

На правах рукописи



САПРЫКИНА АННА ЮРЬЕВНА

**ТЕХНОЛОГИЯ СНИЖЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ В ВОДЕ
МАЛЫХ И СРЕДНИХ РЕК**

Специальность 25.00.36 – Геоэкология

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Екатеринбург - 2004

2006-4
16461

На правах рукописи



САПРЫКИНА АННА ЮРЬЕВНА

**ТЕХНОЛОГИЯ СНИЖЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ В ВОДЕ
МАЛЫХ И СРЕДНИХ РЕК**

Специальность 25.00.36 – Геоэкология

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Екатеринбург - 2004

2184352

Работа выполнена в отделе восстановления рек и водоемов Федерального государственного унитарного предприятия "Российский научно-исследовательский институт комплексного использования и охраны водных ресурсов" (ФГУП РосНИИВХ) Министерства природных ресурсов Российской Федерации.

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Попов А.Н.

Официальные оппоненты: Доктор технических наук, профессор
Зотеев В.Г.
Кандидат технических наук, доцент
Браяловский Б.С.

Ведущая организация: Кафедра общей химии и природопользования
Уральского государственного технического
университета – УПИ

Защита диссертации состоится " 9 " июня 2004 года в 12⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 216.013.01 в Федеральном государственном унитарном предприятии "Российский научно-исследовательский институт комплексного использования и охраны водных ресурсов" (ФГУП РосНИИВХ) по адресу: 620049, г. Екатеринбург, ул. Мира, 23.

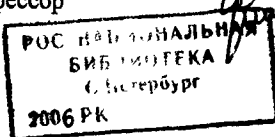
С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГУП РосНИИВХ.

Автореферат разослан "30" апреля 2004 года.

Отзыв на автореферат, заверенный гербовой печатью, просим направлять по адресу: 620049, Екатеринбург, ул. Мира, 23, ФГУП РосНИИВХ.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор технических наук, профессор

Ю.С. Рыбаков



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Большую опасность для экосистем водных объектов представляют нефтепродукты, являющиеся одними из самых распространенных и токсичных загрязняющих ингредиентов.

При поступлении нефтепродуктов в водный объект со временем происходит перераспределение основных форм миграции в сторону преобладания растворенной и эмульгированной форм. Водорастворимая фракция нефти (растворенная и эмульгированная) представляет наибольшую токсикологическую опасность для водных экосистем, поскольку она состоит на 90 % из ароматических углеводородов, которые являются наиболее трудноокисляемыми компонентами нефти и оказывают действие на живые организмы как клеточные яды.

Значительные количества нефтепродуктов поступают в реки и водохранилища с недостаточно очищенными промышленными сточными водами, а также с рассредоточенным стоком. Самоочищающей способности водных объектов зачастую недостаточно для приведения качества природных вод в состояние, удовлетворяющее нормативам, поэтому постоянно существует необходимость разработки методов снижения содержания нефтепродуктов непосредственно в водных объектах.

Наиболее перспективным представляется использование гидробиологических методов, основанных на интенсификации природных механизмов самоочищения.

В связи с вышеизложенным возникает необходимость более глубокого изучения процессов снижения концентрации нефтепродуктов при поступлении их в поверхностные водные объекты с целью интенсификации процессов самоочищения поверхностных водных объектов от этих ингредиентов.

Цель исследования: разработка методов и технологии снижения содержания нефтепродуктов в воде малых и средних рек путем интенсификации природных процессов самоочищения.

Задачи исследования:

- изучить динамику процессов снижения концентрации нефтепродуктов в водной среде в условиях лабораторного моделирования; выявить и оценить влияние наиболее значимых факторов на процессы снижения концентрации водорастворимой фракции нефти;
- изучить динамику процессов снижения концентрации нефтепродуктов в водотоках Среднего Урала;
- оценить роль факторов, определяющих вторичное загрязнение водных

объектов нефтепродуктами;

- разработать технологию снижения содержания нефтепродуктов в воде малых и средних рек.

Предмет исследования: процессы снижения концентрации нефтепродуктов в воде.

Объект исследования: малые и средние реки, испытывающие техногенную (антропогенную) нагрузку по нефтепродуктам.

Методы исследований. В работе используется комплекс методов исследования, включающий: натурное изучение водных объектов, лабораторное и натурное моделирование, комплексный подход к анализу материалов, полученных в результате использования стандартных методов исследования в гидрохимии, гидробиологии, гидрологии, а также обобщение опыта отечественных и зарубежных исследователей. Для количественного описания экспериментальных данных используются стандартные методы и пакет прикладных статистических программ для ПЭВМ.

Научная новизна работы заключается в следующем:

- получены уравнения процесса самоочищения водной среды от нефтепродуктов под влиянием различных факторов;
- определены кинетические параметры процесса снижения концентрации нефтепродуктов в воде под влиянием различных факторов;
- определены параметры сорбции нефтепродуктов донными отложениями;
- получены уравнения зависимостей, характеризующие процесс вторичного загрязнения водной среды нефтепродуктами (в результате десорбции нефтепродуктов из донных отложений);
- разработана технология снижения содержания нефтепродуктов в воде малых и средних рек на основе совместного использования искусственных субстратов и элодеи канадской.

Практическая значимость. Разработанные методы регулирования могут быть применимы непосредственно в поверхностных водных объектах: малых и средних реках, водохранилищах, а также на существующих и вновь организуемых системах доочистки сосредоточенного и рассредоточенного стока. Использование предложенных методов обеспечит достаточно эффективное регулирование качества воды по содержанию нефтепродуктов.

Научные положения, выносимые на защиту:

- методика оценки влияния физико-химических и биохимических факторов на процесс снижения концентрации нефтепродуктов в воде (главы 3, 4);

- результаты изучения факторов, определяющих вторичное загрязнение поверхностных водных объектов нефтепродуктами (в частности, влияние температурного и кислородного режимов) (глава 5);

- технологическая схема снижения содержания нефтепродуктов в воде малых и средних рек на основе совместного использования искусственных субстратов и погруженной растительности (глава 6).

Апробация работы. Основные положения и результаты работы апробированы: на VI Международном симпозиуме и выставке "Чистая вода России – 2001", Екатеринбург, 2001 г.; на IV Международной конференции и выставке "Акватерра – 2001", С-Петербург, 2001 г.; на научно-практической конференции "Проблемы водного хозяйства Республики Башкортостан и пути их решения", Уфа, 2001 г.; на V Международном конгрессе "Вода: экология и технология" (Экватэк – 2002), Москва, 2002 г.; на VII Международном симпозиуме и выставке "Чистая вода России – 2003", Екатеринбург, 2003 г.

Публикации: по теме диссертационной работы опубликовано 14 печатных работ, в т.ч. 11 тезисов докладов конференций, 3 статьи.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, списка литературы, включающего 167 наименований. Работа изложена на 164 страницах текста, содержит 44 рисунка и 29 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении раскрывается актуальность проблемы, обосновывается необходимость разработки нового способа снижения содержания нефтепродуктов в воде малых и средних рек; определяются цель и задачи исследования.

Глава 1 Нефтепродукты: состав, свойства, процессы трансформации нефтепродуктов в поверхностных водных объектах

Глава представляет собой обзор литературы, в котором приведены сведения о химическом составе, свойствах и миграционных формах нефти и нефтепродуктов; рассмотрены основные источники загрязнения поверхностных водных объектов нефтепродуктами и влияние последних на водные экосистемы; рассмотрены существующие способы снижения концентрации нефтепродуктов в поверхностных водных объектах до нормативных значений.

Рассмотрению вышеуказанных вопросов в своих работах уделяли внимание О.Г. Миронов, Л.В. Михайлова, Н.В. Морозов, Е.И. Квасников, А.И. Изъюрова, Т.В.

Коронелли, М.М. Телитченко и др.

Анализ литературных данных по вопросам загрязнения и самоочищения поверхностных водных объектов от нефтепродуктов позволяет сформулировать следующие выводы:

1) При поступлении нефтепродуктов в водный объект со временем происходит перераспределение основных форм миграции в направлении преобладания растворимых в воде растворенной и эмульгированной форм.

2) Водорастворимая фракция нефти (растворенная и эмульгированная) представляет наибольшую токсикологическую опасность для водных экосистем, поскольку она состоит на 90 % из ароматических углеводородов, которые являются наиболее трудноокисляемыми углеводородами нефти и оказывают действие на живые организмы как клеточные яды.

3) Автором проведен анализ основных факторов, оказывающих влияние на изменение содержания нефтепродуктов в поверхностных водных объектах (Рис. 1). Однако, вклад отдельных (наиболее значимых) факторов в процессы снижения концентрации нефтепродуктов не оценивался.

4) Необходимо проведение водоохраных (восстановительных) мероприятий непосредственно в поверхностных водных объектах, поскольку значительные количества нефтепродуктов поступают в поверхностные водные объекты не только с недостаточно очищенными промышленными сточными водами, но и с рассредоточенным стоком, а самоочищающей способности водных объектов недостаточно для приведения качества природных вод в состояние, удовлетворяющее нормативам. Решение проблемы восстановления и регулирования качества воды возможно на основе интенсификации природных механизмов самоочищения.

В настоящее время автором накоплен большой фактический материал по результатам исследований процессов снижения концентрации нефтепродуктов в воде и факторов, оказывающих наибольшее влияние на эти процессы, позволяющий выполнить анализ процессов, происходящих в водной экосистеме, и на основе исследований предложить технологию снижения содержания нефтепродуктов в воде малых и средних рек.

Глава 2 Методики проведения экспериментов

Глава содержит методики проведения экспериментов.

Исследования процессов самоочищения и вторичного загрязнения природной воды проводились в условиях лабораторного моделирования с максимальным

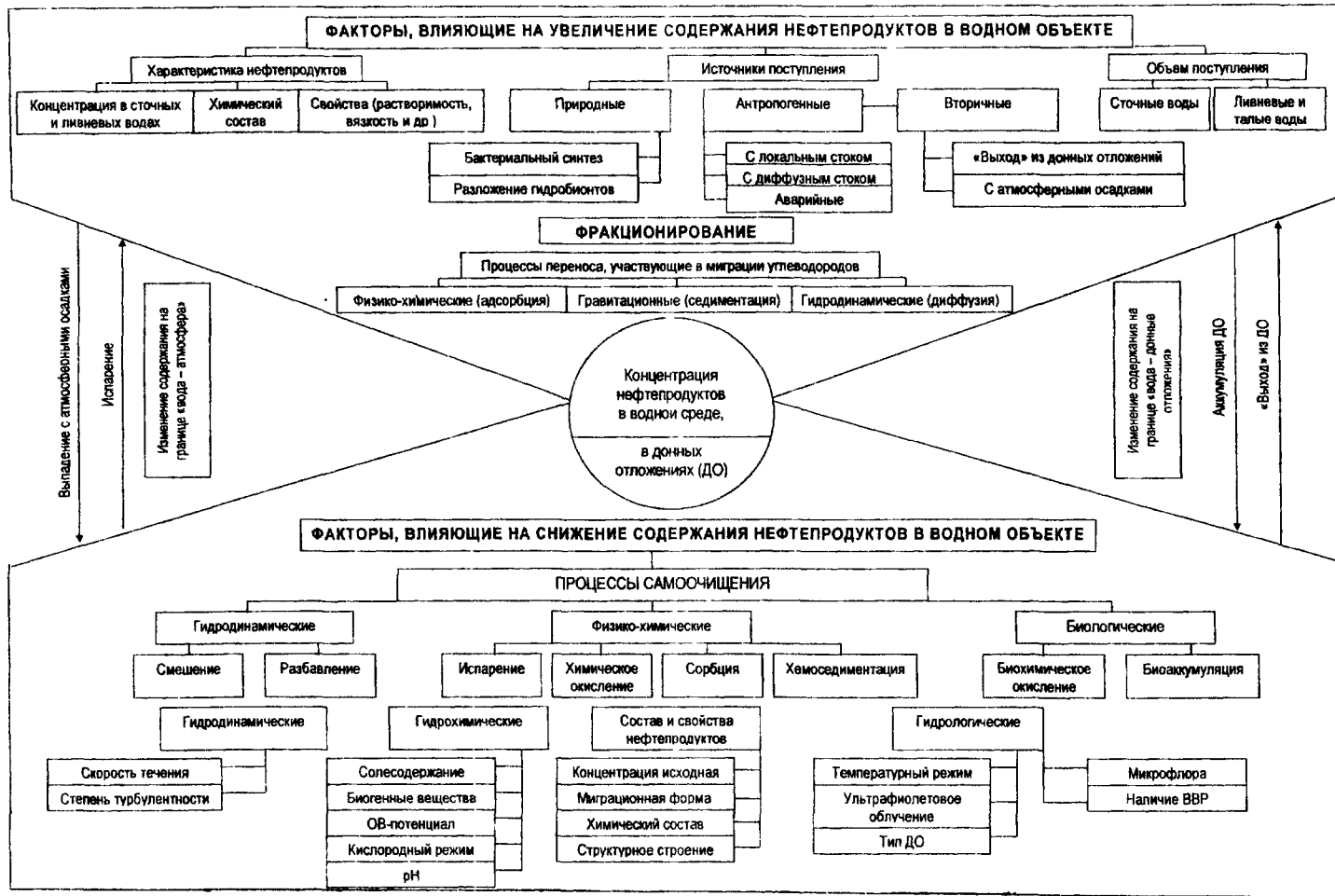


Рис. 1 – Основные факторы, влияющие на процесс изменения содержания нефтепродуктов в водном объекте

приближением всех параметров к натурным, а также в натуральных условиях.

Глава 3 Исследование процессов самоочищения поверхностных водных объектов от нефтепродуктов (на примере р. Чусовой)

Глава посвящена натурным наблюдениям процессов самоочищения поверхностных водных объектов, проведенным на участке р. Чусовой от верховьев до плотины Верхнемакаровского водохранилища в период летней межени.

В результате натурных наблюдений установлено, что концентрации нефтепродуктов в воде створов превышают нормативные значения:

- в 1,5-5 раз (для водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового значения);
- в 10-25 раз (для водных объектов рыбохозяйственного значения) (Рис. 2).

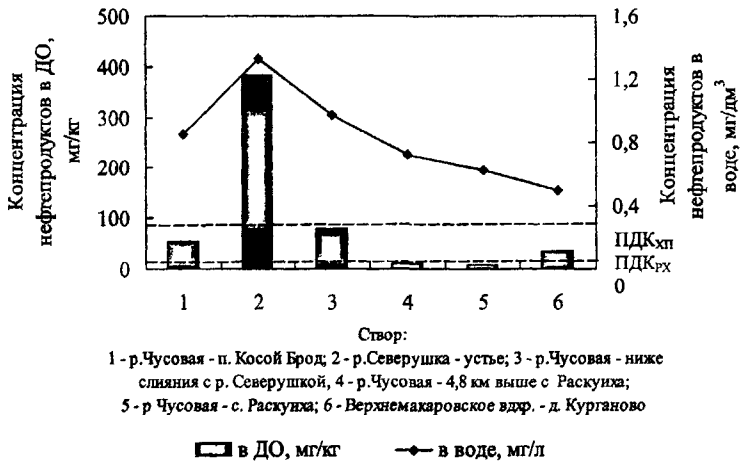


Рис 2 - Содержание нефтепродуктов в воде и донных отложениях р. Чусовой на участке от верховьев до плотины Верхнемакаровского водохранилища

Полученные данные свидетельствуют о том, что самоочищающей способности р. Чусовой на исследуемом участке недостаточно для приведения и поддержания водного объекта в состоянии, удовлетворяющем санитарно-гигиеническим и экологическим нормативам.

Глава 4 Оценка влияния физико-химических и биохимических факторов на процессы снижения концентрации нефтепродуктов в воде

В главе проведена оценка влияния основных физико-химических и биохимических факторов на процессы снижения концентрации нефтепродуктов в воде в условиях лабораторного моделирования.

Основными процессами, приводящими к уменьшению содержания нефтепродуктов в воде, являются химическое и биохимическое окисление нефтепродуктов до простых соединений (воды и углекислоты), протекающее при участии нефтеокисляющих микроорганизмов.

Факторами, определяющими скорость протекания этих процессов, являются наличие донных отложений, питательных веществ, высшей водной растительности, температурный и кислородный режимы и др. (Рис. 1).

В результате оценки влияния *температурного режима* на процессы снижения концентрации нефтепродуктов в воде установлено, что с понижением температуры с 20°C до 2°C скорость процессов снижается в 2 – 3 раза (Рис. 3).

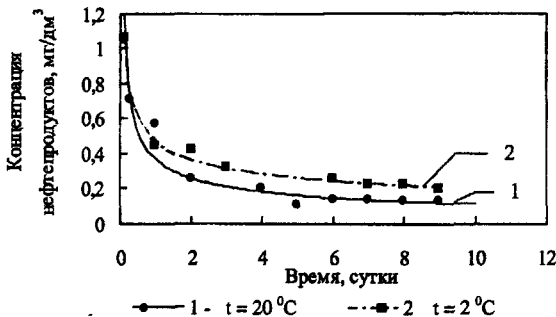


Рис. 3 - Изменение содержания нефтепродуктов в воде при температурах летней и зимней межени ($C_{вск} \sim 1 \text{ мг/дм}^3$)

Анализируя результаты проведенных исследований, можно выделить два основных этапа процесса снижения концентрации нефтепродуктов в водном объекте, которые отражают закономерную последовательность изменений концентрации нефтепродуктов во времени:

- на первом этапе в результате физико-химических процессов происходит

удаление наиболее низкомолекулярных составляющих нефтепродуктов (процессы протекают с высокой скоростью);

- на втором этапе активизируется процесс микробиологической деградации нефтепродуктов, занимающий достаточно длительный промежуток времени и сопровождающийся постепенным снижением остаточной концентрации нефтепродуктов.

В диссертационной работе автором исследовано *влияние сорбционных процессов* на снижение концентрации нефтепродуктов в воде.

Исследования проводились с суглинистыми и песчаными донными отложениями (ДО) р. Чусовой.

Для изучения сорбционных процессов использовался метод построения изотерм (Рис. 4).

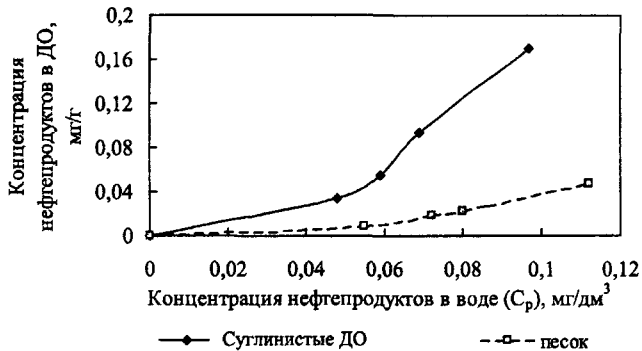


Рис. 4 - Изотермы сорбции нефтепродуктов

Установлено, что сорбция нефтепродуктов донными отложениями в диапазоне малых концентраций описывается уравнениями прямой (1) (т.е. соответствует изотерме Генри):

$$C_{ДО} = \Gamma \cdot C_B, \quad (1)$$

где $C_{ДО}$ — концентрация нефтепродуктов в донных отложениях, мг/г;
 Γ — коэффициент распределения (постоянная Генри), л/г (Таблица 1);
 C_B — концентрация нефтепродуктов в растворенной фазе, мг/дм³;

а в области больших концентраций описывается изотермами параболического вида (2):

$$C_{до} = k \cdot C_B^{\frac{1}{n}}, \quad (2)$$

где $\frac{1}{n}$ - коэффициент нелинейности,

k - константа, характеризующая прочность связи сорбата и сорбента.

Параметры, характеризующие процесс сорбции нефтепродуктов донными отложениями, представлены в таблице 1.

Таблица 1

Параметры, характеризующие процесс сорбции нефтепродуктов ($t = 18-20^\circ\text{C}$)

Сорбент	Γ , л/г	$\frac{1}{n}$	n	$\lg k$	k	Коэффициент корреляции (r) в уравнении	
						(1)	(2)
Суглинистые ДО	0,843	2,31	0,43	1,52	33,11	0,98	0,99
Песок	0,292	2,57	0,39	0,93	8,51	0,96	0,99

Полученные данные свидетельствуют о физическом типе сорбции нефтепродуктов донными отложениями с последующей ассоциацией углеводородных радикалов в поверхностном слое.

Кинетические кривые процесса снижения концентрации нефтепродуктов в воде представлены на рис. 5-1.

Показано, что процесс снижения концентрации нефтепродуктов в контрольном варианте (без ДО) определяется процессами окисления нефтепродуктов. При наличии в экосистеме донных отложений (независимо от вида) скорость процесса снижения концентрации нефтепродуктов в воде определяется не только процессами окисления, но и процессами миграции нефтепродуктов к поверхности донных отложений и последующей сорбцией части углеводородов нефти донными отложениями и их окисления микрофлорой, закрепленной на ДО.

В главе дана оценка эффективности применения плавающей (ряска) и погруженной (элодея канадская) видов высшей водной растительности (ВВР) для интенсификации процессов самоочищения воды от нефтепродуктов.

Выбор данных видов ВВР обусловлен тем, что ряска и элодея являются типичными представителями плавающей и погруженной водной растительности,

присутствующими практически во всех водоемах Среднего Урала и отличающимися устойчивостью по отношению к нефтепродуктам, неприхотливостью, простотой вегетативного размножения. Также к достоинствам следует отнести их устойчивость к воздействию низких температур.

В результате исследований эффективности применения ряски и элодеи канадской для интенсификации процессов самоочистки воды от нефтепродуктов установлено, что снижение концентрации нефтепродуктов в воде при исходном их содержании 1 мг/дм^3 до значений ПДК_{рх} ($0,05 \text{ мг/дм}^3$) и ниже в присутствии ВВР происходит достаточно быстро - на 4 сутки, чего не происходит при отсутствии водных растений (лишь через 60 суток достигается сходный результат) (Рис. 5-2). Это объясняется тем, что ряска и элодея канадская выполняют роль биостимуляторов для развития нефтеокисляющих бактерий (за счет метаболических выделений), интенсифицируют естественную аэрацию, выделяя кислород. Подводные части растений - листья и стебли служат субстратом при иммобилизации микроорганизмов.

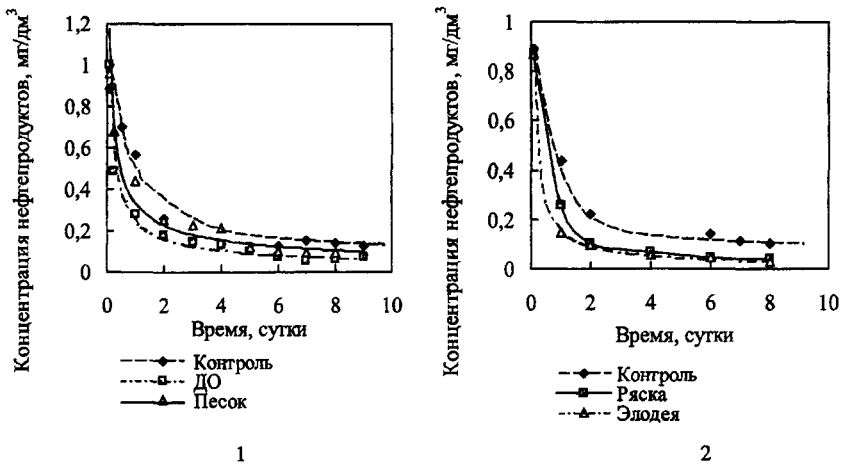


Рис. 5 – Изменение концентрации нефтепродуктов в воде: 1 – при наличии донных отложений; 2 – в присутствии высшей водной растительности

Однако, несмотря на результаты многочисленных исследований процессов самоочистки водных объектов от нефтепродуктов в присутствии высшей водной растительности, можно отметить весьма низкую изученность ВВР как субстрата для развития нефтеокисляющей микрофлоры, а также возможность использования искусственных субстратов для интенсификации процессов самоочистки.

В связи с этим автором исследована *эффективность использования искусственных субстратов* для развития нефтеокисляющей микрофлоры.

В качестве искусственного субстрата для развития нефтеокисляющей микрофлоры выбраны стекло и твердый полиэтилен, имитирующие только поверхность водных растений и не влияющие на микробиологические процессы в связи с отсутствием каких-либо выделений в воду и поглощения из нее.

При проведении экспериментов использовались искусственные субстраты с удельной площадью поверхности 1,7; 8 и 16 м²/м² акватории.

Результаты проведенных экспериментов показали, что с увеличением удельной площади субстрата происходит увеличение скорости процесса снижения концентрации нефтепродуктов в воде (Рис. 6).

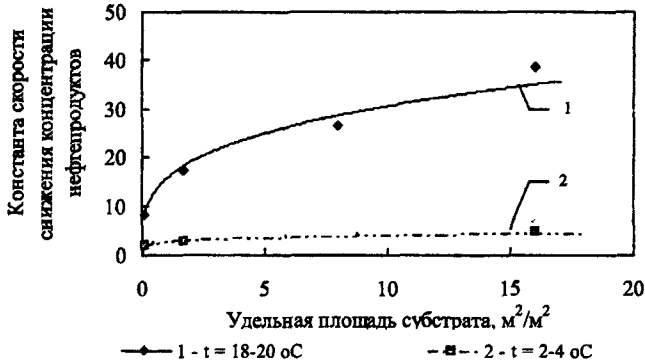


Рис. 6 – Зависимость константы скорости процесса снижения концентрации нефтепродуктов в воде от удельной площади искусственного субстрата

Зависимость константы процесса снижения концентрации нефтепродуктов в воде (K) от удельной площади искусственного субстрата ($S_{уд}$) описывается уравнением (3):

$$K = \alpha \cdot S_{уд}^{\beta}, \quad (3)$$

где α , β - эмпирические коэффициенты, зависящие от температуры воды (Таблица 2).

Коэффициенты в уравнении (3)

Температура воды, °С	α	β	Коэффициент корреляции (r)
18-20	15,62	0,29	0,99
2-4	2,81	0,17	0,97

На основании уравнения (3) становится возможным определить предел, после которого увеличение удельной площади поверхности искусственного субстрата не приведет к заметным изменениям константы скорости процесса снижения концентрации нефтепродуктов в воде, т.е. рассчитать необходимую площадь искусственного субстрата.

Кинетические кривые процесса снижения концентрации нефтепродуктов в воде представлены на рис. 7-1.

Наилучшие результаты по самоочищению воды от нефтепродуктов были получены при использовании в качестве искусственного субстрата ершей синтетических с удельной площадью $16 \text{ м}^2/\text{м}^2$ водной поверхности.

В главе представлены результаты *оценки эффективности совместного использования искусственных субстратов и элодеи канадской* для интенсификации процессов самоочищения воды от нефтепродуктов.

Искусственные субстраты создают необходимую поверхность для развития нефтеокисляющей микрофлоры, а элодея канадская выполняет роль активного субстрата, создавая поверхность для развития микрофлоры и выделяя в воду кислород и специфические ферменты, способствующие жизнедеятельности нефтеокисляющих микроорганизмов. Помимо этого, при вселении элодеи канадской происходит подавление развития фитопланктона, что объясняется недостатком света в зарослях растительности и нехваткой биогенных веществ, активно потребляемых ВВР. Помимо этого, прижизненные выделения высших водных растений содержат вещества, задерживающие развитие фитопланктонных водорослей даже при полной обеспеченности их биогенными веществами, микроэлементами, витаминами.

В качестве искусственного субстрата использовались ерши синтетические, удельная площадь которых составляла $8 \text{ м}^2/\text{м}^2$.

Удельная биомасса элодеи канадской – $1,0 \text{ кг}/\text{м}^2$.

Кинетические кривые процесса снижения концентрации нефтепродуктов в воде представлены на рис. 7-2.

В результате исследований установлено, что константа скорости процесса снижения концентрации нефтепродуктов в воде при использовании ершей синтетических равна $38,6 \text{ (мг/дм}^3\text{)}^2 \cdot \text{сут}^{-1}$; в присутствии элодеи канадской – $65 \text{ (мг/дм}^3\text{)}^2 \cdot \text{сут}^{-1}$; при совместном использовании ершей синтетических и элодеи $71 \text{ (мг/дм}^3\text{)}^2 \cdot \text{сут}^{-1}$. Время достижения значений ПДК_{рх} ($0,05 \text{ мг/дм}^3$) в вариантах "вода – донные отложения – ерши синтетические – элодея" и "вода – донные отложения – элодея" составляет 3 суток (при исходном содержании нефтепродуктов 1 мг/дм^3); при использовании только ершей синтетических (удельная площадь $16 \text{ м}^2/\text{м}^2$) – 4 суток, в контрольном варианте (с ДО) – 18 суток (Таблица 3).

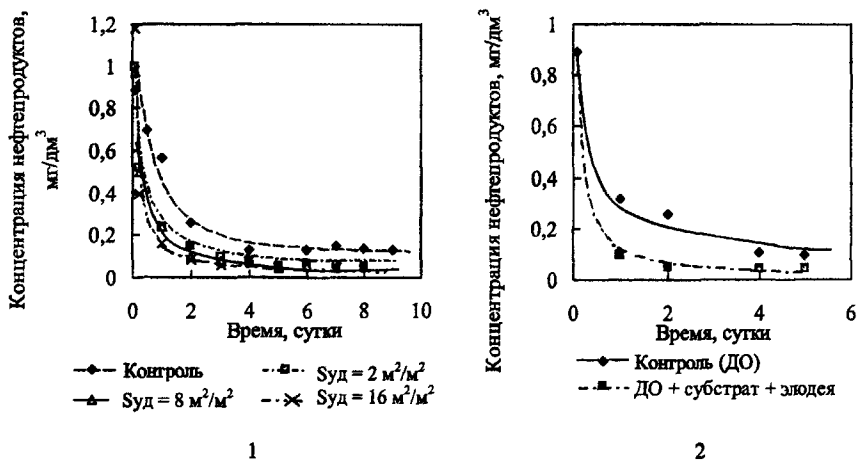


Рис. 7 – Изменение концентрации нефтепродуктов в воде: 1 – в присутствии искусственных субстратов; 2 – при совместном использовании искусственных субстратов и элодеи канадской

В результате проведенных исследований установлено, что процесс самоочищения воды от нефтепродуктов описывается уравнением (4):

$$C_{\tau} = 1 - \sqrt[n]{C_0^{1-n} + K(n-1) \cdot \tau}, \quad (4)$$

где C_{τ} – концентрация нефтепродуктов в воде в момент времени τ , мг/дм^3 ;
 C_0 – исходная концентрация нефтепродуктов в воде, мг/дм^3 ;
 n – порядок процесса,

K – константа скорости процесса снижения концентрации нефтепродуктов;

t – время, сутки.

Порядок процесса снижения концентрации нефтепродуктов определялся методом графического дифференцирования на основании полученных автором кинетических кривых. Значения констант скорости процесса снижения концентрации нефтепродуктов в воде приведены в таблице 3.

Таблица 3

Константа скорости процесса снижения концентрации нефтепродуктов
в воде (K), $n = 3$

Вариант		Время достижения, сут ($C_{\text{нск}} = 1 \text{ мг/дм}^3$)		К
		ПДК _{нп}	ПДК _{рп}	
ВРФН + вода	$t = 18-20^\circ\text{C}$	1,5	60	2,9
	$t = 2-4^\circ\text{C}$	4	> 100	1,1
ВРФН + песок	$t = 18-20^\circ\text{C}$	1	40	5,2
	$t = 2-4^\circ\text{C}$	4	> 100	1,5
ВРФН + ДО	$t = 18-20^\circ\text{C}$	0,75	18	8,3
	$t = 2-4^\circ\text{C}$	3	> 100	2,0
ВРФН + ряска	$t = 18-20^\circ\text{C}$	0,5	4	28,2
ВРФН + элодея	$t = 18-20^\circ\text{C}$	0,5	4	37,0
ВРФН + элодея + ДО	$t = 18-20^\circ\text{C}$	< 0,5	3	65,0
ВРФН + ДО + П ($S_{\text{уд}} \sim 2 \text{ м}^2/\text{м}^2$)	$t = 18-20^\circ\text{C}$	1	8	17,3
	$t = 2-4^\circ\text{C}$	2	> 100	2,7
ВРФН + ДО + Е ($S_{\text{уд}} = 8 \text{ м}^2/\text{м}^2$)	$t = 18-20^\circ\text{C}$	1	6	26,5
ВРФН + ДО + Е ($S_{\text{уд}} = 16 \text{ м}^2/\text{м}^2$)	$t = 18-20^\circ\text{C}$	0,5	4	38,6
	$t = 2-4^\circ\text{C}$	1	40	4,9
ВРФН + ДО + Е + элодея	$t = 18-20^\circ\text{C}$	0,5	3	71,0
Примечание - ВРФН – водорастворимая фракция нефти; ДО – донные отложения; П – стеклянные палочки; Е – ерши синтетические.				

Сравнение значений констант скорости процесса снижения концентрации нефтепродуктов в воде (полученных в разных условиях) позволяет оценить вклад отдельных факторов и их совокупности в процессы снижения концентрации нефтепродуктов в водной системе и выделить наиболее значимые из них.

Полученные данные могут служить основой для научно обоснованной разработки способов интенсификации процессов самоочищения малых и средних рек от нефтепродуктов.

Глава 5 Десорбция нефтепродуктов из донных отложений как механизм вторичного загрязнения водных объектов

Процесс обмена веществом и энергией между потоком воды и донными отложениями (ДО) происходит при любых условиях. Однако источником вторичного загрязнения донные отложения могут быть при совершенно определенных параметрах системы: соотношение содержания загрязняющих веществ, в частности нефтепродуктов, в воде и донных отложениях должно быть меньше единицы.

Исследование процессов вторичного загрязнения воды нефтепродуктами проводилось в статических условиях; в связи с этим процесс вторичного загрязнения воды нефтепродуктами происходил за счет "выработки" "активного" слоя донных отложений. Время "выработки" определяется содержанием нефтепродуктов в донных отложениях, скоростью вторичного загрязнения (величиной поступления нефтепродуктов из донных отложений площадью 1 м^2 в сутки) и диффузионными затруднениями. В слое донных отложений менее 5 см диффузионными затруднениями можно пренебречь.

Автором исследовано влияние основных факторов, определяющих вторичное загрязнение поверхностных водных объектов нефтепродуктами в результате десорбции последних из донных отложений: кислородного и температурного режимов водного объекта.

С целью предотвращения поступления нефтепродуктов из ДО в воду автором исследована эффективность экранирования донных отложений.

В результате исследований условий, обуславливающих вторичное загрязнение водной среды нефтепродуктами, установлено, что изменение концентрации нефтепродуктов в воде определяется разнонаправленными процессами:

- с одной стороны, происходит пополнение водной среды нефтепродуктами за счет десорбции последних из донных отложений;
- с другой стороны, происходит трансформация (окисление) нефтепродуктов в водной среде под воздействием различных факторов (Рис. 8).

Как показали результаты проведенных исследований, изменение концентрации нефтепродуктов в воде вследствие десорбции их из донных отложений в условиях различных температур и содержания растворенного кислорода характеризуется однотипными зависимостями.

В начале эксперимента во всех вариантах происходит увеличение содержания нефтепродуктов в воде до определенного максимального значения, затем

наблюдается снижение концентрации нефтепродуктов, а к завершению эксперимента – вновь незначительное увеличение.

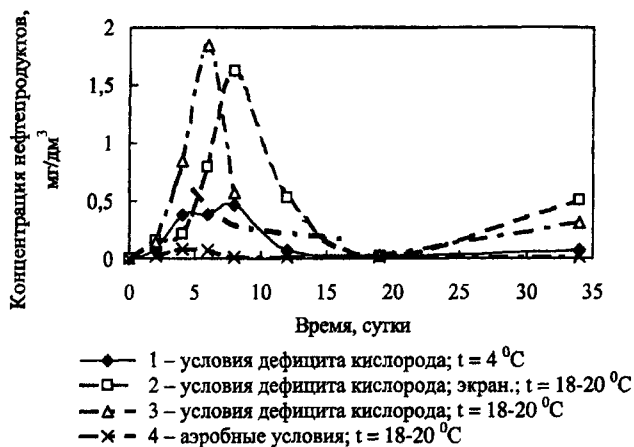


Рис. 8 - Изменение содержания нефтепродуктов в воде (в результате десорбции из ДО)

Увеличение содержания нефтепродуктов в воде в начале эксперимента во всех вариантах объясняется десорбцией их некоторой части при контакте донных отложений с незагрязненной водой. Переходя из ДО в воду, нефтепродукты претерпевают ряд превращений: микробиальную деструкцию, соосаждение с образующимися взвешенными веществами, что сопровождается последующим уменьшением концентрации нефтепродуктов в воде. Незначительное увеличение концентрации нефтепродуктов к окончанию экспериментов, вероятно, объясняется началом процесса брожения в донных отложениях, в результате которого нефтепродукты выносятся совместно с газами брожения в водную среду.

В результате исследований установлено, что максимальное поступление нефтепродуктов из донных отложений (при исходной концентрации в ДО – 37,3 мг/кг) в воду составляет:

- в аэробных условиях проведения эксперимента – 2,1 мг/(м²·сут) (при температуре 18 – 20 °C);

- в условиях дефицита кислорода при пониженных температурах – 14,5 мг/(м²·сут);

- в условиях дефицита кислорода при температуре летней межени (с экранированием ДО) – 34,4 мг/(м²·сут);

- в условиях дефицита кислорода при температуре летней межени (без экранирования ДО) – 44,4 мг/(м²·сут) (Рис. 9).

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать вывод, что наиболее активно процессы десорбции нефтепродуктов из донных отложений, вызывающих вторичное загрязнение природной воды, протекают в условиях дефицита кислорода при температуре 18-20 °С, наименее активно – в аэробных условиях при минимальной температуре.

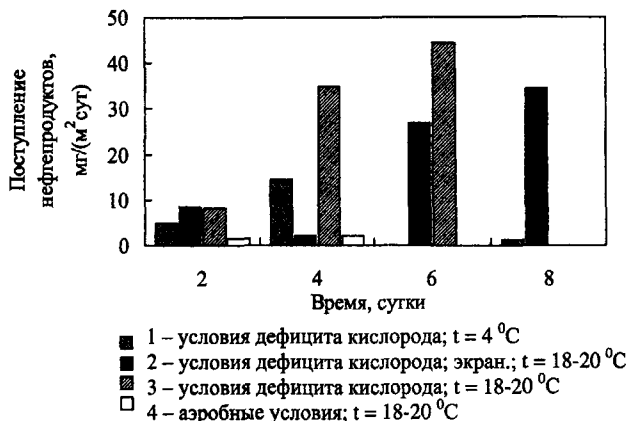


Рис. 9 - Поступление нефтепродуктов из донных отложений в воду при различных условиях

Установлено, что поступление нефтепродуктов из донных отложений в воду при контакте незагрязненной воды с донными отложениями, содержащими нефтепродукты (исходная концентрация в ДО – 37,3 мг/кг), как при 18-20 °С, так и при 4-6 °С для конкретных условий проведения эксперимента характеризуется уравнением (5):

$$C_{\tau} = A \tau^2 + B \tau + C, \quad (5)$$

где C_{τ} - концентрация нефтепродуктов в воде в момент времени τ , мг/дм³;

τ - время, сутки ($\tau \leq \tau'$);

τ' - время "выработки" "активного" слоя;

A, B - эмпирические коэффициенты (Таблица 4).

На основании значений максимальной концентрации нефтепродуктов в воде с помощью уравнения (5) рассчитывается время "выработки" "активного" слоя

донных отложений (Таблица 4).

Последующее снижение концентрации нефтепродуктов в воде при температурах 18-20 °С и 4-6 °С описывается уравнением (6):

$$C_{\tau} = N \cdot \tau^{-M}, \quad (6)$$

где τ - время, сутки ($\tau \geq \tau'$);

N, M – эмпирические коэффициенты (Таблица 4).

Таблица 4

Коэффициенты в уравнениях (5) и (6)						
Вариант	A	B	C	N	M	τ' , сутки
Условия дефицита кислорода						
$t = 18-20^{\circ}\text{C}$	0,047	0,024	0	$2,4 \cdot 10^3$	4,010	6
$t = 18-20^{\circ}\text{C}$, экран.	0,036	- 0,082	0	$774 \cdot 10^3$	6,270	8
$t = 3-4^{\circ}\text{C}$	- 0,005	0,104	- 0,026	$0,3 \cdot 10^3$	3,200	8
Аэробные условия						
$t = 18-20^{\circ}\text{C}$	0,004	0,004	0,002	1,090	2,010	4

Поскольку одним из основных условий протекания процессов сорбции и десорбции является соотношение содержания нефтепродуктов в воде и донных отложениях, и движущей силой процессов является градиент концентраций, то в случае загрязнения нефтепродуктами донных отложений и воды необходимо составление уравнения материального баланса, которое позволит определить доминирующее направление переноса ингредиента.

В случае $\frac{m_{в}}{m_{до}} < 1$ в системе "вода – донные отложения" будет идти процесс

десорбции, и возникнет угроза вторичного загрязнения водного объекта нефтепродуктами. При обратном соотношении направление переноса нефтепродуктов меняется на противоположное, т.е. в системе протекают сорбционные процессы.

Обобщая результаты исследований, можно сделать следующие выводы:

1. Экранирование глиной донных отложений, содержащих нефтепродукты, практически не предотвращает десорбции последних в воду, а лишь замедляет их миграцию.

2. В аэробных условиях в воде преобладают процессы самоочищения, протекающие с высокой скоростью, а процессы вторичного загрязнения воды

нефтепродуктами менее выражены; в условиях дефицита кислорода процессы десорбции активизируются, тем самым, вызывая вторичное загрязнение воды нефтепродуктами.

3. Интенсивность поступления нефтепродуктов в воду из донных отложений с понижением температуры с 18 °С до 4 °С уменьшается более чем в 4 раза.

Глава 6 Технология снижения содержания нефтепродуктов в воде малых и средних рек (в условиях Среднего Урала)

На основании полученных результатов исследований динамики изменения содержания нефтепродуктов в воде под влиянием различных факторов автором разработана технология снижения содержания нефтепродуктов в воде малых и средних рек. В основе технологии лежит гидрботанический способ очистки с использованием биоинженерных очистных полос.

Биоинженерные очистные полосы (БИОП) представляют собой блоки искусственных субстратов (ерши синтетические), расположенные перпендикулярно потоку воды, и заросли погруженной растительности (элодеи канадской).

Основным агентом в данной технологии является нефтеокисляющая микрофлора, развивающаяся на поверхности искусственных субстратов и погруженной растительности, выполняющей также роль регулятора численности фитопланктона и биостимулятора жизнедеятельности нефтеокисляющих микроорганизмов.

Один из вариантов технологической схемы снижения содержания нефтепродуктов в воде малых и средних рек представлен на рис. 10.

В главе представлены основные характеристики и пример расчета технологической схемы снижения содержания нефтепродуктов в воде малых и средних рек.

Основные параметры и область применения технологической схемы:

1. Предлагаемая технологическая схема применима

1) для поверхностных водных объектов:

- водохранилищ и слабопроточных водоемов;
- рек с малой скоростью течения (менее 0,5 м/с);

2) на существующих и вновь организуемых системах доочистки сосредоточенного и рассредоточенного стоков.

2. Скорость течения: 0,1 - 0,3 м/с.

3. Глубина потока воды: 1,0 - 1,5 м.

4. Гидравлическая нагрузка – до $1,5 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$.
5. Режим эксплуатации - постоянный (за исключением периода весеннего паводка: на время паводкового периода искусственные субстраты могут убираться).
6. Технологическая схема разработана для условий Среднего Урала.
7. В случае залпового поступления нефтепродуктов в водный объект рекомендуется использование сорбентов для сбора пленочной фракции нефти.

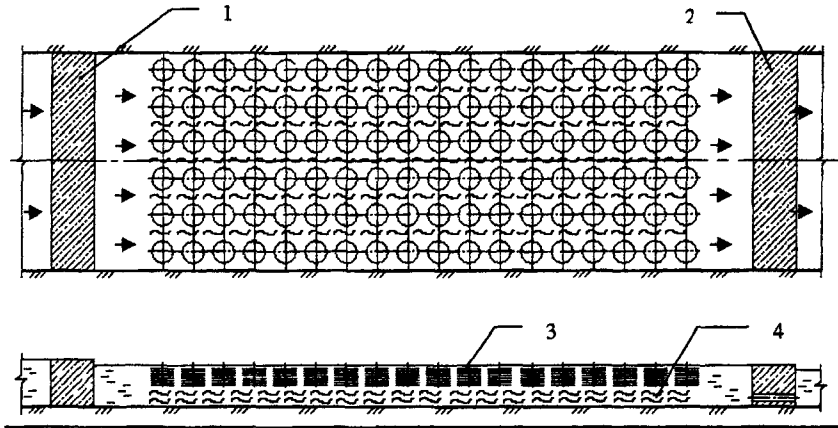


Рис. 10 – Технологическая схема снижения содержания нефтепродуктов в воде малых и средних рек (1 – переливная дамба; 2 – «подпорная» дамба; 3 - блоки искусственных субстратов (ерши синтетические); 4 - элодея канадская)

Алгоритм технологии снижения содержания нефтепродуктов в воде малых и средних рек:

Выбор/создание участка с замедленным течением воды

Подготовка и размещение биологической загрузки.

Основной элемент биологической загрузки – элодея канадская. Посадка – отдельные отрезки побегов элодеи канадской погружают в воду из расчета 3-4 шт. на 1 м^2 .

Установка блоков искусственного субстрата.

Основной элемент блока искусственного субстрата – ерш синтетический. Размещение - перпендикулярно потоку.

Достоинства данной технологии:

- малая энергоемкость;
- экологическая приемлемость;
- максимальное использование элементов механизма биологического самоочищения природных вод.

В ходе работы автором произведена оценка экономической эффективности применения технологической схемы, представленной на рис. 10.

Показатели эколого-экономической эффективности применения предлагаемой технологической схемы снижения содержания нефтепродуктов в воде представлены в таблице 5.

Таблица 5

Эколого-экономические показатели

№	Затраты	Ед. изм.	Величина показателей
1	Капитальные затраты на организацию сооружения площадью 93600 м ²	тыс. руб.	20600
2	Эксплуатационные затраты	тыс. руб./год	1517,2
3	Предотвращенный экологический ущерб	тыс. руб./год	9540,8
4	Окупаемость капитальных затрат	год	2,3

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе на базе выполненных автором исследований решена проблема, касающаяся поддержания качества воды малых и средних рек Среднего Урала на основе представленного способа снижения концентрации нефтепродуктов до нормативных значений непосредственно в водном объекте.

Основные научные и практические результаты работы заключаются в следующем:

1 Оценен вклад отдельных факторов и их совокупности в процессы самоочищения поверхностных водных объектов от нефтепродуктов, а также сделаны обоснованные выводы о влиянии наиболее значимых факторов, регулирующих снижение концентрации нефтепродуктов в воде, и получены данные, необходимые для разработки технологии снижения содержания нефтепродуктов в воде малых и средних рек. Установлено, что наибольшее значение для снижения концентрации нефтепродуктов в воде имеют (в порядке возрастания значимости):

- вид донных отложений;
- наличие субстрата для иммобилизации нефтеокисляющей микрофлоры, т.е. развитой удельной поверхности;
- наличие высшей водной растительности.

2 Опыты с нормально вегетирующими макрофитами и искусственными субстратами, имитирующими поверхность водных растений, показали, что процесс снижения концентрации нефтепродуктов в воде происходит практически с одинаковой скоростью при условии наличия достаточно развитой удельной поверхности искусственного субстрата.

3 В результате исследования влияния температурного режима на процессы снижения концентрации нефтепродуктов в воде установлено, что с понижением температуры с 20 °С до 2 °С константы скоростей снижаются в 2-3 раза.

4 Получены уравнения зависимостей, характеризующие процесс снижения концентрации нефтепродуктов в воде под влиянием различных факторов; получены уравнения зависимостей, позволяющие рассчитать параметры искусственных субстратов, необходимые для снижения концентрации нефтепродуктов в воде до заданных значений за заданный период времени.

5 Выявлены закономерности изменения концентрации нефтепродуктов в воде в результате десорбции нефтепродуктов из донных отложений, и получены уравнения, описывающие эти процессы.

6 Разработана технологическая схема снижения содержания нефтепродуктов в воде малых и средних рек на основе совместного использования искусственных субстратов и элодеи канадской.

7 Выполненная в работе оценка величины предотвращенного экологического ущерба, наносимого водным ресурсам, показала, что предотвращенный экологический ущерб в результате внедрения технологической схемы снижения содержания нефтепродуктов в воде составит 9540,8 тыс. руб./год, окупаемость сооружения – 2,3 года.

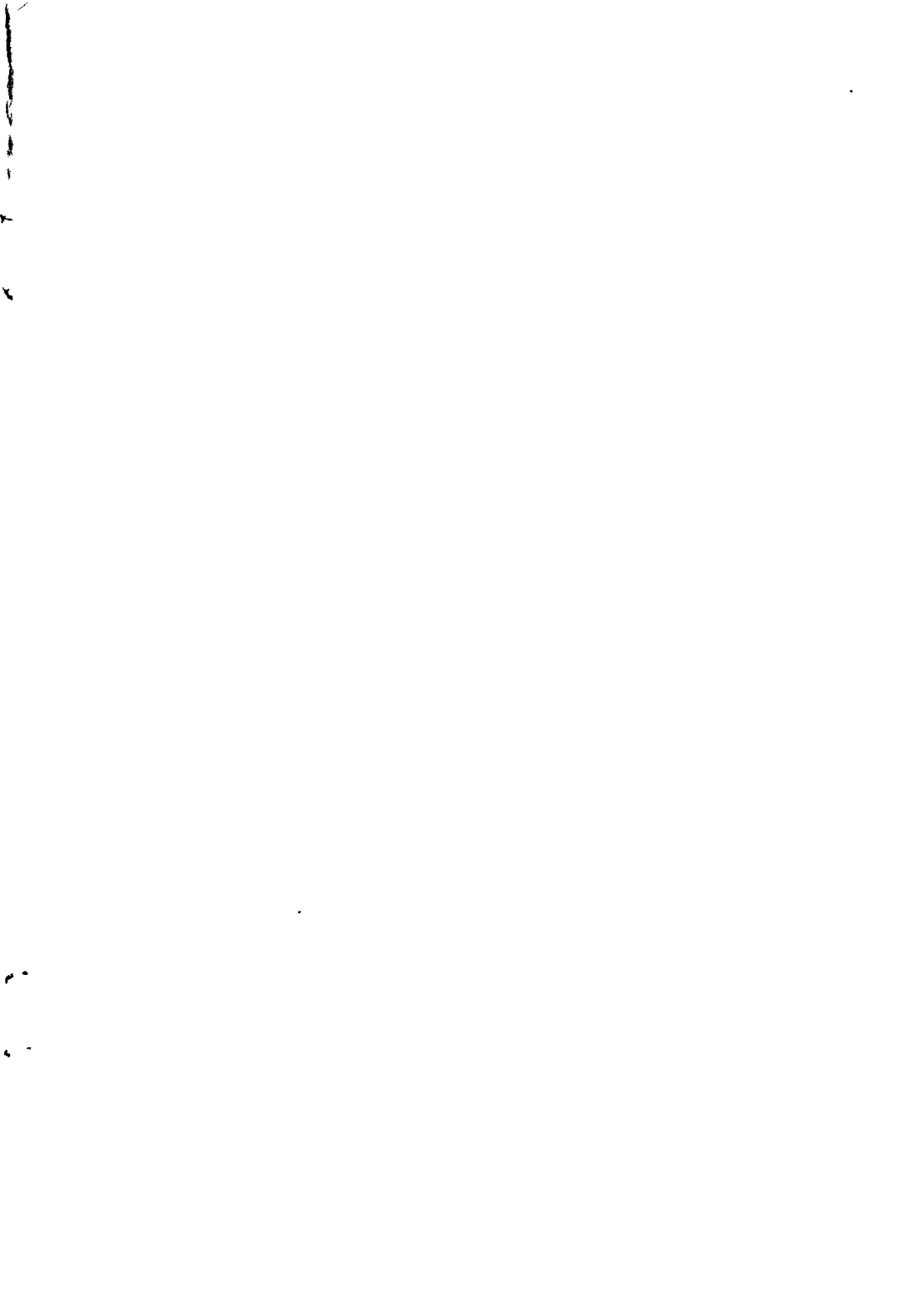
СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

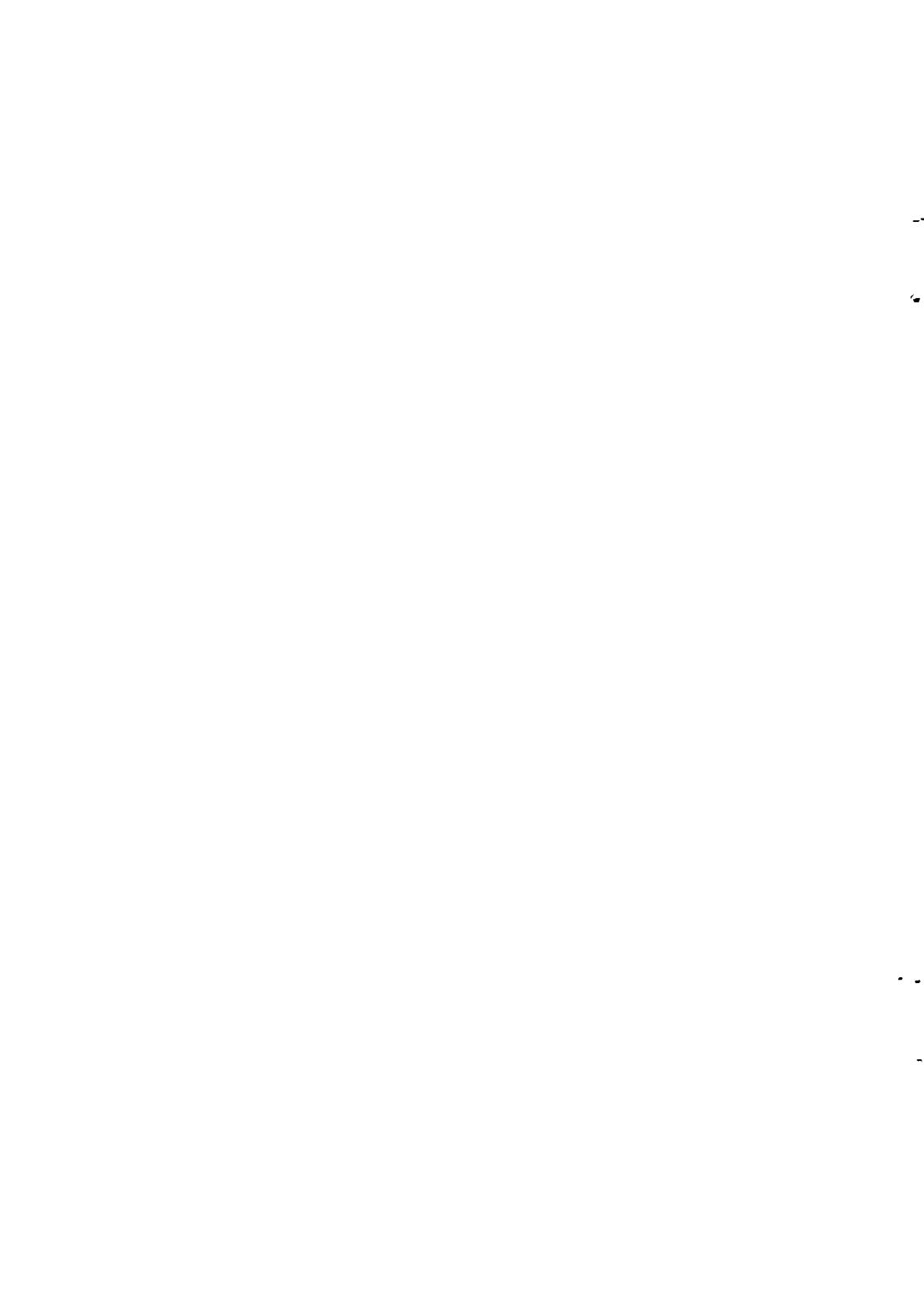
1. Попов А.Н., Поздина Е.А., Оболдина Г.А., Оболдин А.В., Горлова А.Ю. Анализ прогрессивных технических средств и технологий в области охраны водных ресурсов // Актуальные экологические проблемы республики Татарстан: Тез. докл. IV респ. конф. - Казань, 2000.
2. Попов А.Н., Поздина Е.А., Оболдина Г.А., Оболдин А.В., Горлова А.Ю. Развитие и использование банка данных ЭкоТех при решении водно-

- экологических задач // Чистая вода России – 2001: Тез. докл. шестого междунар. симп. – Екатеринбург, 2001. – С. 180-181.
3. Горлова А.Ю. Прогрессивные методы очистки сточных вод от органических загрязнений // Проблемы водного хозяйства Республики Башкортостан и пути их решения: Материалы науч.-практ. конф., посвящ. Междунар. дню воды. – Уфа, 2001. – С. 56-57.
 4. Горлова А.Ю. Десорбция нефтепродуктов из донных отложений как механизм вторичного загрязнения водных объектов // Водное хозяйство России. – 2001. – Т. 3. № 6. – С. 536-542.
 5. Попов А.Н., Бондаренко В.В., Горлова А.Ю. Оценка влияния элодеи канадской и ряски на процессы самоочищения поверхностных водных объектов от нефтепродуктов // Акватерра: Тез. докл. VI междунар. конф. – С. Петербург, 2001. – С. 153.
 6. Горлова А.Ю. Динамика процессов вторичного загрязнения воды нефтепродуктами // Экватек-2002: Материалы конгресса. – М., 2002. – С. 50-51.
 7. Сапрыкина А.Ю. (Горлова А.Ю.) Эффективность применения различных субстратов в процессах самоочищения воды от нефтепродуктов // Актуальные экологические проблемы республики Татарстан: Тез. докл. V респ. конф. - Казань, 2002.
 8. Saprykina A.Y. The influence of synthetic superficial-active substances on the processes of petroleum destruction // The second Int. conf. on Ecological Chemistry: Abstracts. – Republic of Moldova, 2002. – p. 14.
 9. Попов А.Н., Сапрыкина А.Ю. Влияние физико-химических и биохимических факторов на процессы деградации водорастворимой фракции нефти в воде // Водное хозяйство России. – 2002. – Т. 4. № 6. – С. 530-536.
 10. Разработка комплекса мер по охране и реабилитации р. Чусовой: Отчет о НИР / РосНИИВХ. – Екатеринбург, 2002. – 149 с. - № ГР 02.20.03 02419.
 11. Сапрыкина А.Ю., Попов А.Н. Десорбция углеводородов нефти из донных отложений в водную среду в аэробных условиях // Чистая вода России – 2003: Тез. докл. седьмого междунар. симп. – Екатеринбург, 2003. – С. 77-78.
 12. Сапрыкина А.Ю., Попов А.Н. Влияние высшей водной растительности на процессы трансформации нефтепродуктов // Экологические проблемы промышленных регионов. – Екатеринбург, 2003. – С. 280-281.
 13. Сапрыкина А.Ю., Попов А.Н. Оценка влияния высшей водной растительности на процессы самоочищения водной среды от нефтепродуктов // Водное хозяйство России. – 2003. – Т. 5. № 3. – С. 235-244.

Подписано в печать 26.04.2004 г. Формат 60x84^{1/16}
Усл. п.л. 1,5. Тираж 100 экз. Заказ 2880.

**Отпечатано с готового оригинал-макета
в Полиграфическом центре АМБ**
620026, г. Екатеринбург, ул. Р. Люксембург, 59.
Тел.: 251-65-93, 251-66-04.







2500

РНБ Русский фонд

2006-4

16461



23 АПР 2004