

В Российской Федерации на долю топливно-энергетического комплекса приходится порядка 20% загрязненных сточных вод, 45% промышленных отходов, более 50% вредных выбросов в атмосферу преимущественно образующихся при добыче, транспортировке и переработке нефти [1]. На территориях, где произошел аварийный разлив нефти, техногенному воздействию подвергаются все компоненты биосферы: атмосфера, поверхностные воды и почвы. Важной природоохранной задачей является ликвидация негативных экологических последствий хозяйственной деятельности нефтяной отрасли, вызванных техногенным загрязнением углеводородами, прежде всего почв. Это вполне объяснимо, так как почва принимает на себя неблагоприятное воздействие нефтяных загрязнений и аккумулирует вредные химические вещества, которые вносят свою лепту в повышение уровня токсичности растительности, в том числе культур, выращиваемых для потребления, и не случайно, наиболее значительную часть экологических штрафов нефтяные компании платят именно за загрязнение земель [2]. Химические соединения, входящие в состав нефти, характеризуются мутагенными, токсичными и канцерогенными свойствами и оказывают негативное воздействие на окружающую природную среду, как в месте разлива, так и по пути дальнейшей миграции нефти. Нефтедержащий грунт (НСГ), снятый с мест аварийного разлива нефти, может содержать до нескольких десятков процентов нефти и, следовательно, относится к опасным отходам. В 2003 году общая площадь земель, нуждающихся в рекультивации, составляла 1,14 млн. га, при этом 54,6% были приведены в негодность в результате геологоразведочных работ, разработки и освоения месторождений. На балансе нефтяников в 2004 году находилось примерно 80 тыс. га, а на балансе газовиков порядка 78 тыс. га нарушенных земель [3]. Наибольшее негативное воздействие на окружающую природную среду происходит при авариях на трубопроводах систем сбора и межпромыслового транспорта нефти, в результате чего площадь загрязнения составляет десятки квадратных километров. Так, например, по данным на 2002 год на Самотлорском месторождении было загрязнено нефтью, по разным оценкам, от 1500 до 4000 га земель [4]. В настоящее время отсутствует какой либо один универсальный, экологически допустимый, экономически оправданный и ресурсосберегающий способ утилизации НСГ, и в каждом конкретном случае, в зависимости от источников образования, времени складирования, целей и задач производства, выбирают метод их утилизации. Химический метод обезвреживания отходов данного вида является одним из наиболее простых (в аппаратном оформлении) и относительно недорогим. Он заключается в поглощении содержащихся в НСГ углеводородов нефти природным адсорбентом, например, гидроксидом кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$, образующимся в результате химического взаимодействия негашеной извести (CaO) с водой. Химический способ обезвреживания использовали и ранее для

нивелирования негативного воздействия НСГ на окружающую природную среду. Конечный продукт обезвреживания (КПО), получаемый в результате обезвреживания НСГ, должен соответствовать целому ряду требований, прописанных в соответствующих технических условиях. Среди показателей, характеризующих его экологическую безопасность для окружающей среды, важны нерастворимость КПО в воде и его способность прочно удерживать адсорбированную нефть (нефтепродукты). Несмотря на известность технологии, в научно-технической литературе недостаточно информации о технологических параметрах процесса, в том числе о расходе химических реагентов, необходимом и достаточном для обеспечения устойчивой нейтрализации вредного воздействия нефтепродуктов, входящих в состав этих опасных отходов. Известно, что адсорбционные свойства материалов зависят от развитости поверхности, чем больше удельная поверхность, тем выше их поглощающая способность [5]. С целью оценки адсорбционных свойств $\text{Ca}(\text{OH})_2$ были проведены работы по исследованию методом БЭТ его удельной поверхности до и после гашения исходного материала (CaO). Метод основан на анализе расхождения (гистерезиса) конфигураций изотерм физической адсорбции и десорбции жидкого азота при температуре его кипения (77 К). Рис. 1 - Гистерезис изотерм адсорбции и десорбции для CaO . На рис. 1 и 2 представлены соответствующие изотермы адсорбции и десорбции для сорбентов CaO и $\text{Ca}(\text{OH})_2$, определенные с помощью прибора «NOVA 2200e». Рис. 2 - Гистерезис изотерм адсорбции и десорбции для $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Установлено, что удельная поверхность оксида кальция после гашения увеличилась с 4,7 до 28,1 $\text{м}^2\text{г}^{-1}$. Одним из условий повышения эффективности обезвреживания нефтешламов химическим методом [6] является применение вместе с негашеной известью и других адсорбентов [7], например, активированного угля. Рекомендуемая массовая доля добавляемого в смесь активированного угля может достигать 10% [8]. Удельная поверхность крупно- и мелкодисперсного активированного угля составила 699 и 755 $\text{м}^2\text{г}^{-1}$ соответственно. С целью определения влияния расхода реагентов для получения КПО надлежащего качества, смешивали образцы НСГ с негашеной известью и мелкодисперсным активированным углем, взятых в различных соотношениях. Модельные образцы НСГ были подготовлены на основе промытого от глинистых примесей, просушенного и просеянного песка, смешанного в различных соотношениях (с массовыми долями) с нефтью (при ее содержании образцах 5, 10 и 15%, масс.), имеющей следующие характеристики: плотность при 20 $^{\circ}\text{C}$ – 866,8 кг м^{-3} ; влагосодержание – 0,1%, масс. концентрация хлоридов – 20 мг дм^{-3} ; содержание серы – 1,41%, масс. Работы были проведены в соответствии с планом проведения эксперимента: в табл. 1 представлены матрица планирования эксперимента и полученные результаты, а в табл. 2 факторы и уровни их варьирования. Таблица 1 - Матрица планирования эксперимента и полученные результаты № X0 X1 X2

$X_3 Y$, мг л⁻¹ 1 + - - - 0,40 2 + + - - 0,80 3 + - + - 0,10 4 + + + - 0,25 5 + - - + 0,35
 6 + + - + 0,60 7 + - + + 0,10 8 + + + + 0,25 9 + 0 - - 0,50 10 + 0 + - 0,15 11 + 0 -
 + 0,50 12 + 0 + + 0,20

Таблица 2 - Факторы и уровни варьирования факторов
 Факторы Уровни Δ +1 0 -1 X_1 , % мас. 15 0 5 5 X_2 , % об. 200 25 50 75 X_3 , % мас. 10
 6 2 4 где Δ – интервалы варьирования. В соответствии с экологическими
 требованиями, предъявляемыми к КПО, необходимо проводить испытания по
 определению содержания нефтепродуктов в их водных вытяжках ($\leq 0,3$ мг л⁻¹).
 С этой целью навески КПО для каждого опыта засыпали в дистиллированную
 воду в соотношении 1 : 1 и после определенного периода времени в
 соответствии с методикой Государственного комитета РФ по охране
 окружающей среды ПНД Ф 16.1:2.222-98 определяли содержание
 нефтепродуктов на анализаторе «Флюорат». Для каждого варианта опытов были
 проведены три параллельных испытания. Полученные результаты представлены
 в виде графиков на рис. 3, 4. Установлено, что использование активированного
 угля при обезвреживании нефтесодержащих грунтов оказывает определенное
 положительное влияние на качество получаемого КПО, заметнее всего этот
 эффект проявляется при более высоком уровне содержания нефти в исходном
 материале. Рис. 3 - График зависимости при $\omega = 2\%$ Для исследованной области
 процесса обезвреживания НСГ, на примере нефтесодержащего песка с 5, 10 и
 15% нефти) было получено, что для достижения экологически допустимых норм
 по содержанию нефтепродуктов в водных вытяжках конечного продукта
 обезвреживания необходимо (для CaO объем. %): а) при содержании нефти 15%
 добавлять не менее 190% CaO при наличии 10% активированного угля и не
 менее 200% при наличии 2% активированного угля; б) при содержании нефти 5%
 добавлять не менее 90% CaO при наличии 10% активированного угля и не менее
 100% при наличии 2% активированного угля. Рис. 4 - График зависимости при $\omega =$
 10%