

Пористость материала составляет около 56%.

Отбор проб для определения плотности и пористости производилось одновременно с отбором проб для определения процентного содержания нефтепродуктов через каждые 2-3 дня. На заключительной стадии процесса биоремедиации проводится анализ полученного органоминерального грунта с целью оценки его дальнейшего применения

Лабораторные исследования переработанного отхода проводятся в первую очередь для определения его воздействия на окружающую среду. Цикл работ делится на два этапа, в первую очередь определяется состав отходов и рассчитывается его класс опасности, а на втором проводится определение класса опасности методом биотестирования

В данной работе определены параметры, определяющие кинетические характеристики.

Отбор проб производился (из 10 точек) из каждого бурта, масса каждой пробы 1 кг, после этого пробы упаковывались и направлялись в лабораторию. «Из отобранных проб определяли содержание нефтепродуктов методом инфракрасной спектроскопии. Вычисление точного содержания нефтепродуктов производилось по градуировочному графику, построенному по калибровочным растворам стандартного образца».

2.2.4 Фактические характеристики накопителя углеводородсодержащих отходов

По результатам проведенных обследований накопителя были получены данные о его фактическом состоянии, которые указаны в таблице 1.

Наряду с другими объектами размещения отходов накопители углеводородсодержащих отходов зачастую имеют общие характеристики, благодаря которым, возможно определять благоприятные условия для проведения рекультивационных работ. Основными из них являются:

1. Выраженное расслоение содержимого накопителя послойно;
2. Относительная однородность состава отходов в слоевых элементах;
3. Высокий процент обводненности шламов размещенных в накопителях;
4. Наличие большого количества минеральных частиц в донных отложениях.

Результаты исследования показали, что объекты размещения отходов территориально расположенные в г. Отрадном имеют сходство по составу размещающих отходов. При длительном размещении происходит из-за разности масс отходов, происходит разделения на три слоя, которые между собой имеют значительные пограничные области. Протекания полного расслоения не возможно, в связи с тем, что нефтешламы содержат стойкие дисперсные системы. Ключевыми параметрами, позволяющие описать изменения качества нефтяной составляющей шламов, является отношение концентрации углеводородов дизельной фракции к концентрации асфальтенов и смол в шламах и замазученных грунтах.

2.2.5 Общая оценка состояния нефтешламонакопителей на объекте АО «Самаранефтегаз»

Проанализировав полученные данные о состоянии накопителей нефтешламов было определено граничное и среднее значение всех параметров. Данные представлены в таблице 5-8

Согласно полученным данным можно сделать вывод о том, что на сегодняшний день количество накопленных нефтесодержащих отходов в обследуемых накопителях составляет 37 100 м³, а суммарная площадь накопителей составляет 10 420 м². Показатели глубины накопителей отходов, чаще всего не превышают 4 метров, это позволяет привлекать для сбора и экскавация шлама общедоступную технику. Возраст накопителей числящихся на балансе АО «Самаранефтегаз» близок к 50 годам. Также при обследовании данных объектов, были обнаружены накопители, в которых практически полностью был удален верхний слой шлама, который можно подвергнуть переработки.

Таблица 5 - Исходные данные по накопителям на основании результатов обследования

Показатель	Площадь зеркала накопителя, м ²	Глубина объекта, м	Масса накопленного нефтешлама, м ³	Возраст
Общее	10 420	-	37 100	98
Минимальное	4 520	3	13 500	48
Среднее	5 200	3,5	18 550	49
Максимальное	5 900	4	23 600	50

Таблица 6 - Исходные данные по состоянию слоёв накопителей на основании результатов обследования

Показатель	Верхний слой			Средний слой			Нижний слой		
	Толщина,		Плотность, т/м ³	Толщина,		Плотность, т/м ³	Толщина,		Плотность, т/м ³
	м	%		м	%		м	%	
Минимальное	0,03	2	0,86	0,15	11	0,917	0,05	7	0,910
Среднее	0,51	31	0,951	0,71	45	1,000	0,4	27	1,125
Максимальное	1,5	72	1,306	1,5	86	1,431	2,25	75	1,608

Таблица 7 - Исходные данные по составу слоёв накопителей

Показатель	Температура конца кипения, °С	Содержание серы в соединениях в отгоне, %	Плотность светлых нефтепродуктов, т/м ³
Минимальное	310	0,41	0,73
Среднее	362	0,899	0,838
Максимальное	400	1,88	0,893

Таблица 8 - Исходные данные по содержанию компонентов в накопителях

Показатель	Содержание, % мас.				
	Вода	Светлые нефтепродукты	Асфальтены, смолы	Минеральная часть	Сера (в соединениях)
Верхний слой					
Минимальное	0,32	0,08	0,02	0,01	0,07
Среднее	17,07	64,41	12,57	4,48	1,47
Максимальное	99,66	87,13	27,96	44,2	3,46
Средний слой					
Минимальное	0,43	0,02	0	0,01	0,06
Среднее	61,73	27,71	6,64	3,06	0,86
Максимальное	99,82	86,38	37,71	19,15	1,78
Нижний слой					
Минимальное	3,05	1,8	0,21	0,59	0,13
Среднее	33,70	33,15	14,55	17,62	0,98
Максимальное	80,97	77,78	62,26	55,86	2,25

На рисунке 14 наглядно показано зависимость концентрации углеводородов и асфальто-смолистых веществ в верхнем слое с учетом изменения времени. По результатам обследования стоит отметить, что верхний нефтяной слой, образовавшийся в 2007 г., наиболее обогащен легкими углеводородами.

Показатель $X_{\text{diesel}}/X_{\text{tar}}$ лежит в пределах 15 - 16. Анализируя нефтесодержащие отходы, образовавшиеся в 2006 г., можно сделать вывод, что влияние окружающей среды мало влияет на углеводородную составляющую нефтесодержащих отходов ($X_{\text{diesel}}/X_{\text{tar}}$ лежит в пределах 7,5 – 12).

На основании полученных данных стоит отметить, что главным фактором, влияющего на состав и характеристики нефтепродуктов, является первый летний период, в течение которого образовавшаяся нефть подвергалась воздействию окружающей среды. В первый летний период пребывания состав нефти изменяется медленно. Далее на основании данных представленной диаграммы на (рисунке 18) наблюдается постепенное осмоление шлама. Данный процесс не прекращается. Данный процесс позволяет снизить выход вторичных нефтепродуктов в случае переработки шлама, а также в случае применения методов на основе биопереработки, происходит медленное разложение нефтепродуктов. В то же время наблюдается изменение структуры накопителя из-за оседания тяжелых углеводородов на дно.

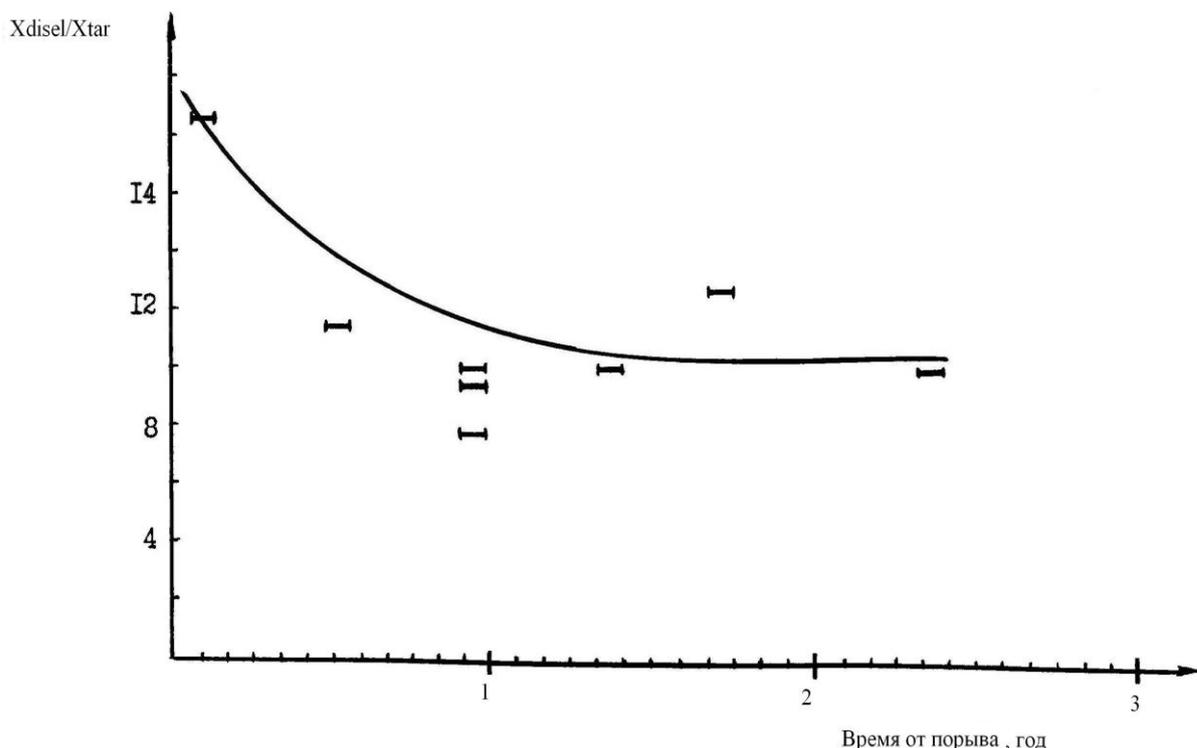


Рисунок 18 – Динамика изменения наличия дизельной фракции и смол в нефтесодержащих отходах за определенный срок с учетом изменения времени

Проанализировав содержимое накопителей, стоит отметить, что объем нефтесодержащих отходов варьируется от 14000 до 23000 м³.

В связи с этим, рекомендуется выбор площадки мощностью около 18 500 м³/год, это позволит обеспечить проведения в местах размещения отходов за один вегетационный период.

Полученные входные данные об объектах размещения отходов позволяют определить технические параметры, позволяющие оптимально подобрать технологию для переработки нефтесодержащих отходов.

По территориальному расположению объектов размещения отходов можно спрогнозировать его свойства, и определить параметры необходимой площадке требуемой для проведения работ.

Глава 3. Предлагаемый метод переработки нефтесодержащих отходов в местах размещения отходов

3.1 Ключевые этапы проведения ремедиации нефтесодержащих отходов

Содержание этапов ремедиации нефтесодержащих отходов определяется из характера загрязнений и дальнейшего использования очищенного продукта. Этапы ремедиации включают в себя:

- подготовку временной технологической площадке обезвреживания;
- подготовительный этап;
- технический этап;
- биологический этап;
- фиторемедиационный этап.

3.1.1 Подготовка ВТПО

Для подготовки ВТПО привлекается специализированная техника позволяющая проводить земляные работы (рисунок 19). При обезвреживании 20 000 м³ понадобится площадка 100x100 м². Количество специализированной техники составляет: бульдозер – 1 ед., автосамосвал (18 м³) – 3 ед., экскаватор (объем ковша 0,65 м³) - 1 ед. Ключевыми работами для обустройства ВТПО является:

- подготовка подъездных путей;
- снятие плодородного слоя почвы (15 см);
- создание противofильтрационного экрана;
- обустройство дренажной системы;
- обеспечение необходимыми коммуникациями;
- планировка площадки.



Рисунок 19 – Планировка временной технологической площадки

3.1.2 Подготовительный этап

Данный этап включает в себя:

- проведение входного контроля;
- сбор, экскавация и доставка НЗГ на площадку;
- расчет необходимых доз внесения реагентов;
- доставка к площадке минеральных удобрений.

Входной контроль проводится с целью определения процентного содержания нефтепродуктов в нефтесодержащих отходах. Для проведения отбора проб привлекается аккредитованная лаборатория. После чего производится сбор, перемешивание и доставка нефтесодержащих отходов на площадку обезвреживания, которая расположена в непосредственной близости от объекта размещения отходов. Ориентировочное плечо от ВТПО до объекта размещения отходов составляет до 800 метров. Это позволит исключить дополнительные затраты на транспортировку отходов на площадку, предназначенную для переработки нефтесодержащих отходов. Расчет необходимых доз реагентов производится на основании полученных

результатов аккредитованной лаборатории. Расчет необходимых доз внесения препарата ($\text{кг}/\text{м}^3$) производится по формуле:

$$N_{\text{гум}} = N_p \times K1 \times K2 \times K3 \times K4 \times K5 \times K6 \quad (3)$$

N_p – расчетная средняя норма внесения препарата «ГУМИКОМ»;

$K1$ – коэффициент фракционного состава нефтепродукта;

$K2$ – коэффициент возраста нефтяного загрязнения;

$K3$ – коэффициент типа почвы по содержанию гумуса;

$K4$ – коэффициент типа почвы/грунта по гранулометрическому составу;

$K5$ – коэффициент температурного режима;

$K6$ – коэффициент промежуточного контроля.

3.1.3 Технический этап

На данном этапе производят доставку специализированной техники, с помощью которой проводят укладку буртов. Рисунок 20 наглядно показывает геометрические параметры буртов.

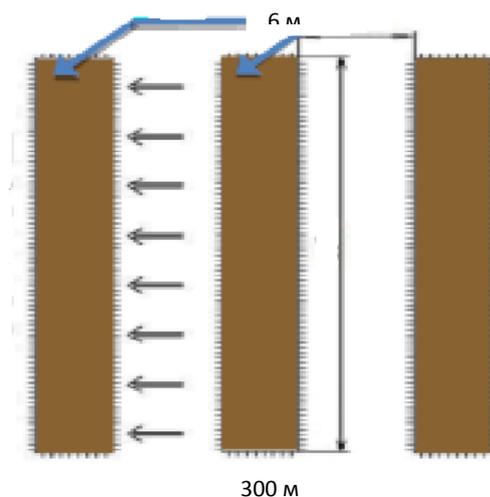


Рисунок 20 – Геометрические параметры буртов

3.1.4 Биологический этап

Основным этапом обезвреживания нефтесодержащих отходов является биологический этап. Данный этап подразумевает внесение рассчитанных доз сорбентов, структур минеральных удобрения, позволяющие обеспечить благоприятные условия для разложения нефтепродуктов. После чего, нефтесодержащие отходы обрабатываются препаратом «Гумиком». Для поддержания благоприятных условий, требуемых для эффективного протекания процесса ремедиации, необходимо обеспечить перекладку буртов, что одновременно позволит обеспечить необходимый доступ кислорода. Затем проводится выходной контроль для определения процентного остатка нефтепродуктов в полученном продукте. Отбор проб проводится методом конверта, разбив одни каждый бурт на 4 секции. На рисунке 21 представлена схема отбора проб.

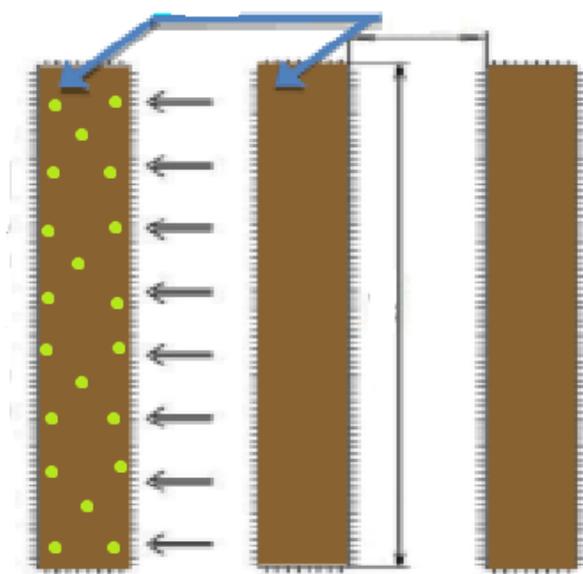


Рисунок 21 – Схема отбора проб

3.1.5 Этап фиторемедиации

Данный этап подразумевает посев фитомелиоративных культур (рисунок 22), с проведением агротехническими мероприятиями и покосом данных культур в конце вегетационного периода



Рисунок 22 – Принцип действия фиторемедиации

3.2 Термогенез биодеструкции нефтешламов

Биологический процесс окисления нефтепродуктов влечет за собой нагрев перерабатываемой среды. «Закон Гесса доказывает то, что количество тепла реакции не зависит от пути протекания реакции, а только от начального и конечного состояния системы».

Циклическое существование бурта состоит из нескольких стадий:

1. Первая стадия включает в себя – реакцию нагрева возникающая за счет действия окружающей среды. Благоприятный процесс нагрева происходит с солнечной стороны, поэтому при размещении буртов стоит обратить внимание, где они располагаются на площадке и формировать бурты так, что бы солнечные лучи попадали и захватывали большую площадь поверхности буртов. При проведение работ в летний период, бурты рекомендуется размещать в направлении Ю-С. Так же необходимо учитывать

высоту буртов, так как при низкой высоте бурта, температура в теле отходов повышаться не будет. Протекание реакции в массу перерабатываемого отхода происходит от поверхности в глубь основания и обозначается постепенным изменением температурного профиля. При протекании основной рабочей стадии происходит нагрев бурта за счёт окисления углеводородов. Тепло образующееся в ходе реакции распределяется по массе отхода и уходит в окружающую среду. После чего происходит остывание. Во время снижения количества оставшихся в массе отхода углеводородов наблюдается уменьшение скорости протекания реакции. В связи с этим снижается и количество тепла в ед. времени.

Данная закономерность наглядно прослеживается на графике температур рисунок 23. На первой стадии происходит нагрев поверхности, далее по мере прогревания температура поднимается на большей глубине бурта. Одновременно с этим происходит размножение микроорганизмов и наблюдается увеличение скорости протекания реакции.

Начальной точкой протекания реакции, можно считать точку, которая на графике температур размещена выше других. Пиковое значение на графике показывает наглядно отрезок с максимальной температурой нагрева.

Вследствие достижения максимальных температур, происходит остановка размножения микроорганизмов, после чего наблюдается их гибель.

Далее происходит уменьшение температуры (переход в стационарный режим) и пропорциональное снижение процентного количества содержания нефтепродуктов. Для оптимальной скорости протекания реакции, ключевым фактором является количество поступающего кислорода. При отсутствии благоприятных условий кинетическая область переходит в область диффузного торможения. Чтобы не допустить нежелательное событие, для этого необходимо проводить разрыхление тела бурта (перебуртовка).

В ходе проведения перебуртовки, зачастую наблюдается резкое уменьшение температурного режима, но из-за большого количества активных микроорганизмов и хорошей циркуляции газов, происходит.

Образующийся пористый материал позволяет притоку воздуха пройти от поверхности земли через тело бурта и на выходе производится выброс тепловой эжекции.

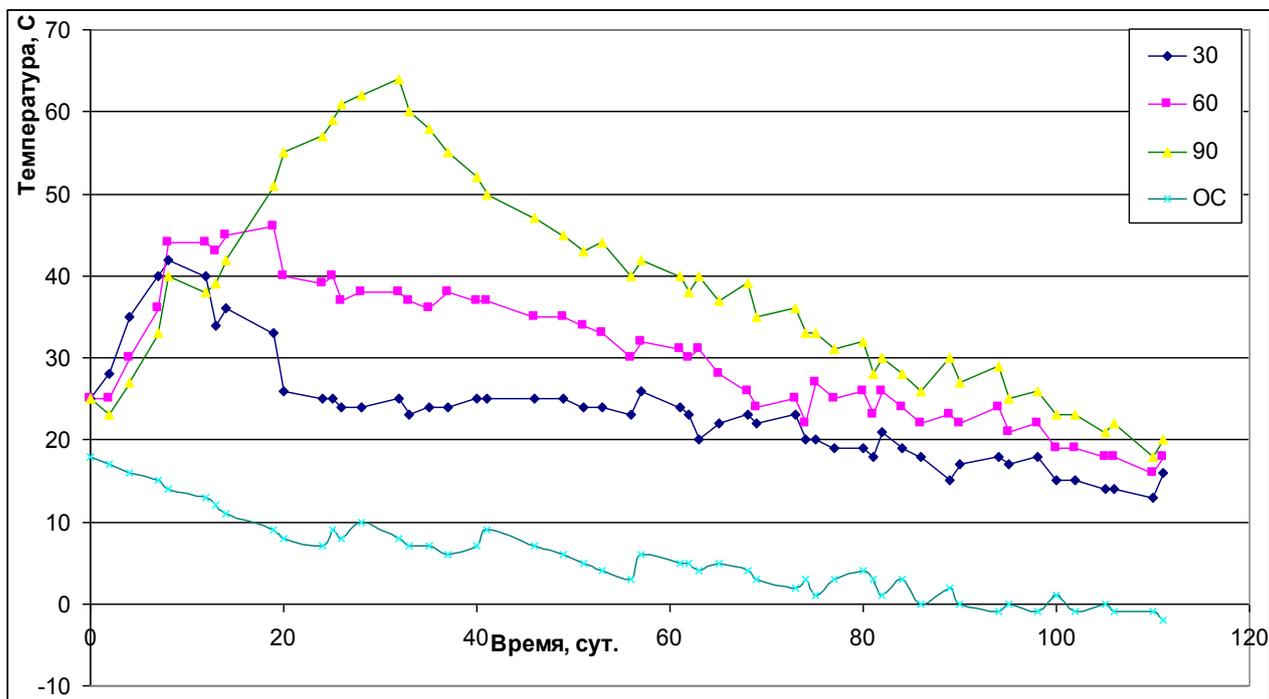


Рисунок 23 – Динамика изменения температуры в теле бурта

3.3 Кинетические особенности протекания процесса биодеструкции

При протекании процесса биодеструкции в нефтесодержащих отходах наблюдается закономерность, в которой стадия химического процесса протекает с участием «фермент-субстратного комплекса». Ферменты участвуют в прямом и косвенном процессе окисления углеводов (рисунок 24). Окислительный процесс углеводов обусловлен переносом протонов [24].

Для проведения эксперимента были созданы условия, которые позволили определить протекания процесса в кинетической области. Точки зрения кинетики, процесс биодеструкции можно поделить на два режима:

- нестационарный;
- стационарный.

Затем были рассмотрены каждый из этих режимов отдельно.

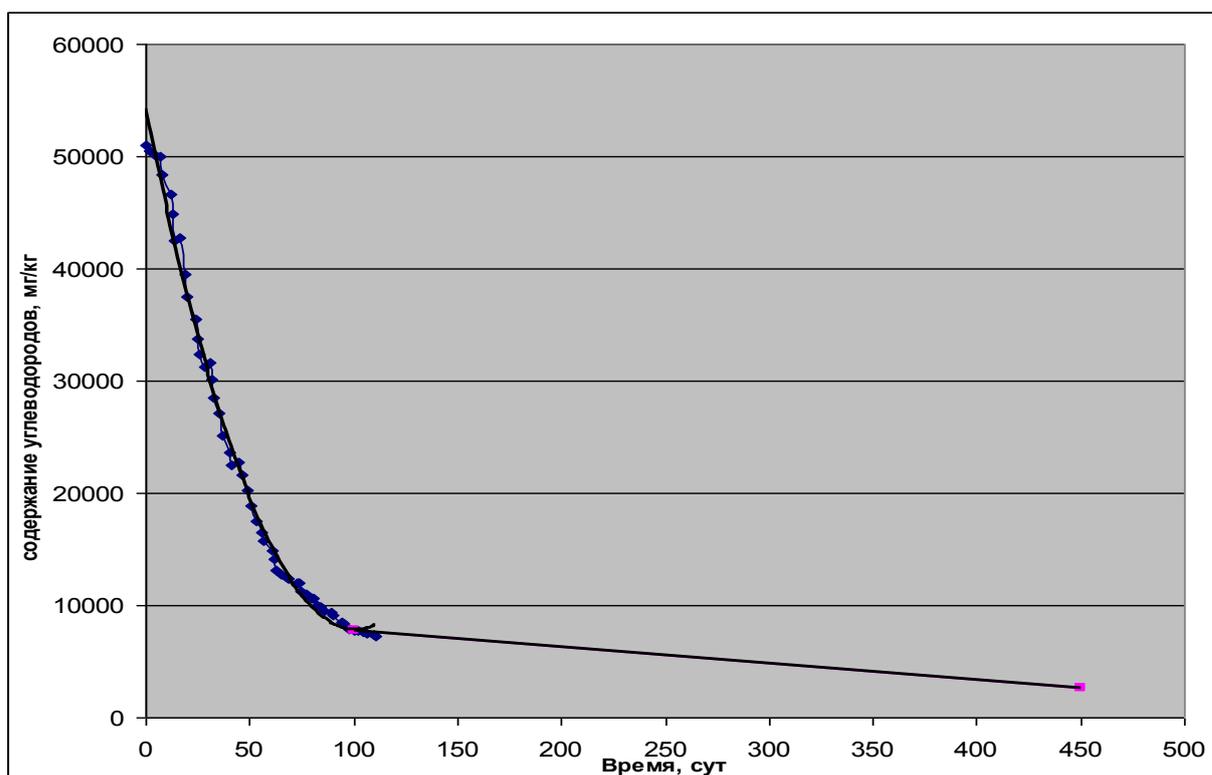


Рисунок 24 – Динамика изменения концентрации углеводородов.

При достижении 60-100 суток наступает стационарный режим, который характерен плавным изменением всех параметров.

Основным фактором наступления стационарного режима является снижение содержание углеводородов до минимальных остаточных концентраций. На данном этапе наблюдается отсутствие избыточного содержания нефтепродуктов. Температурный график на этом отрезке изображен в виде линии, которая имеет малый наклон относительно оси абсцисс. Это характеризуется тем, что в данный момент времени наблюдается снижение температуры ОС, а также и скорости реакции выделяемого количества тепла за единицу времени.

«Уравнение скорости реакции принимает вид уравнения для реакции первого порядка. Температурная составляющая описывается уравнением Аррениуса.

$$v = \mu \cdot X_{\text{НП}} \quad (4)$$

$$\mu = \mu_m e^{E_a / RT}, \quad (5)$$

где

V – скорость реакции, мг/(кг*сут);

μ – эффективная константа скорости реакции, сут⁻¹;

μ_m – максимальная удельная скорость, сут⁻¹;

A – параметр энергия активации, Дж/моль;

e – основание натурального логарифма;

$X_{\text{НП}}$ – концентрация нефтепродуктов, мг/кг;

R – универсальная газовая постоянная, 8,31 Дж / (моль*К);

T – температура, К.»

Нестационарный режим характерен значительным изменением параметров процесса во времени. В данном режиме процесс биоремедиации протекает ориентировочно от 60-100 суток. Существенными изменениями в этом режиме является изменение скоростных параметров протекания реакции, которые пропорционально зависят от фактической активности микроорганизмов. Снижение концентрации от начального значения принятого ориентировочно 50 000 мг/кг до 30 000 мг/кг происходит в течении первых 30-35 дней. В этот период происходит увеличение скорости распада нефтепродуктов до пиковой точки температурного и скоростного максимума.

При окислении нефтепродуктов наблюдается увеличение температуры тела бурта.

Отсутствие равномерно протекания процесса, влечет за собой искажение графика «содержания углеводов – время».

Далее был рассмотрен изотермический режим, который описывается гиперболической функцией, который зависит от процентного содержания концентрации нефтепродуктов.

Из проведенных анализов было выяснено, что скорость биодеструкции имеет прямую зависимость с концентрацией ферментов.

«Как и в любой кинетике, температура оказывает влияние на константы скорости кинетических уравнений биодеструкции, однако в кинетических уравнениях для них чаще всего полагают, что температура влияет на максимальную удельную скорость μ_m .

По аналогии с химической кинетикой температурное влияние часто пытаются описывать законом Аррениуса (6). Проблема состоит в том, что данное уравнение описывает только увеличение скорости и совсем не учитывает того обстоятельства, что реально зависимость роста микроорганизмов от температуры имеет характер кривой с экстремумом».

«Это можно объяснить теорией об одновременно протекающих в клетке процессах синтеза и распада клеточного материала. При этом зависимость «объединенной» константы μ_m от температуры отображает разность двух сопряженных процессов, каждый из которых подчиняется закону Аррениуса, что можно описать уравнением

$$\mu_m = \mu_1 e^{-\frac{E_1}{RT}} - \mu_2 e^{-\frac{E_2}{RT}}, \quad (6)$$

где

μ_1 и μ_2 — соответственно предэкспоненциальные множители связанные с синтезом и распадом биомассы;

E_1 и E_2 — энергии активации этих процессов.

Часто для этой цели используют более простые эмпирические зависимости

$$\mu_m = \mu_0 + \mu_1 T + \mu_2 T^2, \quad (7)$$

где

μ_0 , μ_1 и μ_2 — коэффициенты, найденные путем обработки экспериментальных данных».

При протекании процесса в реальных условиях, достижение максимальных скоростей реакции в области повышенных температурных режимах, не наблюдается. Так как скорость протекания реакции будет снижаться, в связи с этим и температурный режим будет ниже.

«Описание температурной части кинетического уравнения процесса будет достаточно достоверно описываться простым уравнением Аррениуса, где предэкспоненциальный множитель и энергия активации будут эффективными, а не теоретически возможными».

Одновременно стоит учитывать возможные изменения скорости протекания реакции, которая зависит от фактической концентрации нефтепродуктов.

Увеличение скорости протекания реакции при повышенных концентрациях нефтепродуктов со временем, прекращается. Высокие концентрации углеводородов влекут за собой истощение существующей микрофлоры, связанное с высоким токсичным воздействием.

«Ингибирование повышенными концентрациями субстрата учитывает модель Андрюса:

$$\mu = \mu_m \frac{X_{nn}}{K_s + X_{nn} + X_{nn}^2 / K_i}, \quad (8)$$

где

K_s и K_i — кинетические параметры имеющие размерность концентрации.

Совмещая модель Андрюса и уравнение Аррениуса получим кинетическое уравнение общего вида, учитывающее одновременно и концентрационную и температурную составляющую:

$$v = X_{nn} * \mu_m * e^{\frac{-E_a}{RT}} \frac{X_{nn}}{Ks + X_{nn} + X_{nn}^2 / Ki}, \quad (9)$$

Данное уравнение описывает сложную поверхность в трёхмерном пространстве «температура – концентрация нефтепродуктов – скорость биодеструкции». Данная поверхность представлена на рисунке 25 обозначениями»

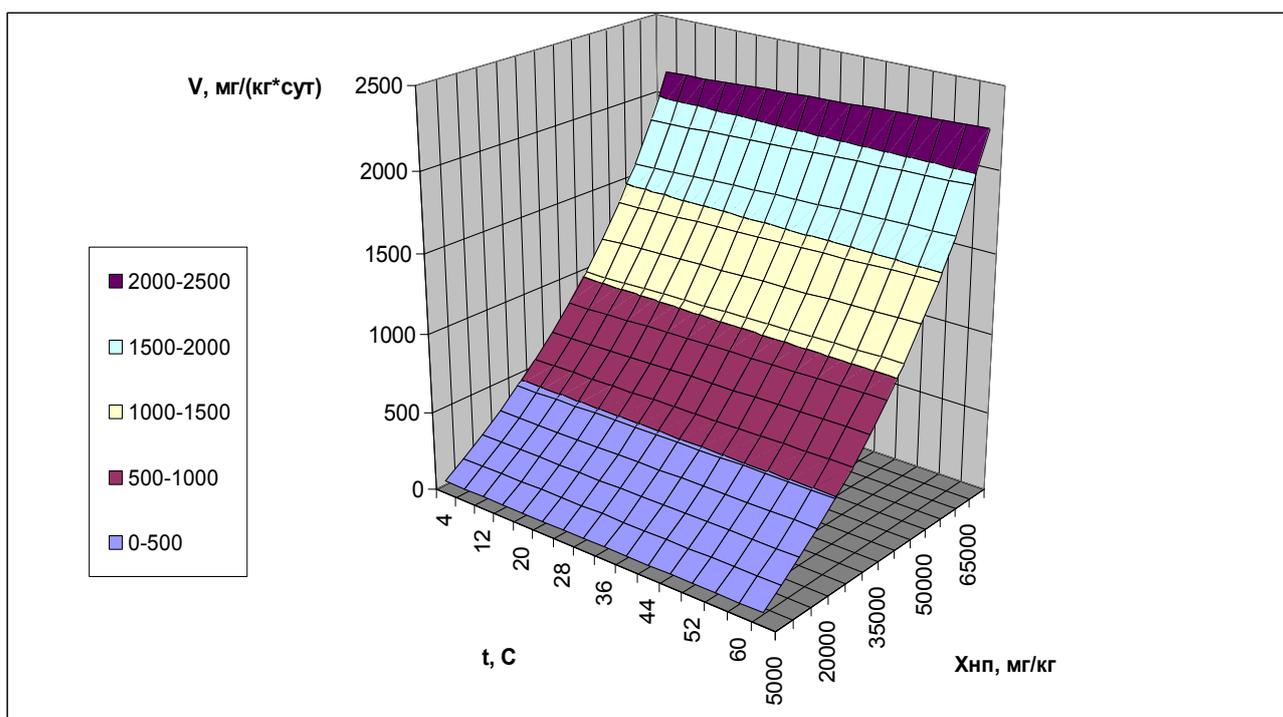


Рисунок 25 – Динамика зависимости скоростных процесса разложения нефтепродуктов от температуры и фактического остатка нефтепродуктов

Расчет определённых констант участвующие в уравнении, осуществлялось путем составления систем уравнений, с указанными в них значений температур, концентрации и скорости протекания реакции.

Рассчитанные значения скорости протекания реакции сформированы по точкам на «аппроксимирующей кривой» к графику «температура - время».

Показатель величины (R^2) равен 0,9 в отрезке времени от 6,6 до 100 суток.

«Используя то, что скорость при одинаковых температурах и разных концентрациях различна, а тепловая составляющая будет иметь равные значения, определили зависимость между кинетическими характеристиками Ks и Ki . Они имеют вид уравнений 11 и 12.

$$K_s = \frac{(\frac{v_2}{v_1} X_{НП1}^2 - X_{НП2}^2) / K_i + \frac{v_2}{v_1} X_{НП1} - X_{НП2}}{1 - \frac{v_2}{v_1}}, \quad (10)$$

$$K_i = \frac{(X_{НП2}^2 * v_1 - X_{НП1}^2 * v_2)}{K_s * (v_2 - v_1) + X_{НП1} * v_2 - X_{НП2} * v_1}. \quad (11)$$

где

v_1 и v_2 – действительная скорость реакции биоразложения соответствующая 1 и 2 моменту времени;

$X_{НП1}$ и $X_{НП2}$ - концентрация нефтепродуктов в те же моменты времени.

Объединяя эти уравнения, получим значение $K_s = 0$, а уравнение 10 принимает вид:

$$v = X_{нп} * \mu_m * e^{-\frac{E_a}{RT}} \frac{X_{нп}}{X_{нп} + X_{нп}^2 / K_i} \quad (12)$$

Подставляя значение $K_s=0$ у равнение 13, получили значение $K_i = -139170 \pm 5\%$ мг/кг.

Учитывая, что μ_m является характеристикой реакции и не зависит от рассматриваемых нами условий протекания процесса, можно вывести уравнение для энергии активации»:

$$E_a = \frac{RT_1 T_2}{(T_1 - T_2)} \ln \left(\frac{v_1 * X_{НП2}^2 * (X_{НП1} + X_{НП1}^2 / K_i)}{v_2 * X_{НП1}^2 * (X_{НП2} + X_{НП2}^2 / K_i)} \right). \quad (13)$$

На выходе получено уравнение значения «энергии активации» $E_a = 537 \pm 95$ Дж/моль.

Полученная кинетическая модель позволят наглядно с моделировать процесс биодеструкции в полевых условиях с точностью до 67 %.

При использовании полученной модели, возможно, определять скорость протекания биоремедиации, следовательно, появляется возможность определять временной интервал протекания процесса обезвреживания и планировать конечный результат работ.

3.4 Техничко-экономическое обоснование биодеструкции

Для определения зависимости переработки и фактической стоимости нефтесодержащих отходов была разработана методика оценки стоимости нефтесодержащих отходов, которая позволит поставить на баланс АО «Самаранефтегаз» фактические объемы размещения нефтешламов.

С помощью данной методики, возможно устанавливать исходные данные, а также устанавливать порядок расчета ценовых показателей нефтесодержащих отходов.

Для того чтобы определить стоимость нефтешламов размещенных в шламонакопителях понадобилось провести комплексный анализ состава нефтесодержащих отходов, только после этого возможно произвести ценовую оценку и оценить потребительское качество данных отходов.

Оценку физико-химического состава нефтешламов для определения его потребительских качеств.

Проанализировав компонентный состав нефтесодержащих отходов, было выявлено, что ценными компонентами являются нефтепродукты, которые имеют температуру кипения 350С.

Исходная стоимость товарной нефти принята для обоснования расчета стоимость нефтешлама.

Методика не включает в себя затраты жизненного цикла материального ресурса «поиск, разведка, разработка, эксплуатация месторождений, добыча, подготовка к транспортировке, сбор в качестве технологических и аварийных отходов, платежи за загрязнение окружающей среды, мониторинг».

На сегодняшний день существует проблема, связанная с требованием природоохранного законодательства и ресурсных интересов переработчиков, определяемых ценностью содержащихся в нефтешламах нефтепродуктов.

Ключевыми показателями для расчета стоимости, является (состав отходов, физико-химические свойства, фактические объемы отходов)

Показатель количественного содержания нефтепродуктов определяется путем сложением масс нефтяных компонентов содержащиеся в нефтешламонакопителях.

Принцип действия методических указаний

- расчет стоимости нефтепродуктов, отделенного в процессе переработки 1 м³ нефтешлама состав которого подтвержден лабораторными анализами принимается за «Эталон».

- расчет поправки к стоимости в зависимости от измеренной плотности нефтепродукта;

- расчет поправок к стоимости имеет прямую зависимость от показателя серы в нефтепродукте. Поправки к стоимости продукта разбиты равными поправкам к цене «маркерной нефти».

- расчет стоимости продукта (нефтешлама), размещенного в объекте размещения отходов, производится суммированием результатов полученных ранее.

«Объединенная (итоговая) формула для определения стоимости однородного слоя нефтешлама:

$$C_{ниш} = C_o \frac{X_{diesel}}{100} [1 + H_d \cdot (D_o - D_{diesel}) + H_s \cdot (X_{so} - X_{sdiesel})], \quad (14)$$

где

D_o - плотность маркерной нефти при 20°C, т/м³.

D_{diesel} - плотность нефтепродуктов при 20°C в составе нефтешлама, т/м³.

X_{so} - массовая доля серы в маркерной нефти, % масс.

$X_{sdiesel}$ - массовая доля серы в нефтепродуктах нефтешлама, % масс.

X_{diesel} - массовая доля нефтепродуктов в нефтешламе, % масс.

H_d - поправка по плотности, доля от цены маркерной нефти на шаг плотности $1 \text{ т/м}^3 - 2,4$;

H_s - поправка по содержанию серы, доля от цены маркерной нефти на шаг серы 1% масс. - 0,123;

C_0 - стоимость маркерной нефти, подготовленной к транспортировке по магистральным нефтепроводам, руб/т».

Общая стоимость нефтепродуктов в шламонакопителях, содержащихся в n слоёв с различающимися характеристиками определяется по формуле (в руб.)

$$C_{\text{нш}} = \sum_{i=1}^n (C_{\text{нш},i} \cdot V_i \cdot D_i), \quad (15)$$

где

$C_{\text{нш},i}$ – цена нефтешламов i – уровень слоя, руб/т;

V_i – фактический объём i – уровень слоя, м^3 ;

D_i – плотность i – уровень слоя, т/м^3 »[83]

Для проведения расчета приняты усредненные параметры объектов размещения отходов

Стоимость товарной нефти – 6000 руб/т

Площадь зеркала объекта размещения отходов - 2041 м²

Процентное содержание нефтепродуктов
в верхнем слое - 64,41% масс.

Процентное содержание нефтепродуктов
в среднем слое - 27,71% масс.

Процентное содержание нефтепродуктов
в донном слое - 33,15% масс.

Толщина верхнего слоя - 0,51 м

Толщина среднего слоя - 0,71 м

Толщина нижнего слоя - 0,40 м

Плотность маркерной нефти при 20°C - 0,8576 г/см³.

Плотность нефтепродуктов при 20°C в составе шлама 0,838 г/см³.

Плотность верхнего слоя - 0,951 г/см³.

Плотность среднего слоя - 1,000 г/см³.

Плотность нижнего слоя - 1,125 г/см³.

Процентное содержание серы в маркерной нефти - 1 % масс.

Процентное содержание в нефтепродуктах - 1,5 % масс».

Суммарная стоимость шлама, составляет 7 944 104 рубля

Заключение

1. Проведено комплексное обследование нефтесодержащих отходов размещенные в объектах размещения отходов АО «Самаранетфегаз». Определены геометрические характеристики и свойства объектов размещения отходов. Выявлено по слойное содержание фракционного состава. Определено, что большинство накопителей содержат от 14000 до 23000 м³ отходов.

2. Рассмотрены характеристика объектов размещения отходов.

3. Проведен анализ существующих методов переработки нефтесодержащих отходов, с выявлением их достоинств и недостатков.

4. Выявлена связь структурных / содержательных характеристик накопителей нефтесодержащих отходов, которая позволяет определять сходство в плане (состава отхода, территориального расположения, температуры ОС, функциональной принадлежности и т.д).

5. Определены входные параметры нефтесодержащих отходов, позволяющие подобрать наиболее оптимальную технологию для переработки данных видов отходов.

6. Предложен метод переработки нефтесодержащих отходов в местах размещения отходов.

7. Определены эффективные кинетические параметры биодеструкции нефтешлама в полевых условиях. Подобраны оптимальные параметры для протекания процесса биодеструкции $\mu_m = 0,020$ сут⁻¹.

8. Проведен технико-экономический анализ использования метода на основе биодеструкции.

Список используемых источников

1. Айвазян С.А., Енюков И.С., Мешалкин Л.Д. Прикладная статистика. Исследование зависимостей [Текст]: С.А. Айвазян, И.С. Енюков, Л.Д. Мешалкин. – М.: изд-во МГУ, 1985. – 130 с.
2. Бакастова Н.В. Решение проблем по переработке нефтешламов методом центробежной сепарации / Н.В. Бакастова // Экологическая и промышленная безопасность. -2005. №3 - С. 36-37.
3. Берне Ф., Кордонье Ж. Водоочистка сточных вод нефтепереработки. – М.: Химия, 1997. – 288 с.
4. Биккинина А.Г. Биорекультивация промышленных отвалов отбелевающей земли, содержащей нефтепродукты / А.Г. Биккинина, О.Н. Логинов, Н.Н. Силищев и др. // Экология и промышленность России -2007. №2 - С. 8-9.
5. Биккинина А.Г. Повышение эффективности процесса биоремедиации отработанной отбеливающей земли, загрязненной углеводородами, при совместном использовании комплекса биопрепаратов Ленойл и Азолен / А.Г. Биккинина, О.Н. Логинов, Н.Н. Силищев и др.// Биотехнология -2006. №5 - С. 57-62.
6. Браун Д., Флорид А., Сейнзбери М. Спектроскопия органических веществ./ Пер. с англ. – М.: Мир, 1992. – 300 с.
7. Бурлака В.А. Методы восстановления плодородия почв. В сборнике: Доклад управления Россельхознадзора по Самарской области, 2006 г., с. 76-81.
8. Быков Д.Е. Комплексная многоуровневая система исследования и переработки промышленных отходов. Монография. Самара, 2003 г.
9. Возная Н.Ф. Химия воды и микробиология. – М.: Химия, 1979. – 340 с.

10. Н. Г. Гладышев Быков Д. Е., Мешалкин В. П., Шишканова А. А. Эколого-логистический аудит. Экология и промышленность России [Текст] : ежемес. обществ. науч.- техн. журн./ РАН и др. -М. : Экология и промышленность России . - 2006г. N 11- С.32-35
11. Цветков Г.М. ПНД Ф 12.1:2:2.2:2.3.2-03 Отбор проб почв, грунтов, осадков биологических очистных сооружений, шламов промышленных сточных вод, донных отложений искусственно созданных водоемов, прудов-накопителей и гидротехнических сооружений / г. Москва, 2003 – 12 с.
12. Каспарьянц К.С. Оценка эффективности различных методов обезвоживания и обессоливания нефти / К.С. Каспарьянц, А.А. Петров // Нефтяное хозяйство. - 1978. - №3. С. 43-48.
13. Левченко Д.Н. Эмульсии нефти с водой и методы их разрушения / Д.Н. Левченко, Н.В. Бергштейн, А.Д. Худякова. - М.: Химия, 1967. - 193 с. 15.
14. Меликова, Т.А. Исследование обезвоживания и обессоливания нефтей в электрическом поле: дис. канд. техн. наук / Т.А. Меликова. - Баку, 1958.- 148 с.
15. Петров, А.А. Обессоливание и обезвоживание нефтей / А.А. Петров. -Куйбышев: Куйбыш. кн. изд-во, 1959. - 83 с.
16. Тронов, В.П. Промысловая подготовка нефти / В.П. Тронов. - М.: Недра, 1977.- 271с.
17. Швецов В.Н., Юнусов А.А . Опыт эксплуатации электрокоалесценторов с перфорированным экраном/ Швецов В . Н . 1985 г.
18. Хафизов Н.Н. Разработка технологии обессоливания нефти на нефтепромыслах: дис.канд.техн.наук / Хафизов Н.Н. – Уфа, 2009. – 143.
19. Безотходная технология в промышленности / Б. Н. Ласкорин [и др.]. - Москва: Стройиздат, 1986. - 158 с.
20. [ГОСТ 17.2.1.01](#)-87. Атмосфера. Классификация выбросов по составу.

21. Кучеров А. В., Шибилева О. В. Современные проблемы производства и переработки свалочного газа // Молодой ученый. — 2013. — №3. — С. 165-168.
22. Дубовик О. Л. Экологическое право : учеб. для вузов / О. Л. Дубовик. - Гриф УМО. - Москва : Проспект, 2004. - 584 с.
23. Крассов О. И. Экологическое право: учебник / О. И. Крассов. - Москва: Дело, 2001. - 767 с.
24. Коробкин В. И. Экология: учеб. для вузов / В. И. Коробкин, Л. В. Передельский. - Изд. 11-е, доп. и перераб.; Гриф МО. - Ростов-на-Дону: Феникс, 2006. - 602 с.
25. М.В. Буторина, Л.Ф. Дроздова, Н.И. Иванов, Г.М. Курцев, А.Н. Пименов, Н.П. Попова, М.Л. Рудаков, В.Н. Сидоров, Н.В. Тюрина, И.М. Фадин. Инженерная экология и экологический менеджмент, Учебник. – М.: Логос, 2003. – 528 с.
26. Магарил Е. Р. Основы рационального природопользования [Электронный ресурс]: учеб. пособие для вузов / Е. Р. Магарил, В. Н. Локкет. - Гриф УМО. - Москва: КДУ, 2008. - 460 с.
27. Федеральный закон от 04.11.2007 N 250-ФЗ (ред. от 06.12.2011) "О внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации в связи с осуществлением мер по реформированию Единой энергетической системы России"
28. Обращение с отходами в Самарской области : ежегод. информ.-аналит. сборник / [сост. и отв. ред. Е.Ю. Беляева]. - Самара: Фонд социал.-эколог. реабилитации, 2006. - 76 с.
29. Передельский Л. В. Экология: учебник / Л. В. Передельский, В. И. Коробкин, О. Е. Приходченко. - Москва: Проспект, 2009. - 507 с.
30. Перечень методических документов по расчету выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух, действующих в 1996 г. С. П.: Гидрометеоиздат, 1996, 346 с.

31. Потапов А. Д. Экология : учеб. для вузов / А. Д. Потапов. - Москва: Высш. шк., 2002. - 446 с.
32. Федеральный закон от 10.01.2002 N 7-ФЗ "Об охране окружающей среды"
33. Мазлова Е.А., Мещеряков С.В. Проблемы утилизации нефтешламов и способы их переработки. – М.: Издательский дом «Ноосфера», 2001. – 56 с.
34. МакМиллен С., Сمارт Р., Берне Р. Хоффман Р. «Биологическое обезвреживание нефтесодержащих отходов: Уроки полученные за 1992-2002 г.» ChevronTexaco Corporate Responsibility Report 2002
35. Малкин В.П., Кузин В.И. Промыленно-пропарочные станции для очистки подвижного состава.// Экология и промышленность России, сентябрь, 2000. – С. 26-29.
36. Мансуров З.А. Разработка способов термической переработки и окисления нефтяных отходов / З.А. Мансуров, Е.К. Онгорбаев, Б.К. Тушутаев и др. // Нефтехимия и нефтепереработка.- 2004.- С. 49-54.
37. Маценко Г.Г. Установка утилизации нефтяных шламов / Г.Г. Маценко, Е.Б. Окуяев, А.Ф. Ахметов // Нефть и газ. - 1997.- №2.- С. 137.
38. Мостовой Н. Перед тем как смешать / Н. Мостовой, А. Хохлов, Ю. Цодиков // Нефть России. – 2000. - №3. - с. 39-41.
39. Нефти СССР: справочник. — Дополнительный том. Физико-химическая характеристика нефтей СССР. — М.: Химия, 1975. — 88с.
40. Стандарт Предприятия № 16-СН-СТП-П14. Порядок оформления документов по приходу нефтешламов, их передачи на переработку и оприходования углеводородного сырья (нефти) после переработки нефтешламов. Версия 1.0. Введено в действие ОАО «Самаранефтегаз» НК «ЮКОС» с 19 июля 2006. г. Самара, 2006 г. – 26 с.
41. СП 2.1.7.1386-03 "Санитарные правила по определению класса опасности токсичных отходов производства и потребления"

42. ГОСТ 2477-65 Нефть и нефтепродукты. Метод определения содержания воды
43. ГОСТ 2177-99 Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава
44. ГОСТ 1437-75 Нефтепродукты темные. Ускоренный метод определения серы
45. ПНД Ф 12.1:2:2.2:2.3.2-2003 «Отбор проб почв, грунтов, осадков биологических очистных сооружений, шламов промышленных сточных вод, донных отложений искусственно созданных водоёмов, прудов-накопителей и гидротехнических сооружений»
46. РД 52.18.575-96 «Определение валового содержания нефтепродуктов в пробах почвы методом инфракрасной спектрометрии. Методика выполнения измерений»
47. Пат. 2292966 РФ, МПК В09С 1/06, В09С 1/08, С02Р 1/40. Способ переработки нефтешлама/ Ефремов И.А., Аверьянов В.Ю., Аверьянов А.Ю. и др. -№2005123229/15; заявл. 21.07.05; опубл. 10.02.07.
48. Пат. 2294803 РФ, МПК В09С 1/00, С02Р 11/00. Способ утилизации нефтешламонакопителя/ Матвеев Р.И., Матвеев А.И., Рябов В.Г. - № 2005104204/15; заявл. 16.02.05; опубл. 10.03.07.
49. Пат. 2156750 РФ, МПК 7 С02Р11/12, С02Р11/18; Способ переработки нефтесодержащих отходов (шламов)/ Позднышев Г.Н., Позднышев Л.Г. -9810372 1/04; заявл. 25.02.98; опубл. 27.09.00.
50. Пат. 2241555 РФ, МПК 7 В09С1/10, ВО 1120/22, В09С101.00. Способ рекультивации почв, загрязненных нефтью и нефтепродуктами в зимний период времени./ Радченко Е.Я., Сатубалдин К.К., Салангинас Л.А.; ЗАО Научно-производственная система "Элита-комплекс".- № 2002129689/13; заявл. 04.11.02; опубл. 10.12.04.
51. Пат. 2154515 РФ, МПК 7 ВО Ш17/05. Способ обработки нефтешламов / Сафонов Е.Н., Калимуллин А.А., Рыгалов В.А. и др.; ОАО

«Акционерная нефтяная компания» «Башнефть». - № 99111729/12; заявл. 01.06.99; опубл. 20.08.00.

52. Пат. 2274502 РФ, МПК В09В 3/00. Способ переработки нефтешламов/ Халилов В.Ш., Гильманов Х.Г., Ахмадеев Б.Д. и др. - № 2004135289/03; заявл. 02.12.04; опубл. 20.04.06.

53. Айвазян, С.А., Енюков, И.С., Мешалкин, Л.Д. Прикладная статистика. Исследование зависимостей [Текст]: С.А. Айвазян, И.С. Енюков, Л.Д. Мешалкин. – М.: изд-во МГУ, 1985. – 130 с.

54. Бакастова Н.В. Решение проблем по переработке нефтешламов методом центробежной сепарации / Н.В. Бакастова // Экологическая и промышленная безопасность. -2005. №3 - С. 36-37.

55. Берне Ф., Кордонье Ж. Водоочистка сточных вод нефтепереработки. – М.: Химия, 1997. – 288 с.

56. Биккинина А.Г. Биорекультивация промышленных отвалов отбелевающей земли, содержащей нефтепродукты / А.Г. Биккинина, О.Н. Логинов, Н.Н. Силищев и др. // Экология и промышленность России -2007. №2 - С. 8-9.

57. Биккинина А.Г. Повышение эффективности процесса биоремедиации отработанной отбеливающей земли, загрязненной углеводородами, при совместном использовании комплекса биопрепаратов Ленойл и Азолен / А.Г. Биккинина, О.Н. Логинов, Н.Н. Силищев и др.// Биотехнология -2006. №5 - С. 57-62.

58. Браун Д., Флорид А., Сейнзбери М. Спектроскопия органических веществ./ Пер. с англ. – М.: Мир, 1992. – 300 с.

59. Бурлака В.А. Методы восстановления плодородия почв. В сборнике: Доклад управления Россельхознадзора по Самарской области, 2006 г., с. 76-81.

60. Быков Д.Е. Комплексная многоуровневая система исследования и переработки промышленных отходов. Монография. Самара, 2003 г.

61. Возная Н.Ф. Химия воды и микробиология. – М.: Химия, 1979. – 340 с.
62. Н. Г. Гладышев Быков Д. Е., Мешалкин В. П., Шишканова А. А. Эколого-логистический аудит. Экология и промышленность России [Текст] : ежемес. обществ. науч.- техн. журн./ РАН и др. -М. : Экология и промышленность России . - 2006г. N 11- С.32-35
63. Краткий справочник по химии Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф., изд. 5, «Наукова думка», Киев, 1987 г.С. 404-405
64. Григорьев М. Такая разная нефть / М. Григорьев // Нефть России. - 2003. - №6. - с. 33-36.
65. Гринин, А.С., Орехов, Н.А., Новиков, В.Н. Математическое моделирование в экологии [Текст]: А.С. Гринин, Н.А. Орехов, В.Н. Новиков. - М.:ЮНИТИ-ДАНА, 2003.-269 с.-ISBN 5-238-00440-0.
66. Евлахов С.К. Банк качества нефти: результаты испытаний / С.К. Евлахов, Н.А. Козобкова // «Трубопроводный транспорт нефти». - 2004. - № 12. -. 13-15.
67. R.G. Brereton. Chemometrics: Data analysis for the laboratory and chemical plant. Wiley, Chichester, UK. 2003.
68. Dyson R.M., Hazenkamp, M., Kaufmann, K., Maeder, M., Studer, M., Zilian, A. Modern tools for reaction monitoring: hard and soft modelling of non-ideal, on-line acquired spectra [Text] / R.M. Dyson, M. Hazenkamp, K. Kaufmann, M. Maeder, M. Studer, A. Zilian // Chemom. – 2000. – Vol. 14. – p. 737.
69. K. Esbensen multivariate data analysis – in practice/ 5th edition/CAMO software AS/2006/598 p.
70. Everitt B. Cluster analysis/ B. Everitt.-Halsted Press, 1981.-2en ed.
71. G.R. Flåten, B. Grung, O.M. Kvalheim. A method for validation of reference sets in SIMCA modelling, Chemom. Intell. Lab. Syst., 72, 101 (2004)
72. Greys K. Kopp-Holtwiesche Bettina / K. Greys // BFE: Biotech. Forum Eur. -1992. - 9, №6. - P. 366-368.