



**ПРЕЧИСТВАНЕ НА ОТПАДЪЧНИ ВОДИ ОТ НЕФТОДОБИВ
PURIFICATION OF WASTEWATER FROM OIL EXTRACTION**

**Надежда Попова*, Екатерина Вълчева
Nadejda Popova*, Ekaterina Valcheva**

***E-mail: npopova1976@abv.bg**

Abstract

Oil (also called oil) is a mixture of gaseous, liquid and solid hydrocarbons of different densities. Its colour is light yellow to black. Oil vapours are easily flammable when mixed with air. By separation and distillation, the oil can be divided into gaseous hydrocarbons (methane, ethane, propane-butane), gasoline, naphtha (gas oil), kerosene, fuel oil, lubricating oils, paraffin, asphalt. Used as a raw material to produce a large number of products. Due to the constant need in the modern world, oil is often called "black gold." This paper is a review about the origin and contamination of oilfield produced water, current treatment methods for produced water and perspectives for its utilization.

Keywords: oil, purification, oil extraction.

ВЪВЕДЕНИЕ

Замърсяването на океана с нефт и нефтопродукти е един от сериозните екологични проблеми. Макар негативните резултати от този процес да се оценяват все още като малки, това е едно непрекъснато нарушение на водните екосистеми (ЕС), което постепенно води до локални деградации на отделни области от Световния океан.

Най-голямата част от нефта попада в природните водоеми като отработени масла и нефтопродукти чрез директно изхвърляне или чрез отпадъчни води (ОВ) от промишлеността, от автомобилни и промишлени двигатели.

Голям дял се пада на транспорта. Танкерите, превозващи нефта, след разтоварване се пълнят с морска вода за баласт, морската вода се използва и за измиване на танкерите преди зареждането им с нефт. В течение на много години тази замърсена с нефт вода се излива в моретата.

Поведението на нефта във водата и неговото влияние върху водната флора и фауна е пряко свързано преди всичко с природата на индивидуалните химични съединения, влизащи в неговия състав.

Както при всяко производство се получава продукт и отпадък, така и при нефтодобива паралелно с отделянето на нефта се генерира огромно

количество отпадъчна вода, замърсена с различни неорганични и органични вещества.

Целта на настоящото проучване е да се разгледат възможните начини и методи за пречистване на отпадъчните води от добива и преработката на нефт и нефтопродукти.

МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИ

Използвани са исторически и документален метод за обработка на събраната информация, както и метод за анализ и обобщаване на данните.

РЕЗУЛТАТИ

Химичен и физико-химичен състав на отпадъчните води

Разтворени и диспергирани органични вещества. Нефтът е смес от въглеводороди с различна молекулна маса, съответно дължина на въглеродната верига, с различни функционални групи (хидроксилни, карбоксилни), което определя различната разтворимост на органичните вещества във водата.

Освен алифатни въглеводороди, в нефта се съдържат бензен, толуен, етилбензен и ксилен (т.нар. група ВТЕХ), ароматни въглеводороди с две или три ядра (нафтаден, фенантрен, дибензотиофен), полиароматни въглеводороди (т.нар. група PAHs) и феноли (Манчева, 2016).

В таблица 1 са посочени някои параметри на състава на отпадъчни води от нефтодобив (Fakhru'l-Razi, 2009).

Попадналите във водата нефт и нефтопродукти непрекъснато менят своя състав в резултат на протичането на процеси на изпарение, разтваряне, образуване на емулсии, усвояване от водни организми, биохимично превръщане, утаяване и т.н.

Нискокипящите фракции от нефта бързо се изпаряват. Разтворимите във вода ароматни въглеводороди и нискомолекулни n-алкани също не се задържат в нефтеното петно.

Едновременно с това протичат и процеси на химично и фотохимично окисление, както и деструкция на отделните компоненти. Тези процеси са пряко свързани с параметрите на околната среда (ОС) – температура, наличие на кислород, метеорологични условия и пр. Ключово място заемат микробиологичните (биохимичните) процеси, които обхващат всички компоненти на нефта. Бактериалното въздействие се характеризира с висока селективност и пълното разлагане на всички компоненти изисква въздействието на бактерии от различни видове.

Изучаването на биохимичното превръщане на нефтопродуктите с идентифициране на получаваните продукти е позволило да се установи, че в резултат на биохимично окисление във водата се получават вещества, които могат да се разделят на четири групи – неутрални, кисели, основни и хидрофилни съединения.

Таблица 1. Подбрани параметри за състава на отпадъчни води от нефтодобив

Table 1. Selected parameters for the composition of wastewater from oil extraction

Параметър	Стойности	Метали	Стойности (mg/dm ³)
Плътност (kg/m ³)	1014–1140	Ca	13–25 800
Повърхностно напрежение (dyn/cm)	43–78	Na	132–97 000
pH	4,3–10	K	24–4300
TOC (mg/dm ³)	0–1500	Mg	8–6000
TSS (mg/dm ³)	1,2–1000	Ba	1,3–650
COD (mg/dm ³)	10–1220	Al	310–410
Нефтопродукти	2–565	Fe	0,1–100
Летливи вещества (mg/dm ³)	0,4–35	Cd	0,005–0,2
Хлориди (mg/dm ³)	80–200 000	Cu	0,002–1,5
Хидрогенкарбонати (mg/dm ³)	77–3990	Mn	0,004–175
Сулфати (mg/dm ³)	2–1650	Pb	0,002–8,8
Феноли (mg/dm ³)	0,009–23	Zn	0,01–35
Низши мастни киселини (mg/dm ³)	2–4900	As	0,005–0,3
		Hg	0,001–0,002

Групата на неутралните съединения е най-голяма и включва остатъци от неокислени въглеводороди, прости и сложни етери, алдехиди, кетони, алкохоли, линони, анхидриди, лактони, мастни и ароматни халогенни съединения. В резултат на биохимичното окисление на нефтените въглеводороди във водата практически отсъстват въглеводороди с температура на кипене под 250–300°C, т.е. бензиновите и керосиновите фракции. Във водата остават висококипящи нефтопродукти в количество 10–25% от тяхното първоначално съдържание. В тези групи влизат и силно токсични промеждутъчни продукти на биохимичното окисление на ароматните въглеводороди от нефта – хинони.

В групата на киселите съединения влизат силни органични киселини – мравчена, оцетна, пропионова, маслена, млечна, янтърна, фумарова, пирогроздена, оксалова, а също нафтенени и ред други киселини. В тази група влизат и слаби киселини – феноли и етери на фенолни киселини. Тази група съдържа много вещества с повишена токсичност (нафтенени киселини), както и такива, от които се образуват хинони (многоатомни феноли).

В групата на основните съединения влизат различни соли. Накрая в последната група влизат различни хидрофилни съединения – аминокиселини, сулфонокиселини, полиалкохоли, захар и др.

Тежките, неразлагащи се и неутаяващи се нефтени остатъци остават на повърхността на водата във вид на плаващи смолисти капчици.

МЕТОДИ ЗА ТРЕТИРАНЕ НА ОТПАДЪЧНИТЕ ВОДИ

Най-често в практиката след добиване на водно-нефтената емулсия от земните недра се прилага разделяне на водата и нефта по гравитационен метод. Последващото третиране на отпадъчните води цели да се отделят диспергираните нефтопродукти и масла, да се изолират разтворените органични вещества, да се понижи солеността, да се отстранят суспендираните частици и пясъкът, разтворените газове, да се намали твърдостта ѝ (омекотяване), да се дезинфекцира (Манчева, 2016). За тази цел се прилагат редица физични, химични и биологични методи. Много често се избира комбинация от технологии за ефективно почистване на отпадъчните води, съобразена с характерния състав на водата (Yu, 2013; Technical assessment, 2009). Посочени са някои по-важни методи за третиране на отпадъчни води и са дадени препратки към подходящи литературни източници.

Естествено самопречистване – от водни микроорганизми, бактерии, гъби, водорасли.

Физични и физико-химични методи

Адсорбция на органични молекули върху сорбенти

Редица органични съединения и дори някои тежки метали се задържат ефективно по порьозната повърхност на активен въглен, zeолити, полимери и смоли. Активният въглен сорбира разтворените във водата ВТЕХ, а модифицираните zeолити отстраняват неразтворените въглеводороди (Doyle, 2000; Carvalho, 2002). Регенерирането на сорбентите може да стане с влажен въздух (за въглена), промиване с киселина или органичен разтворител. За съжаление, недостатък на този метод е генерирането на нови количества химични отпадъци (Janaks, 1992). Въпреки това адсорбцията върху полимерни смоли се прилага от някои компании за понижаване на концентрацията на разтворените и диспергираните органични вещества, а дори понякога при комбинация с бентонит и активен въглен се постига концентрация на ВТЕХ и въглеводороди под откриваемия минимум (Ali, 1998; Doyle, 1997).

Утаяване

Разработени са различни начини за утаяване на макрокомпонентите от отпадъчните води – например за утаяване на тежки метали са използвани Fe^{3+} йони и флокуланти за отстраняване на As и Hg (Frankiewicz, 2000). FMA е неорганичен, смесено-метален (Fe, Mg, Al) полиядрен полимер, който е добър коагулант и ефективно отстранява разтворени вещества и нефтопродукти (Zhou, 2000).

Изпаряване

Процесът изпаряване е в основата на някои методи за пречистване на отпадъчните води. През 1992 г. е разработена т.нар. *Freeze thaw evaporation* – технология за третиране на отпадъчни води, която включва замразяване, размразяване и изпарение.

Добре известно е, че солите и други разтворени вещества понижават точката на замръзване на водата под 0°C, ето защо, когато водата се охлади под 0°C, но не под точката за замръзване на разтвора, се получават относително чисти кристали и незамръзнал разтвор (съдържащ висока концентрация на разтворени вещества), който се източва. Ледът се събира и се стопява, за да се получи по-чиста вода.

Така може да се отстранят над 90% от тежките метали, разтворените вещества, летливите органични съединения (Boysen, 2007). Този метод работи добре през зимата или на места с ниски температури за по-голяма част от годината, но също изисква големи площи земя и генерира значително количество солени разтвори и нефт, които са вторичен замърсител.

Флотация и коагулация

При флотацията с помощта на фини въздушни мехурчета се разрушава емулсията нефт–вода, като малките капчици нефт се прикачат към въздушните мехурчета и се издигат към повърхността, образувайки пяна, която се събира. Така малките капчици нефт, които не са се утаили при седиментацията, може да бъдат улавяни.

Ефективността на флотацията зависи от разликата в плътностите на течността и замърсителите, които трябва да се отстранят, от размера на нефтените капчици, от температурата.

Методът дава добра ефективност (80–90%) при по-високо съдържание на нефтопродукти (3000–14 000 mg/L), но голямото потребление на енергия е негов недостатък (Wang, 2007).

За подобряване на флотацията се използват различни флотационни реагенти. Така например Namia и съавтори (Namia, 2007) използват активен въглен и флотация за понижаване не само на нефтопродуктите, но и на COD и BOD. Други учени добавят $Al_2(SO_4)_3$ като флокулант (Al-Shamnani, 2002) за понижаване на концентрацията на всички замърсители в отпадъчните води.

Трябва да се отбележи обаче, че чрез флотация не могат да се отстранят разтворените във водата органични замърсители (Манчева, 2016).

Химични методи

Те се прилагат, за да се понижи концентрацията на разтворените вещества, които не се повлияват от използването на физичните методи. Освен съдържанието на нефтопродукти и метали, се манипулират показателите COD (chemical oxygen demand) и BOD (biological oxygen demand), които косвено показват замърсяването на водата. Според процеса, който протича, химичните методи могат да се разделят в няколко категории: утаяване, окисление, електрохимични и фотокаталитични процеси.

Химично окисление

При този метод с помощта на силен окислител замърсителите от отпадъчните води се окисляват и отстраняват. Често използваните окислителни са озон, пероксид, перманганат, кислород, хлор и др. Степента на протичане на окислително-редукционния процес, а следователно и

пречистването, силно зависят от природата и дозата на окислителя, качеството на отпадъчната вода, времето за контакт между реагентите.

Окислението с водороден пероксид значително намалява съдържанието на разтворените органични вещества (Wenhu, 2013). Изследвано е химичното окисление на отпадъчни води от газодобив чрез третиране с H_2O_2 , $Ca(ClO)_2$ и O_3 и е намерено понижаване на параметъра COD (Shokrollahzadeh, 2012). Каталитично озониране на тежки въглеродороди от нефтени отпадъчни води върху активен въглен, нанесен върху манганов оксид, води до разграждане на големите молекули до по-малки и до минерализирането им, което силно редуцира токсичността на водата (Chen, 2014).

Биологични методи

При биологичните методи се използват аеробни и анаеробни микроорганизми за третиране на отпадъчните води. При биологичното окисление безвредни бактерии, гъби, водорасли превръщат разтворените органични вещества и амоняка във вода, въглероден диоксид, нитрати и нитрити (Palmer, 1981).

Преобладаващият механизъм на премахване на въглеродородите от микроорганизмите е биоразграждането и биофлокулацията. Активираните утайки имат свойството да адсорбират и задържат не само разтворените, но и неразтворените материали.

Бактериите произвеждат повърхностно-активни вещества (биосърфактанти) и емулгатори, които увеличават локалната псевдоразтворимост на въглеродородите и така подобряват преноса им към биоразграждащите бактерии.

Биоразграждането на по-малки и линейни молекули, напр. алкани, е по-лесно, отколкото на големи и сложни молекули. Някои по-трудно разградими молекули се задържат по микроорганизмите и така остават в утайката, която периодично се събира на специални депа, тъй като представлява опасен материал (Hommel, 1990). Подробно изследване сочи, че нафталенът не може да бъде биоразграден (Gallagher, 2001). За силно концентрирани отпадъчни води аеробното разграждане може да бъде добра алтернатива.

ОБСЪЖДАНЕ

Отстраняването на заплахите срещу живота на планетата Земя са свързани с опазването на чистотата на природата. Проблемът на цялото човечество може да бъде разрешен с една мащабна разумна политика за възстановяване на екосистемите – за чисто небе, въздух и вода.

Всеки един отделен подход може да се приложи както самостоятелно, така и комбинирано с друг от посочените според характеристиката на отпадъчните води. Изборът на метод за пречистване зависи от характера на замърсяването и степента на вредност на примесите.

REFERENCES

- Kanazirski, I., Gencheva P.*, 2016. Prechistvane na sondazhni vodi, zamarseni pri dobiv na neft, *Godishnik na minno-geolozhka universitet "Sv. Ivan Rilski"*, Tom 59, Sv. II, Dobiv i prerabotka na mineralni surovini, 111–113.
- Mancheva, N.*, 2016. Sastav i tretirane na otpadachni vodi ot dobiva na neft, *Godishnik na minno-geolozhka universitet "Sv. Ivan Rilski"*, Tom 59, Sv. II, Dobiv i prerabotka na mineralni surovini, 120–125.
- Natsionalen avarien plan za borba s nefteni razlivi v Cherno more, Sofia, 2011.
- Panteleeva, M., Romanova H., Radeva N.*, 2016. Ekologichni riskove ot himichno zamarsyavanev morski vodi. *Varnenski meditsinski forum*, t. 5, prilozhenie 5, 7–11.
- Aleksandrov, K., Valcheva, E.*, 2012. Problems of Marine Recreation in Connection with Pollution of Coastal Waters with Oil and Oil products, *BALWOIS 2012 - Ohrid, Republic of Macedonia – 28 May, 2 June, Proceedings paper 549*. ISBN 9989-110-26-3.
- Al-Shamrani, A. A., A. Jamesa, X. Xiao*, 2002. *Colloids Surf.*, A 209, 15–26.
- Boysen, J. E.*, 2007. The freeze-thaw/evaporation (FTE) process for produced water treatment, disposal and beneficial uses. In: 14th Annual International Petroleum Environmental Conference, Houston, TX, 5–9.
- Carvalho, M. S., M. D. Clarisse, E. F. Lucas, C. C. R. Barbosa*, 2002. SPE International Petroleum Exhibition and Conference, Abu Dhabi, UAE.
- Doyle, D. H., A. B. Brown*, 2000. SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Dallas, Texas, USA.
- Fakhrul-Razi, A., A. Pendashteh, L. Ch. Abdullah, D. R. A. Biak, S. S. Madaeni, Z. Z. Abidin*, 2009. *J. Hazardous Mat*, 170, 530–551.
- Frankiewicz, T. C., J. Gerlach*, 2000. Removal of hydrocarbons, mercury and arsenic from oil-field produced water, US Patent No. 6, 117, 333.
- Gallagher, J. R.*, 2001. Anaerobic Biological Treatment Of Produced Water. (FC--26-98FT40320-23) United States.
- Hamia, M. L., M. A. Al-Hashimi, M. M. Al-Doori*, 2007. *Desalination* 216, 116–122.
- Hommel, R. K.*, 1990. Biodegradation 1, 107–119.
- MARPOL – 1973/1978. Международна конвенция за предотвратяване на замърсяванията от кораби.
- Shokrollahzadeh, S., F. Golmohammad, N. Naseri, H. Shokouhi, M. Arman-mehr.*, 2012. *Procedia Eng.* 42, 942–947.
- Valcheva, E., Aleksandrov, K.*, 2012. Status of Water in Varna Municipality and affect Marine Recreation", *BALWOIS 2012 – Ohrid, Republic of Macedonia - 28 May, 2 June, Proceedings paper 541*. ISBN 9989-110-26-3.
- Wang, T.*, 2007. *Oil-Gasfield Surf. Eng.* 26, 26–27.
- Wenhu, Zh., W. Dejin, F. Ruoyu, L. Feng*, 2013. *Arabian J.*
- Yu, L., M. Han, F. He.*, 2013. *Arabian Journal of Chemistry*.