

Лекція-конференція “Методи очищення замазучених ґрунтів”

План

1. Сільськогосподарська рекультивация
2. Хімічні методи очистки
3. Біологічні методи очистки
4. Нафтошлами

1. Сільськогосподарська рекультивация

Питання 1:

«Які речовини є найбільш шкідливими для ґрунтів?»

Нафта і нафтопродукти, вступаючи в навколишнє середовище є постійним джерелом канцерогенного і мутагенного забруднення [1].

Питання 2:

«Який метод очистки найрозповсюдженіший?»

Сільськогосподарська рекультивация - це система агробіологічних і технологічних заходів, спрямованих на відновлення родючості порушених земель до стану, придатного для сільськогосподарського виробництва. Вона повинна мати переважне поширення у районах зі сприятливими для сільськогосподарських культур ґрунтово-кліматичними умовами, у густонаселених районах з низькою часткою ріллі на душу населення і за наявності родючих зональних ґрунтів.

Сільськогосподарській рекультивации в усіх країнах приділяється особлива увага. Це пов'язано з тим, що щороку значно скорочуються площі сільськогосподарських угідь. Так, підраховано, що за всю історію розвитку людського суспільства у світі втрачено понад 200 млн. га земель, придатних для сільськогосподарського використання. Гострою ця проблема є і в Україні. А вже станом на 1 січня 1999 року для сільськогосподарських потреб, особливо для гірничодобувної промисловості, тут вилучено і порушено понад 265 тис. га сільськогосподарських угідь, на яких недавно одержували високі й сталі врожаї зернових і технічних культур. На території України нині розвідано близько 3 тис. родовищ більше ніж 80 видів корисних копалин, з яких понад 400 родовищ (близько 50 видів) розробляється відкритим способом, що негативно позначається на стані довкілля [2].

Питання 3:

«Чи є якісь особливі умови при проведенні рекультивации ґрунтів замазучених нафтопродуктами?»

Найбільшою і небезпечною помилкою, яку допускають при рекультивации земель, є засипка розлитої нафти привізним ґрунтом - піском і торфом. При цьому розлита нафта виводиться з процесу мікробіологічного окислення, а "рекультивованих" подібним чином ділянка на багато років стає джерелом постійного забруднення ґрунтових та підземних вод [3].

2. Хімічні методи очистки

Питання 4:

«Чи використовуються хімічні методи очистки?»

Хімічні методи знешкодження рідких і твердих відходів, що містять нафту полягають у додаванні до нейтралізуючої маси хімічних реагентів. У залежності від типу хімічної реакції реагенту з забрудненням відбувається осадження, окислення-відновлення, заміщення, комплексоутворення.

Методи осадження засновані на іонних реакціях з утворенням мало розчинних у воді речовин і особливо ефективні при нейтралізації важких металів і радіонуклідів. Метод осадження органічних забруднень заснований на двох типах реакцій: комплексоутворення і кристалізація. Осадження використовують для очищення ґрунту від поліхлорованих біфенілів, пентахлорфенол, хлорованих і нітрованих вуглеводнів. Реагенти можуть бути як в рідкій, так і в газоподібній фазах. Однак при цьому відбувається збільшення обсягу знешкодженої маси.

Методи управління окислювально-відновною реакцією середовища дозволяють переводити сполуки важких металів і радіонуклідів у важко розчинні у воді гідроксиди, а також руйнувати ціаніди, нітрати, тетрахлориди та інші хлорорганічні сполуки.

Для хімічної іммобілізації або комплексоутворення використовують неорганічні в'язучі типу цементу, золи, силікатів калію і натрію, вапна і гелеутворюючих речовин (бентоніт або целюлоза). Іммобілізацію використовують для зв'язування важких металів, радіоактивних відходів, поліциклічних і ароматичних вуглеводнів, трихлоретилену і нафтопродуктів.

Питання 5:

«Чи є недоліки у цього методу?»

Недоліком комплексоутворення є нестійкість в'язучих речовин до атмосферної та ґрунтової вологи, швидких змін температури, що призводить в результаті до руйнування композиційного матеріалу. Обсяг відходів після комплексоутворення зменшується тільки в 2 рази [4].

3. Біологічні методи очистки

Питання 6:

«Що ви можете сказати про біологічні методи очистки ґрунтів?»

Біологічні методи знаходять все більш широке застосування в нашій країні і особливо за кордоном. Вони засновані на здатності різних штамів мікроорганізмів у процесі життєдіяльності розкладати або засвоювати у своїй біомасі багато органічних забруднювачів. У процесі **біознезараження** відбувається вторинне забруднення атмосферного повітря продуктами гниття клітин мікроорганізмів - сірководнем та аміаком.

Біологічне очищення найчастіше використовується для нейтралізації органічних токсикантів та важких металів, а також азотних і фосфорних

сполук у ґрунтах. Біологічні методи можна умовно поділити на мікробіодеградацію забруднювачів, біопоглинання і перерозподіл токсикантів.

Мікробіодеградація - це деструкція органічних речовин певними культурами мікрофлори, внесеними в ґрунт. Процес біорозкладу протікає з помітною швидкістю при оптимальній температурі і вологості. Мікробіодеградація може бути використана у всіх випадках, де природний мікробіоценоз зберіг життєздатність і видову різноманітність. Хоча процес йде вкрай повільно, його ефективність висока.

Біопоглинання - це здатність деяких рослин і найпростіших організмів прискорювати біодеградацію органічних речовин або акумулювати забруднення в клітинах.

Питання 7:

«Які методи чи метод на Вашу думку є найбільш доцільним у використанні?»

Окрему групу становлять електромагнітні методи, засновані на термічному ефекті при взаємодії електромагнітного випромінювання з речовиною.

У надвисокочастотних полях відбувається швидке і рівномірне прогрівання ґрунту, і при цьому протікають дегідратація, дисоціація карбонатів, окислення і навіть плавлення. Десорбовані органічні сполуки знешкоджуються, наприклад, каталітичним методом.

Знешкодження за допомогою ультрафіолетового і лазерного випромінювання належить також до електромагнітних методів. Активація ароматичних молекул УФ та лазерним випромінюванням призводить до дисоціації молекул з утворенням радикалів і активних комплексів, які швидко окислюються і полімеризуються.

Ефективний для очищення ґрунту від нафтопродуктів ультразвук. Починаючи з критичного значення звукового тиску акустичних хвиль, в рідині виникає кавітація. При сплющуванні кавітаційних порожнин утворюються мікроструї з лінійними швидкостями 300-800 м/с, які зривають з поверхні твердих частинок нафтові забруднення. Ефективність очищення може досягати 99,5-99,8%. При кавітаційних розривах рідини відбувається іонізація і активація молекул, що стимулюють окислення і полімеризацію вуглеводневих молекул.

Розглянуті вище методи є базою для вже створених технологій знешкодження або технологій, що розробляються в даний час. Кожен метод знешкодження відходів і технологія на його основі мають певну нішу, тобто сукупність фізико-хімічних параметрів відходів та можливостей методу, оптимальне поєднання яких дозволяє досягти найбільшого прибутку або мінімальних витрат на знешкодження певного виду відходів при найменшому екологічному збитку природі [5].

4. Нафтошлами

Питання 8:

« Нафтошлами - це...? »

Нафтошлами - продукти механохімії, що включають малороздільні і стійкі в часі комплекси дисперсного металу, його окисів і кремнезему з вуглеводнями і водою. Ці комплекси утворюються в результаті спільного переміщення перерахованих компонентів по внутрішнім металевим поверхням нафтовидобувного та нафтопереробного устаткування. Щорічно в Україні утворюється 16-25 млн. т нових нафтошламів. До цього слід додати велику кількість замазучених ґрунтів, в тому числі одержуваних при розливів нафти.

Розміщувати нафтошлами у відкритому ґрунті в земляних коморах - збирати проблеми для нащадків. В Україні вже скупчилося понад 1 млрд. т таких "послань у майбутнє". Із-за великої кількості механодомішок горять вони погано, з виділенням цілого букета токсичних продуктів згорання. Розділяти термічно (сублімація-піроліз) - енергоємно. При цьому в обох випадках потрібно купувати спеціальні установки спалювання або піролізу укупі з обладнанням для попередньої обробки нафтошламів і замазучених ґрунтів (виділення негорючих фракцій перед піролізом або спалюванням).

От якщо б знайти мікроорганізми, нейтралізуючі нафтошлами без високих температур і дорогих установок. Біологічні методи переробки нафтошламів давно відомі. Однак процес цей тривалий і не всі компоненти нафтошламів мікроорганізмам по зубах (залізо, парафіни), особливо коли вони зустрічаються в комплексі.

Відомо, що будь-які комплекси добре руйнуються з допомогою сильних кислот. Наприклад, сірчана кислота взаємодіє з дрібнодисперсним металом і його оксидами з утворенням на поверхні частки водорозчинного сульфідру заліза. При цьому зв'язки вуглеводнів з цією часткою розриваються і нафтошламівий комплекс руйнується.

Сірчана кислота також реагує і з вуглеводнями, що оточують металеву частинку. Одним з основних процесів органічного синтезу є сульфування вуглеводнів з метою отримання миючих засобів. Тобто, сірчана кислота при реакції з вуглеводнями утворює ПАВ. Внаслідок цього водно-вуглеводнева в'язка емульсія стає більш рідкою і молекули сірчаної кислоти легше пробиваються до металевих частинок і частинок ґрунту.

Однак, застосовувати концентровану сірчану кислоту (хімічний спосіб переробки нафтошламів) проблематично, оскільки процес повинен бути закритим і тоді доведеться витратитися на спеціальне обладнання. А на полігоні залпове внесення такої сірчаної кислоти викличе загибель всієї мікрофлори (згадаймо вплив кислих дощів на ґрунт).

Добре б знайти мікроорганізми, для яких сірчана кислота була б продуктом життєдіяльності. Такі мікроорганізми є - тіонові бактерії, виділяють сірчану кислоту, поїдаючи елементарну сірку. При цьому біогенна сірчана кислота утворюється поступово, а не вноситься залпово і супутня тіоновим бактеріям корисна мікрофлора зберігається. Тобто, в нафтошлами

необхідно внести корм для таких бактерій - дисперсну (наприклад, дрібногранульовану) сірку, і тим самим активувати культури і створити необхідне середовище. Середовище, в якому привільно відчують себе:

- Залізобактерії (поїдають частки двовалентних оксидів заліза і дрібнодисперсні частинки заліза, що окислюються на повітрі до вищезазначених оксидів);

- Сульфат бактерії (можуть поїдати всі вуглеводні, аж до парафінів);

- Нафтоокислюючі дріжджі та грибки (поїдають легкі вуглеводні).

Для успішного розмноження цих бактерій необхідні не тільки сірка, залізо та нафтопродукти, чиє окислення дає енергію, але і будівельний матеріал - інші біофільні елементи та мікроелементи (P, K, Mg). У найбільш збалансованому вигляді вони знаходяться в гною - продукті мікробіологічної переробки рослинного корму. При відсутності гною він може бути замінений тирсою або активним мулом зі споруд очистки стоків.

З урахуванням вищесказаного, технологія переробки нафтошламів і замазучених ґрунтів, заснована на хіміко-біологічному способі впливу, неминуче включить в себе наступні стадії:

- Внесення у вихідний продукт елементарної сірки (енергетична їжа для тіонових бактерій);

- Додаток гною (живильні елементи та мікроелементи, що сприяють розмноженню бактерій, дріжджів та грибів);

- Додаток ґрунтування як природного середовища існування необхідних мікроорганізмів, а також, у разі потреби, для зниження частки нафтопродуктів у суміші до 25-30%;

- Періодичне зволоження буртів дощуванням (анаероби використовують для окислювання сірки, заліза і вуглеводнів воду).

При такій схемі спеціалізованих капіталовкладень взагалі не потрібно. На різних стадіях технологічного процесу разово залучається будівельна та сільськогосподарська техніка:

- Самоскиди для доставки всіх компонентів (ґрунт, нафтошлами, замазучений ґрунт, гній, сірка);

- Бульдозер для перемішування компонентів і створення аерованих буртів;

- Екскаватор, для навантаження у самоскиди вихідних компонентів (ґрунт, гній, замазучені ґрунти і нафтошлами);

- Автоцистерна, для поливу аерованих буртів (частота поливу залежить від клімату і пори року).

Після переробки ми отримуємо ґрунт, що містить живу органіку в вигляді колоній тіонових бактерій, залізобактерій і сульфат бактерій, нафтоокислюючих дріжджів та грибків.

Тобто, елементарна сірка з попутного продукту впевнено перетворюється на важко утилізований відхід процесу переробки вуглеводнів.

Біорозклад вуглеводнів сульфат бактеріями відбувається з виділенням сірководню та органічних кислот, спиртів, альдегідів, що володіють

поверхневою активністю і сприяють інтенсивному відмиванню нафти з поверхні ґрунту за рахунок зниження між фазного натягу між ґрунтом і нафтою, що ще більше підсилює ефект очищення.

Отриманий в результаті мікробіологічної переробки субстрат може використовуватися в якості ґрунту для вирощування сільськогосподарських рослин.

Фахівцями ТОВ "Інжиніринг" (м. Астрахань) проведені випробування запропонованої технології. При цьому дрібно гранульована сірка вносилася в субстрат з певними добавками, стимулюючими зростання колоній сірчаних бактерій.

У результаті випробувань, проведених протягом двох років в лабораторії і на полігоні, встановлено:

- Розчинність гранул сірки (руйнування комплексів) у зволоженому ґрунті складає не більше доби при позитивній температурі;

- Процес окислення вуглеводнів (нейтралізації нафтошламів) займає не більше двох місяців (фото 1, 2);



Рис 9.1. Частина замазученого ґрунту до початку переробки – 14 серпня 2008 р.



Рис 9.2 Той же грунт після переробки - 7 жовтня 2008 р.

При підвищених температурах атмосферний (літо) процес окислення йде більш інтенсивно, з характерним запахом виділення сірководню (ознака роботи сульфат бактерій). Після закінчення процесу біорозклад вуглеводнів виділення сірководню припиняється.

Очевидно, що при нормальних температурах сірководень, який виділяється встигають поглинати тіонові бактерії, які знову виробляють з нього сірчану кислоту. Тобто, ми маємо справу з циклічним процесом використання сірки бактеріальною спільнотою, що скорочує загальні потреби процесу в сірці. Циклічність процесу підтримується також воднем, що виділяється при взаємодії біогенної кислоти з дрібнодисперсним металом.

Лабораторні дослідження зразків до і після обробки показали вміст нафтопродуктів і сірки в межах відповідних норм СанПіН.

У підготовлені контрольні зразки з стандартного торфогрунту і дослідні зразки з переробленого ґрунту, був посаджений ячмінь. При однаковому догляді схожість і зростання у дослідній і контрольній групі були порівняні.

Отже, технологія, розроблена ТОВ "Інжиніринг" (м. Астрахань):

- Оперативно рекультивують нафтошлами незалежно від співвідношення їх основних компонентів і замазучених ґрунтів незалежно від ступеня їх забруднення;

- Не вимагає суттєвих капіталовкладень;

- Не забруднює навколишнє середовище знову утворюваними токсичними відходами [6].

Питання для самоконтролю

1. Сільськогосподарська рекультивація.
2. Хімічні методи знешкодження рідких і твердих нафтовмісних відходів.
3. Біологічні методи очистки ґрунтів.
4. Охарактеризуйте нафтошлами.
5. Біологічні методи переробки нафтошламів.

Список використаної літератури

1. Новіков В.М., Ігнатова В.В., Костанді Ф.Ф. Механізація збирання та утилізації гною. - М.: Колос, 1982. – 70 с.
2. Соромоті А.В., Гашек С.М., Казанцев М.М., Рибін І.М. Шляхи та засоби досягнення збалансованого еколого-економічного розвитку в нафтових регіонах Західного Сибіру. – М.: Металургія, 2000. – 58 с.
3. Клус А.Р., Несторенко А.І. Досвід практичного застосування способу комплексного очищення замазучених територій. – М.: Київ, 2002. – 76 с.
4. Андерсон Р.К. Біотехнічні методи ліквідації забруднення ґрунтів нафтою і нафтопродуктами. – М.: Москва, 1993. – 147 с.
5. Вацуріна А.В., Есікова Т.З., Холоденко В.П., Вайнштейн М.Б., Дубкова В.І. Корозія зразків трубопровідної сталі і сполучена трансформація сірчаних сполук тіоновими бактеріями. – М.: Наука, 2005. – 567 с.