

Давыдова С.Л., Тагасов В.И.

Нефть и нефтепродукты в окружающей среде: Учеб. пособие. - М.: Изд-во РУДН, 2004. - 163 с: ил.

В пособии рассматриваются актуальные проблемы взаимоотношения важнейшего ресурса РФ - нефти и нефтепродуктов - с окружающей природной средой (как в России, так и за рубежом). Освещаются возможные пути попадания и превращения нефти и продуктов ее переработки в воде, воздухе, в почвах, затронуты «старые проблемы» в новом веке. Особое внимание уделяется микроэлементам нефтей разного состава и возможности их применения в промышленности. Важное значение придается наболевшим вопросам экотоксикологии разных составляющих нефти. Дана сводная (по литературным данным) перспектива добычи и переработки «черного золота» на период полувека, а также возможная замена нефти, газа и других ископаемых ресурсов новыми видами источников энергии.

Для студентов и аспирантов экологических и химико-технологических факультетов вузов, преподавателей и научных работников, специализирующихся в области рационального природопользования и невозобновляемых источников энергии.

Введение

Земля не принадлежит нам, это мы принадлежим Земле, не мы плетем паутину жизни, мы просто нити в ней. Что бы мы ни делали с этой паутиной, мы делаем это с собой.

Д. Лидер

Свою нашумевшую в 80-е гг. прошлого столетия книгу Г. Хёфлинг, известный немецкий эколог, назвал «Тревога в 2000 году», уделив в ней большое внимание нефти, попадающей в атмосферу, гидросферу и литосферу нашей планеты. Но вот прошел указанный год, и все тревоги, упомянутые профессором Хёфлингом, налицо. Бурный технический прогресс XX столетия привел к получению и использованию целого ряда материалов, которые плохо поддаются природному разложению. Они попадают в окружающую среду при их добыче или изготовлении, при транспортировке и, наконец, накапливаясь в опасных концентрациях, оказывают вредные воздействия на природную среду. К этой категории относятся нефть и нефтепродукты.

Нефть в основном состоит из алифатических углеводородов, в некоторых случаях (в зависимости от ее происхождения) в ней могут содержаться алициклические и ароматические углеводороды. В небольших количествах в состав нефтей входят также кислородсодержащие соединения, как, например, альдегиды, кетоны и карбоновые кислоты, серо- и азотсодержащие. Нефть попадает в природную среду различными путями, например, при бурении скважин на нефтяных месторождениях, авариях танкеров или течи в нефтепроводах, транспортировке и переработке сырой нефти, а также при очистке отстойников, танкеров и автоцистерн от остатков сырой нефти и нефтепродуктов. Особенно сильные загрязнения в результате утечки нефти происходят при бурении морских скважин и авариях танкеров.

Известную с древности как горючее, нефть впоследствии стали называть «черным золотом». В наши дни о её ценности легко судить по той борьбе, которая ведется за нефтяное богатство. Современных запасов нефти (при нынешней интенсивности использования) едва ли хватит на срок до полувека. И уже сегодня перед человечеством встает важный вопрос: отказаться от «нефтяного комфорта» или научиться использовать нефть без вреда окружающей среде и человеку?

В топливно-энергетическом комплексе добыча нефти в России в 90-е гг. снижалась, но не произошло и значительного углубления переработки нефти: в среднем переработка не превышает 70-72 % (против 85-90 % в ведущих странах). Объем утилизации попутного газа составляет не более 80 %, и ежегодно в факелах сжигается около 7-8 млн. м³ газа. Предприятия отрасли выбрасывают в атмосферу загрязняющих веществ до 10 % валового выброса в целом по России, из которого 50 % приходится на углеводороды, 33 % - на оксиды углерода и 2 % - на твердые вещества. Количество стока загрязненных вод (на тонну добычи нефти) в поверхностные водоемы за год

составляет порядка 25 тыс. м³. Дополнительный ущерб окружающей среде наносят аварии на буровых установках и платформах, а также на магистральных газо- и нефтепроводах. Последние являются наиболее типичными причинами загрязнения нефтью поверхностных вод и земельных угодий (подробнее см. гл. IX).

Крупнейшие предприятия нефтедобывающей промышленности России сосредоточены в Западно-Сибирском и Волго-Уральском регионах, дальнейшее развитие будет осуществляться, по-видимому, за счет Архангельской и Тюменской областей, а также Республики Коми. Некоторое снижение выбросов вредных веществ в атмосферу от предприятий отрасли, наблюдавшееся до 1996 г., прекратилось в связи с увеличением добычи нефти. Поставщиками самых больших объемов выбросов являются «Юганскнефтегаз», «Варьеганефтегаз», «Сургутнефтегаз», Лукойл-Уралнефтегаз», «Томскнефть», «Васюганнефть», «Лугинецкнефть» (Томск). Наблюдается (с 1995 г.) уменьшение загрязнения водных объектов на предприятиях нефтяных компаний «Онако» и «Славнефть», а на «Сургутнефтегазе» и вовсе прекращен сброс загрязненных сточных вод в поверхностные водоемы. Сточные воды закачивают в продуктивные горизонты для поддержания пластового давления, и за счет этого происходит и экономия свежей воды (оборотное водоснабжение), и локальное улучшение экообстановки.

Но технологические потери нефти и газа по-прежнему составляют в среднем 2 %, а безвозвратные - 1 %, что превышает нормативы. Особенно неудовлетворительно использование отходов: серьезную проблему составляют кислые гудроны, которых ежегодно образуется сотни тысяч тонн. Хотя в настоящее время часть нефтесодержащих отходов перерабатывается и утилизируется, но большое количество отходов за предыдущие годы еще находится в шламонакопителях.

Дополнительными источниками утечки нефти являются приблизительно 20 тыс. км магистральных нефтетрубопроводов, подключенных к 300 потребителям, и сеть автозаправочных станций. Велик и разлив бензина на почву передвижных бензозаправочных (в цистернах) станций. Кроме того, предприятия нефтяного комплекса загрязняют подземные воды металлами, метанолом, фенолом - до тысяч ПДК на площадях в десятки квадратных километров, что делает невозможным локальное использование водоносных горизонтов для питьевого водоснабжения без предварительной очистки. Считается, что загрязнение нефтью может разрушать морские рекреационные ресурсы и приводить к изменению климата. Например, резкое повышение температуры воздуха (до 40 °С) в 1998 г. в Европе, вызвавшее обмеление рек и гибель сельскохозяйственных культур, явилось следствием нарушения взаимодействия атмосферы и загрязненных морей.

Усилия многих национальных и международных организаций сегодня направлены на повышение экологической безопасности танкерного флота (см. приложение). Несмотря на то, что существуют разнообразные

механические, химические и биологические средства очистки морей от нефти, предотвращение экологического ущерба - вот ключевой элемент охраны окружающей среды и оно, конечно, предпочтительнее дорогостоящей «компенсации за загрязнение». Механическими средствами удается собрать 80 % разлитой нефти в защищенных прибрежных районах и только при благоприятных погодных условиях, а химические средства (диспергаторы) токсичны, даже более губительны для морской биоты, чем сама нефть. Для морских и наземных экосистем многое зависит от того, как быстро специализированные средства доставят технику для борьбы с разливом (боны и др.) к месту аварии. Нередки случаи, когда направляющиеся к нефтяному пятну суда вообще не обнаруживают его в море, например, в 1986 г. у Одессы, когда нефть оказалась уже на городских пляжах. Очищать же берег в 10 раз дороже, чем воду.

Да и процесс распространения нефти по морю достаточно сложен, это и собственно растекание по поверхности, и перенос нефти течением и ветром. Приходится учитывать «забивание» нефти в воду, ее растворение, образование эмульсий, изменение свойств самой нефти и ее фракционного состава. Масштабы образования нефтяных пятен, как на море, так и на суше самые разные - от сотен метров до сотен километров, причем растекается нефть сначала очень быстро, затем все медленнее. Чтобы спасти морские экосистемы, необходимо техническое перевооружение современных производств, функционирующих в море и на берегу, совершенствование экономических механизмов, регулирующих их деятельность.

Устойчивое экономическое развитие мирового сообщества невозможно без решения экологических проблем, и если политические или экономические интересы вступают в конфликт с экологическими, то сохранение целостности экосистем должно превалировать.

Удивительно быстро, всего за столетие, человек растратил бесценное сырье, создававшееся сотни миллионов лет. Если в ближайшее время откроются новые месторождения, тогда (при сохраняющемся росте потребления) истощение запасов нефти отложится не более чем на 20 лет. Около половины добываемой в мире нефти потребляется для получения бензина, дизельного и ракетного топлива. Ценнейшее сырье тратится на нужды автопарка, а ведь из нефти можно получать продукты значительно более ценные, чем бензин.

Во многих странах автомобильные фирмы платят огромные штрафы; особенно жесткие требования предъявляются именно к бензину - он не должен содержать канцерогенные вещества (бензол и конденсированные ароматические углеводороды). Бензин с ароматическими углеводородами получают при каталитическом риформинге нефти, без них бензин имеет низкое октановое число и непригоден для автомобильных двигателей. Замена каталитического риформинга (алкилированием, изомеризацией, синтезом оксигенатов), как и перестройка всей нефтеперерабатывающей промышленности, весьма дорога (в США, по некоторым оценкам, она обошлась в 300 млрд. долл.). Даже высокоразвитые страны (например,

Япония) пока не решаются делать этого. Чтобы уменьшить затраты, нефтедобывающие компании (как правило, объединенные с перерабатывающими) должны способствовать снижению себестоимости добычи нефти и повышению полноты ее извлечения из скважин. Проще всего достичь этого при добыче легкой ближневосточной нефти (поэтому именно ее добыча так стремительно возросла). США потребляют не столько собственную нефть, сколько нефть Ближнего Востока (потреблялась до войны с Ираком в 2003 г.), Мексики, Венесуэлы; однако и у американцев в недалеком будущем возникнут проблемы в связи с исчерпанием ресурсов нефти.

В России с нефтью тоже не вполне благополучная ситуация. В 1988 г. в СССР добывалось более 6 млн. т, ныне - вдвое меньше, и добыча будет сокращаться (из-за низкой степени извлечения, изношенного оборудования, истощения старых месторождений). Есть надежда на новые запасы - в Красноярском крае, Иркутской и Томской областях, но предположительно они не очень велики, и «вторая Тюмень» вряд ли состоится. На гигантском Самотлорском месторождении (на котором в 1990 г. добыто около 150 млн. т) в 1997 г. получено в десятки раз меньше. Сильно преувеличены и перспективы месторождений на Каспии. Однако, несмотря на сокращение добычи нефти в России, экспорт ее вырос, особенно после августа 1998 г., когда экспортная цена стала ниже мировой.

Во всех странах сейчас пытаются заменить нефть природным газом, используя его в качестве топлива и сырья для получения синтетических материалов. На химическую переработку (в том числе на другое топливо, способное заменить бензин) расходуется около 2,5 % добываемого газа, остальное идет на отопление и производство электроэнергии. Сегодня всего несколько заводов в мире производят жидкое топливо из природного газа - в Малайзии, Новой Зеландии, Южной Африке. Природный газ применяют и непосредственно на транспорте, однако баллоны газообразного метана на автомобилях громоздки, а сжижать его (точка сжижения 161,5°C) дорого. К тому же придется переделывать бензоколонки в газозаправочные станции с компрессорами, т. е. по существу в небольшие заводы.

Газа на планете значительно больше, чем нефти, особенно в России. Но и его, при продолжающемся росте потребления, едва ли хватит до середины XXI в. Запасы газа оцениваются примерно в 350 трлн. м³ (в том числе разведано около 150 трлн. м³). При прогнозируемом (на 2010 г.) мировом потреблении 3,5 трлн. м³ в год разведанные запасы газа иссякнут через 40 лет, то есть почти одновременно с нефтью. В России, богатой природным газом, свыше 70 % добываемого газа приходится на богатейшие месторождения - Уренгойское, Ямбургское, на Ямале. Есть еще богатый источник природного газа - газогидраты (соединения метана с водой). Они залегают под океанами и в толще вечной мерзлоты, а при обычных давлении и температуре быстро разлагаются, выделяя CH₄. Природного газа в виде газогидратов, видимо, значительно больше, чем в свободном состоянии, однако технологии его добычи со дна океана или из слоя вечной мерзлоты

(без серьезного ущерба для окружающей среды) пока не разработаны.

Каменного угля на Земле гораздо больше, чем нефти и газа, и его запасов может хватить на сотни лет. Однако каменный уголь - экологически грязное топливо, в нем много золы и серы, тяжелых металлов. В Китае, например, где основным видом топлива именно каменный уголь, из-за высокого содержания в нем серы зимой трудно дышать. Из каменного угля можно вырабатывать жидкое топливо для транспорта (так делали в Германии во время Второй мировой войны), но оно обходится очень дорого (450 долл./т) и сейчас его не выпускают. В России заводы по производству жидкого топлива из угля (в Ангарске, Салавате, Новочеркасске) закрыты из-за нерентабельности. Теплотворная способность угля ниже, чем нефти и газа, и его добыча значительно дороже. Во многих странах, в том числе и в России, угольные шахты закрываются, а в большинстве стран легкодобываемый уголь уже исчерпан.

Мировая общественность давно призывает использовать возобновляемые источники энергии - солнечную энергию, энергию воды, ветра и т. п., однако много энергии пока не получено. Академик П.Л. Капица) неоднократно подчеркивал, что солнечная энергия - рассеянная: отдача 1 м² освещенной Солнцем поверхности в средних широтах составляет не более 100 Вт. Академик В.А. Легасов на вопрос, целесообразно ли покрыть пустыню Каракумы, где много солнечных дней, самыми дешевыми преобразователями солнечной энергии алюминиевыми нагревателями, показал, что затрата энергии и загрязнение окружающей среды при производстве необходимого для этого алюминия будет во много раз больше «выигрыша» от их использования. В США, в теплой Калифорнии для обогрева домов используются солнечные батареи, помещаемые на крышах домов, но и там такой установки хватает на небольшой дом. Конечно, в некоторых условиях (например, в космических аппаратах) солнечная энергия незаменима. Но вряд ли она в обозримом будущем даст более 1 % в суммарном мировом производстве энергии.

По оценкам специалистов, солнечной энергии хватило бы на всех, но при населении мира в 200 млн. человек! Энергия рек использована практически полностью. Серьезный расчет на энергию ветра вряд ли оправдан, перспективнее делать ставку на энергию морских течений. Единственный реальный сегодня и не имеющий практически ограничений в обозримом будущем источник энергии - атомная энергетика. Запасы урана достаточно велики, и атомной энергии хватит еще надолго, даже с учетом роста энергопотребления в XXI в. Во Франции уже сегодня приблизительно 80 % электроэнергии производится на атомных станциях, в Японии - около 30 %. Атомная энергетика оказывается вне конкуренции с экологической точки зрения, но только при правильном использовании и очень серьезном отношении к ее эксплуатации.

Россия занимает второе (после США) место в мире по объемам перерабатываемой нефти, с нефтяной отраслью так или иначе связаны у нас добытчики и переработчики, инженеры, техники, экологи. В настоящее

время любая отрасль переходит на новые модели управления, а в отрасли происходит смена поколений. Старшее поколение уносит прежний стиль работы, ценные знания и опыт. Приходят молодые сотрудники, получившие экологическое, финансовое, юридическое, управленческое образование, но имеющие пробелы в специальных знаниях по данной отрасли, что мешает им в полной мере реализовать свой потенциал. На современном промышленном нефтезаводе по всей технологической цепочке каждый новый процесс должен являться итогом совместных усилий ученых, инженеров и технологов - для постепенного преодоления технических сложностей и решения экономических проблем. Тесный контакт двух поколений должен обеспечить отраслям нефтедобычи и нефтепереработки успешное их развитие при сохранении удовлетворительного качества окружающей среды.

Глава 1

О составе сырой нефти

Тень от гигантской горы
Встала на нашем пути...

Н. Гумилев

Первоначально исследованием элементного состава нефтей занимались геохимики - с целью доказательства теорий происхождения нефти и закономерностей миграции нефтяных месторождений, затем - химики-органики и нефтехимики. Были накоплены обширные данные о количественном и качественном распределении элементов и соединений в нефтях (речь о них пойдет ниже). Хотя в нефтях установлено более 450 индивидуальных соединений, основными компонентами, составляющими 90-95 % объема нефтей, являются углеводороды. Число углеродных атомов в углеводородах нефти колеблется от C_1 - C_4 (газы) до C_{60} (твердые вещества). В состав нефти входят перечисленные ниже углеводороды.

Алканы (парафины) с общей формулой C_nH_{2n+2} имеют прямую (n-алканы) и разветвленную (изоалканы) цепь. Растворимость в воде n-алканов C_{12} - C_{36} очень мала - до 0,0018 мг/л; n-алканы с числом атомов выше 12 находятся в воде при температуре 20-25 °C не как отдельные молекулы, а в виде агрегатов из нескольких молекул. Низшие нефтяные углеводороды до бутана ($n = 4$) - газы, входят в состав природного газа и растворены в нефти. Углеводороды с $n = 5-17$ - жидкости с характерным запахом. Высшие углеводороды ($n > 17$) - твердые вещества. Обычное содержание алканов в нефти составляет 15-55 %.

Циклоалканы - нафтеновые углеводороды (нафтены) с общей формулой C_nH_{2n} , насыщенные циклические углеводороды ряда циклопентана и циклогексана, а также более сложные полициклические соединения (до 5 циклов в молекуле). Атомы водорода могут быть заменены алкильными группами CH_3 , C_2H_5 и т. д. Нафтены входят в состав всех типов нефтей во всех нефтяных фракциях; в бензиновых и керосиновых фракциях обнаружено более 80 индивидуальных нафтенных C_5 - C_{12} . В наибольших количествах присутствуют метилциклогексан, циклогексан, метилциклопентан, по массе их приходится 30-50 %.

Ароматические углеводороды - непредельные циклические соединения ряда бензола. Общая формула C_nH_{2n-m} , где $n > 6$, m - четное число, атомы водорода в них могут быть замещены на алкильные группы. Количество атомов углерода в ароматических соединениях сырых нефтей составляет до 13. Ароматические соединения обладают повышенной устойчивостью структуры и более инертны к химическому окислению, чем алканы; их содержание в сырой нефти 5-55 %.

Асфальтены и смолы - гетероциклические и алифатические углеводороды из 5-8 циклов. В этих соединениях крупные фрагменты

молекул связаны между собой мостиками (метиленовыми) и гетероатомами S, O, N. возможно присутствие функциональных групп (карбонильной, карбоксильной, меркаптогруппы). Асфальтены и смолы склонны к ассоциации, содержание их в сырых нефтях составляет до 15 %.

Олефины - ненасыщенные нециклические соединения с общей формулой C_nH_{2n} . При нормальных условиях углеводороды C_3 и C_4 - газы, C_5 - C_{18} - жидкости, высшие олефины - твердые вещества. Эти соединения почти не присутствуют в сырой нефти, но являются основным продуктом ее крекинга, в воде они практически нерастворимы. Но и газообразные и жидкие углеводороды (с числом атомов в молекуле до C_9) хорошо растворяются в воде при невысокой температуре, растворимость жидких углеводородов любой группы падает с увеличением их молекулярной массы. Так, растворимость нефтяных углеводородов с неразветвленной цепью снижается примерно на порядок на каждые два атома C (для углеводородов от C_6 до C_{16}). С повышением температуры растворимость углеводородов в воде возрастает, с увеличением давления и солености воды - снижается. Компоненты нефти растворяются в воде пропорционально индивидуальной растворимости в ней и их содержанию в нефти.

Установлено неблагоприятное влияние наличия металлов в нефтях на процессы нефтепереработки и эксплуатационные свойства нефтепродуктов. Извлечение некоторых элементов, в частности ванадия, из нефти стало даже промышленно важным, поскольку содержание ванадия в образцах битумов из природных высоковязких нефтей достигает 50 г/т. В нефтях разного происхождения может присутствовать до 60 элементов, из которых около половины относится к металлам. Среди отдельных металлов, содержание которых в нефтях превышает доли процентов, доминируют: V – 10^{-3} - 10^{-2} %; Ni – 10^{-3} - 10^{-2} %; Fe – 10^{-4} - 10^{-3} %; Zn – 10^{-5} - 10^{-3} %; Hg - около 10^{-5} %; Na, K, Ca, Mg – 10^{-3} - 10^{-4} %. Суммарное содержание в нефтях металлов в среднем колеблется от 0,01 до 0,04 % (масс). Основная масса металлсодержащих соединений сосредоточена в смолах и асфальтенах, а углеводородные фракции содержат их в следах. Поскольку смол в нефтях и остаточных фракциях значительно больше, чем асфальтенов, то основная масса металлов все же сосредоточена в смолах. При термолитическом воздействии на нефть, например, в процессе перегонки, происходят изменения структурных характеристик смол, а также их элементного состава. Металлсодержащие соединения нефти и нефтяных систем по своей химической природе - это соли металлов, элементоорганические соединения, полилигандные комплексы или П-комплексы с ароматическими или гетероорганическими соединениями. В виде солей с органическими кислотами, фенолами, тиолами в нефти, по-видимому, находится преобладающая часть щелочных и щелочно-земельных металлов, что приводит к их легкому гидролизу и удалению из нефти в процессе водной промывки. Присутствие в нефти металлоорганических соединений со связью углерод-металл не доказано, хотя вероятность этого достаточно высока. Наиболее распространенный тип металлсодержащих соединений нефти относится к комплексам с

гетероциклами. Такие комплексы образуются при координации атомов металлов Fe, Co, V, Ni; Cr, Zn и других с атомами N, S, O лигандов, а прочность комплексов определяется природой и гетероатомом, и металла. Соли двухвалентной ртути предпочтительнее образуют комплекс с насыщенными сульфидами, а одновалентной ртути - арилсульфидами. Титан селективно взаимодействует с основными азотистыми лигандами.

Типичными примерами нативных нефтяных комплексов являются порфирины с ванадием в качестве координационного центра (в форме ванадила $V=0$). Ванадилпорфирины нефти в основном гомологи двух рядов: алкилзамещенных порфиринов (с различным суммарным числом атомов углерода в боковых заместителях порфиринового цикла) и порфиринов с дополнительным циклопентеновым кольцом. Металлопорфириновые комплексы присутствуют в природных битумах в количестве до 1 мг/100 г, а в высоковязких нефтях - до 20 мг/100 г нефти; установлено, что 40 % ванадилпорфиринов сосредоточено в дисперсных частицах, а оставшаяся их часть (и никель-порфирины тоже) содержится в дисперсной среде. Кстати, оба вида металлопорфиринов в составе асфальтенов вносят значительный вклад в поверхностную активность нефтей, что небезразлично при добыче и переработке нефти, равно как и для распространения в окружающей среде (см. гл. VI).

Как упоминалось ранее, нефть - не индивидуальное химическое соединение, а смесь нескольких тысяч разных соединений - от простых, например CH_4 (метан), до очень сложных, например порфирины ($C_{90}H_{23}N_4$). Природная нефть дает следующие фракции:

Углеводородные фракции	Температура кипения, °C
Углеводородные газы (бутан и более лёгкие)	ниже 30
Бензин (газолин)	30-105
Нафта, тяжёлый бензин, бензинолигроиновая фракция	105-160
Керосин	160-230
Газойль	230-430
Остаток (мазут)	выше 430

Нефти сильно различаются по своему составу: в легких обычно больше бензина, нафты и керосина, а в тяжелых - газойля и мазута, и чем выше граница кипения фракции, тем она тяжелее (подробнее о металлической компоненте см. гл. VI).

Один из параметров, по которому могут различаться сырые нефти, - содержание серы. Природа наделила нефть таким свойством, как переменное количество серы - в зависимости от типа нефти. Сера представлена не в виде элементной серы, а как ее органические соединения. По принятой в настоящее время классификации малосернистые нефти содержат не более 0,5 масс. % серы, а сернистые - не менее 2,5 масс. %, есть нефти и с

промежуточным содержанием серы. Передвижные (на вертолетах) химические лаборатории позволяют во время облета промыслов, предприятий и больших городов наблюдать за степенью серного загрязнения с воздуха и тем самым препятствовать выпадению кислых дождей, подкислению почвенного слоя и гибели растений в данном регионе. Эти меры продиктованы необходимостью защиты от вредного воздействия нефти и продуктов ее превращения на окружающую среду. Вернемся к характеристике фракций нефти с позиций их химических, физических и токсических свойств.

Алканы легкой фракции C_5-C_{11} , находясь в почвах, водной и воздушной сферах, оказывают наркотическое и токсическое влияние на живые организмы. Особенно быстро действуют нормальные алканы с короткой углеродной цепью (из легких фракций нефти). Эти углеводороды лучше растворимы в воде, легко проникают в клетки организмов и дезорганизуют их цитоплазменные мембраны.

Алканы, содержащие в цепочке менее 9 атомов углерода, большинство микроорганизмов не ассимилируют. Отмечено их сильное токсическое действие на микробные сообщества и почвенных животных. Легкая фракция мигрирует по почвенному профилю и водоносному горизонту, расширяя ореол первоначального загрязнения. На поверхности эта фракция подвергается процессам разложения, наиболее быстро перерабатывается микроорганизмами и исчезает.

С наличием легкой фракции коррелируют другие характеристики нефти: углеводородный состав, количество смол и асфальтенов. С уменьшением количества легкой фракции токсичность снижается, но возрастает относительное содержание ароматических соединений и их токсичность. Отмечено, что значительная часть легкой фракции нефти либо разлагается и улетучивается с поверхности почвы, либо смывается водными потоками. Путем испарения из почвы удаляется до 40 % легкой фракции (в большей степени это касается легких и средних нефтей). Частично нефть на земной поверхности подвергается также фотохимическому разложению. В нефтях, богатых легкой фракцией, существенную роль играют и более высокомолекулярные углеводороды ($C_{12}-C_{27}$), состоящие из нормальных алканов и изоалканов в соотношении 3:1. Для них характерны изопреновые структуры, общее их содержание в нефти 0,2-3,0 %. Углеводороды фракции, кипящей при температуре выше $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, практически нерастворимы в воде, и их токсичность выражена гораздо слабее, чем у более низкомолекулярных. Содержание твердых углеводородов (парафина) в нефти - важная характеристика при изучении нефтяных разливов на почвах. Твердый парафин нетоксичен для живых организмов, но вследствие высоких температур застывания ($+18\text{ }^{\circ}\text{C}$) и растворимости в нефти (в условиях земной поверхности) он переходит в твердое состояние, лишая нефть подвижности.

Нафтеновые углеводороды (циклоалканы) - это кольца из звеньев CH_2 с насыщенными связями, где вместо одного атома водорода может быть присоединена цепочка алкана разной длины. Общее содержание нафтеновых

углеводородов в нефти изменяется от 35 до 60 %, кольца нафтеновых молекул могут быть как 5-, так и 6-членными (последних не более 10 % всех нафтеновых углеводородов).

На долю молекул с одним-двумя кольцами приходится до 60 % всех нафтенов, о токсичности нафтенов сведений почти не имеется. Биодегградация полярных циклоалканов идет гораздо легче, окисление происходит главным образом по месту присоединения боковой цепи или по месту соединения циклов. Основные продукты окисления нафтеновых углеводородов - это кислоты. В/ходе процесса уплотнения кислых продуктов могут образовываться продукты окислительной конденсации (вторичные смолы и незначительное количество асфальтенов).

Ароматические углеводороды нефти составляют от 5 до 55 %. Это наиболее токсичные компоненты нефти, и при концентрации всего 1 % в воде они убивают водные низшие растения. Нефть, содержащая 38 % ароматических углеводородов, значительно угнетает рост и высших растений, а с увеличением ароматичности нефтей возрастает их гербицидная активность. Содержание всех групп полициклических ароматических углеводородов при постепенной трансформации нефти в почве постепенно снижается.

Смолы и асфальтены относятся к высокомолекулярным неуглеводородным компонентам нефти, они играют исключительно важную роль, определяя во многом ее физические свойства и химическую активность. Структурный каркас смол и асфальтенов составляют высокомолекулярные полициклические ароматические структуры, состоящие из десятков колец, соединенных между собой гетероатомами S, O, N. Смолы - вязкие, мазеподобные вещества асфальтены - твердые вещества, нерастворимые в низкомолекулярных углеводородах; молекулярная масса смол - до 200, асфальтенов - до 2000. По содержанию смол и асфальтенов нефти подразделяются на малосмолистые (до 10 % смол и асфальтенов), смолистые (10-20 %), высокосмолистые (до 40 %). Доля асфальтенов в малосмолистой нефти составляет до 10 %, в смолистой нефти - 15-25 %, в высокосмолистой - до 40 %. Смолы и асфальтены содержат основную часть микроэлементов нефти, в том числе почти все металлы, с общим содержанием микроэлементов в десятые доли процента (см. гл. VI).

Существует связь между степенью ароматичности и конденсированности полициклических углеводородов, смол и асфальтенов нефти и продуктов ее переработки с канцерогенностью. Но эта канцерогенность появляется только в высокотемпературных продуктах пиролиза, коксования, крекинга. На воздухе смолистая нефть быстро густеет, теряет подвижность. Если нефть просачивается сверху, ее смолисто-асфальтеновые компоненты сорбируются в основном в верхнем (гумусовом) горизонте, прочно цементируя пространство почвы. Смолисто-асфальтеновые компоненты гидрофобны. Обволакивая корни растений, они резко ухудшают поступление к ним влаги, в результате растения гибнут и долго (годы) не восстанавливаются на этой территории.

Подчеркнем, что в более широком смысле понятие «нефтепродукты» относят обычно к нефтепродуктам в двух значениях - техническом и аналитическом. В техническом значении - это товарные сырые нефти, прошедшие первичную подготовку на промысле, и продукты переработки нефти, используемые в различных видах: авиационные и автомобильные бензины, реактивные, тракторные, осветительные керосины, дизельные и котельные топлива, мазуты, растворители, смазочные масла, гудроны, нефтяные битумы, а также парафин, нефтяной кокс, присадки, нефтяные кислоты др. В аналитическом понимании к нефтепродуктам относят неполярные и малополярные соединения, растворимые в гексане. Под аналитическое определение попадают практически все топлива, растворители и смазочные масла, кроме тяжелых смол и асфальтенов нефтей и битумов, а также веществ, образующихся из нефтепродуктов при длительном нахождении их в грунтах или водах (в результате микробиологического и физико-химического разложения).

Основные товарные виды жидких нефтепродуктов - углеводородные фракции, получаемые из нефти в процессе перегонки и вторичной переработки: бензины (C_4-C_{12} , т. кип. 40-200 °С), керосины ($C_{12}-C_{16}$; 200-300 °С), дизельные топлива ($C_{16}-C_{20}$; 300-400 °С), котельные топлива, масла различного назначения, мазуты. Основные компоненты этих нефтепродуктов - углеводороды. Наряду с углеводородами в нефтепродуктах, как и в нефтях, содержатся соединения с атомами Н, N и О. Помимо этого постоянными компонентами товарных нефтепродуктов являются различные добавки, улучшающие их эксплуатационные свойства (антидетонаторы, антиокислители, ингибиторы коррозии и др.), обычно вводимые в долях процента.

На техногенные потери нефтей и нефтепродуктов в водных средах (поверхностные и подземные воды), в геологической (земная поверхность, почвы и грунты, зоны аэрации, горизонты подземных вод) и воздушной средах (пространство пор и трещин, приземный слой) влияют физико-химические свойства теряемых нефтепродуктов - прежде всего плотность, вязкость, температура кипения, водорастворимость и сорбируемость породами. Первые три (из перечисленных выше) определяются их конкретным составом, а точка кипения является прямой функцией молекулярной массы и характеризует способность к улетучиванию (испарению). Отдельные нефтепродукты (например, бензины), содержащие значительные количества углеводородов с низкой точкой кипения, сравнительно легко испаряются, к примеру, с поверхности загрязненных нефтепродуктами грунтовых вод.

Испаряемость нефтепродуктов - их способность переходить из жидкой фазы (масляной фракции) в паровую; скорость испарения зависит от состава, площади испарения, типа емкости, в которой они находятся, скорости движения воздуха, давления насыщенных паров нефти или нефтепродукта. Давление насыщенных паров наиболее распространенных нефтепродуктов составляет у автобензинов - до 700, у авиабензинов - до 360, керосина

тракторного - до 10 мм рт. ст.

Тепловое расширение и теплоемкость характеризуют свойства нефтепродуктов, подвергающихся нагреванию. Плотность определяется массой, содержащейся в единице объема, величина плотности зависит от молекулярного строения. Большинство нефтепродуктов имеют плотность меньше единицы (то есть плотности воды), исключение составляют тяжелые мазуты и некоторые смазочные масла.

Вязкость - свойство оказывать сопротивление перемещению под влиянием действующих сил, зависит от молекулярной массы и строения (т. е. от фракционного и группового состава), и чем тяжелее фракционный состав, чем больше асфальтосмолистых веществ, тем выше вязкость. В целом вязкость нефтей и нефтепродуктов больше вязкости воды, принимаемой равной 1; это котельное топливо, тяжелые нефти, вязкость же бензинов меньше вязкости воды.

Растворимость в воде связана прежде всего с химическим составом, она уменьшается со снижением содержания в нефтепродуктах ароматических углеводородов и с повышением концентраций парафиновых, то есть растворимость увеличивается в ряду: ароматические углеводороды > циклопарафины > парафины. Величины растворимости для нефти составляют 10-50, бензинов - до 5, керосинов - 2-5, дизельного топлива 8-22 мг/л. Наибольшей растворимостью отличаются такие соединения, как бензол (1800), толуол (600), ксилол (200) и этилбензол (150 мг/л). Для ряда летучих нефтепродуктов одним из характерных является свойство образовывать с воздухом взрывоопасную смесь. Наибольшее и наименьшее содержание паров нефтепродуктов в смеси с воздухом, при котором возможен взрыв при внесении в эту смесь высокотемпературного источника, называют соответственно верхним и нижним пределами взрываемости.

При оценке взрываемости большое значение имеет температура вспышки нефтепродукта, при которой пары образуют с воздухом смесь, вспыхивающую при поднесении к ней пламени: со вспышкой при 45 °С нефти относят к взрывоопасным, выше 45 °С - к пожароопасным. Нефти и нефтепродукты обладают высоким электрическим сопротивлением и являются диэлектриками, при их движении по трубопроводам, насосам, арматуре от трения частиц горючего на стенках могут образовываться заряды с разностью потенциалов до 30-40 кВ, которые и служат причиной воспламенения.

Что касается токсичности, то пары нефтепродуктов высокотоксичны, они оказывают отравляющее действие на организм человека (подробно относительно экотоксичности см. гл. VII) , особенно токсичны пары сернистых, а также «этилированных» бензинов. Взаимодействие с грунтами, микроорганизмами, растениями, поверхностными и подземными водами имеет свои особенности в зависимости от типа нефтепродукта. Легкая фракция нефти, куда входят наиболее простые по строению низкомолекулярные метановые (алканы), нафтеновые (циклопарафины) и ароматические углеводороды, является наиболее подвижной и наименее

токсичной ее частью.

При оценке и контроле загрязнения окружающей среды выделяют следующие группы нефтепродуктов:

- по степени токсичности по отношению к живым организмам;
- по скорости разложения в окружающей среде;
- по характеру произведенных изменений в атмосфере, почвах, грунтах, водах и биоценозах.

В целях определения принадлежности к той или иной группе обычно рассматривают содержание в нефтепродуктах (или в собственно нефтях) легких бензиновых и лигроиновых фракций, тяжелого нерастворимого в гексане остатка и ароматических углеводородов (в том числе и полициклических).

Глава 2

Пути попадания нефти в биосферу

И не дадим мы и сигнала 503, ни координат, ни позывные...

Ю. Кукин

Нефть - природный продукт, попадающий в биосферу естественным путем. Сегодня нефть распространяется далеко за пределы промысла (перевозкой в цистернах и танкерах, перекачкой по трубопроводам), затем повсеместно перерабатывается на топливо и на многочисленные нефтепродукты. Отходы использования последних попадают и в воздух, и в почву, и в воду. Мировой океан стал самой большой «сточной канавой» ведь все загрязнения планеты рано или поздно попадают в море. Если эти вещества с трудом разлагаются, а к тому же ядовиты и могут накапливаться в морских организмах, то они неизбежно навредят человеку.

Согласно пессимистическому прогнозу известного французского океанолога Жака Кусто, есть опасение, что к концу XXI в, жизнь в океане вообще исчезнет, если крупные державы с развитыми промышленностью и туризмом не прекратят отравление морей. Особенно большой опасности подвергается Средиземное море, где все сильнее страдают от загрязнения обширные участки французского и итальянского побережий. Запрещено купание на многих пляжах, где загрязненная вода может вызвать тяжелые заболевания. Купание пришлось запретить и на многих участках побережья Северного моря. Неважной рекламой приморских курортов ФРГ служат данные исследований, говорящие о загрязнении моря нефтью. Состояние морей сегодня можно определить как «биологическую мину замедленного действия, часы которой отсчитывают минуты». Море может стать таким же лишенным жизни, как некоторые реки и озера, если ему не поможет самоочищение.

Однако активность процессов самоочищения Северного моря у берегов всех прилегающих к нему стран - ФРГ, Нидерландов, Бельгии, Франции, Англии, Норвегии и Дании - до сего времени значительно переоценивалась. Средняя глубина моря ближе к берегам (на шельфе) составляет 80 м, на Доггер-Банке - даже 20 м, так что в сравнении с Атлантикой (средняя глубина 3500 м) это прямо-таки «чайное блюдце». Реки, впадающие в Северное море, будь то Рейн или Везер, Эльба или Темза, давно уже несут в него не чистую воду, а тонны грязи и отбросов. Даже соленая океаническая вода не способна справиться с этим. Хотя приливы и отливы в Северном море действительно гораздо более сильные, чем, скажем, в Балтийском, они не могут привести к полной смене воды. Не помогают и штормовые волны - водные массы лишь колеблются, но не перемешиваются. Кроме того, Северное море сейчас так усеяно буровыми вышками для добычи нефти и газа, его бороздит такое количество нефтяных танкеров и судов, перевозящих ядовитые вещества, что по химическому загрязнению с ним не может

сравниться ни одно другое море. К тому же с юга море окружено крупными городами с их электростанциями и промышленными районами. Вопреки распространенному мнению, Северное море с каймой ваттов - тянущихся вдоль берега песчаных отмелей, местами достигающих ширины 15 км, - очень нежная, чувствительная экологическая система.

В 90-е гг. Международный совет экспертов по вопросам окружающей среды опубликовал подробный отчет о состоянии Северного моря, с предостережением, что в любой момент «нефтяная чума» может охватить всё море, которое и так из-за множества других загрязнений уже находится под серьезной угрозой. Но даже специалисты не могут дать окончательное и подробное заключение о масштабах, причинах и последствиях загрязнения этого моря. Совет экспертов в своем заявлении основывается в значительной мере на разных оценках и теоретических расчетах. Пока не существует крупномасштабных международных программ по выявлению и измерению загрязнений этого моря, а потому еще не хватает надежных и доказательных цифр и фактов.

К сожалению, действие отдельных химикатов на морскую Фауну и флору в большинстве случаев изучено пока слабо, а об их взаимодействии просто неизвестно. В окружающую среду попадает (из-за деятельности человека) 40 тыс. различных химических веществ, и нельзя сказать, как они реагируют между собой в природе.

Пока не начались катастрофические события и опасные экологические нарушения, мы не ощущаем на себе давления, второе могло бы побудить вовремя принять срочные меры. Но когда признаки загрязнения моря станут явными, то может оказаться уже поздно. Вред, нанесенный к тому времени всей экосистеме Северного моря, может стать необратимым.

Нефтяная опасность велика повсюду, но особенно в районе между Эльбой и Темзой. На этом участке ежегодно провозится около полумиллиарда тонн сырой нефти и нефтепродуктов, на него приходится 50 % случаев всех столкновений судов водоизмещением свыше 500 регистровых тонн. Угрожают морю и тысячи километров трубопроводов, по которым идет нефть, нередки аварии и на буровых платформах. Чтобы знать, какие последствия может вызвать крупная авария танкера в Северном море, специалисты по охране среды подробно изучили случай, когда огромный танкер «Торри Кэньон» разбился на скалистом побережье Корнуолла (1967 г.). Для уничтожения кувейтской нефти, попавшей в море и на берег, применили диспергаторы, разбивающие сплошной слой нефти на мелкие капли. Прошло два года, пока живой мир побережья в тех местах, где нефть выбросило на берег, хоть сколько-нибудь восстановился. А там, где применяли диспергаторы, до восстановления флоры и фауны прошло десятилетие: противоядие оказалось хуже яда...

Еще более впечатляющей оказалась гибель танкера «Престиж» в самом конце 2002 г. Это судно затонуло в 120 км от побережья Испании, излив 77 тыс. т топлива и загубив морскую фауну не только у берегов Галисии, но и прилегающего (с севера) побережья Франции и пограничного (с юга) берега

Португалии. Утонувший танкер продолжает выпускать через десяток разломов корпуса оставшийся мазут, угрожая тяжелой экологической катастрофой на многие годы.

Использование нефти человеком, ее добыча и перевозка в море и на суше - все это смертельная опасность для Мирового океана. Но что с ней происходит в воде, как именно она действует на флору и фауну? Какие усилия предпринимаются правительствами и нефтяными концернами для того, чтобы сократить загрязнения моря нефтью? К 1980 г. в мире было около 4 тыс. танкеров, и они перевезли по морю примерно 1700 млн. т нефти (около 60 % мирового потребления нефти). Приблизительно 450 млн. т сырой нефти (15 % мировой добычи за год) поступало из месторождений, находящихся под морским дном. За год добывалось из моря и перевозилось по нему более 2 млрд. т нефти. По оценкам Национальной академии наук США, из этого количества в море попадало 1,6 млн. т, и эти 1,6 млн. т составляют лишь 26 % нефти, которая в сумме загрязняет за год море. Остальная нефть (примерно 3/4 общего загрязнения) поступает с судов-сухогрузов с льяльными водами, а также остатки горюче-смазочных материалов, случайно или намеренно сбрасываемые в воду), из природных источников, а больше всего - с предприятий, расположенных на побережье или на берегах рек, впадающих в море, а также с нефтепромыслов, из трубопроводов и нефтехранилищ.

При просачивании нефти в почву, несмотря на свою большую вязкость, она проникает в грунтовые воды, перемещается в направлении их движения и может распространяться на большие расстояния. Гидрофобная нефть образует тонкую пленку на поверхности воды, которая становится непригодной для использования уже в количестве 1 л нефти на 100 л воды. На открытых водных поверхностях с течением времени образуется эмульсионный слой (нефть и вода), который частично препятствует газообмену между водой и воздухом, а это приводит к тому, что все живые организмы, находящиеся под этой пленкой, постепенно погибают. При этом в процессе дыхания в клетках накапливается CO_2 , что ведет к ацидозу, т. е. подкислению клеточной жидкости. У морских птиц контакт с нефтью приводит к склеиванию оперения, птицы утрачивают способность держаться на воде и быстро гибнут от переохлаждения. Растворимые в воде окисленные компоненты нефти могут обладать еще и прямым токсическим действием.

Сама нефть, попавшая в природную среду, подвергается микробиологическому распаду с участием различных видов бактерий, но этот распад протекает медленно, пока нефть в течение месяцев находится на поверхности. За это время ее легколетучие компоненты испаряются, а оставшиеся подвергаются медленному окислению. В результате этих процессов на воде малолетучие компоненты объединяются в сгустки, которые с течением времени опускаются на дно, об их дальнейшей судьбе нет достоверной информации.

Самоочищающая способность любых водоемов зависит от целого ряда факторов, в первую очередь физических, физико-химических,

биохимических и биологических. Гидродинамические факторы, не являясь, по существу, первоначальными факторами самоочищения, тем не менее в конечном счете могут способствовать как ускорению, так и торможению самоочищения. Основным фактором самоочищения природных вод от любых загрязняющих их органических соединений выступает прежде всего, жизнедеятельность микроорганизмов-деструкторов, способных переводить их в минеральное состояние.

Главный механизм самоочищения воды от отдельных групп органических веществ, когда биохимические воздействия выражены наиболее ярко, состоит в деградации нефти. Фракционирование и суммарное действие различных факторов после попадания нефти в воду хорошо известны; важное место в процессе разрушения нефтяных пятен принадлежит испарению. Углеводороды с длинными цепочками атомов углерода до C_{15} (температура кипения до $250\text{ }^{\circ}\text{C}$) улетучиваются с водной поверхности в течение 10 суток, углеводороды $C_{15}-C_{25}$ ($250-400\text{ }^{\circ}\text{C}$) удерживаются намного дольше, а тяжелые фракции более C_{25} практически не испаряются. В целом только одно испарение может удалить до 50 % углеводородов сырой нефти, до 10 % тяжелой и до 75 % легкой топливной нефти.

Так, исследования в Каспийском море показали, что некоторая часть нефтяных углеводородов может разлагаться в процессе автокаталитического окисления по свободнорадикальной цепной реакции, завершающейся образованием гидроперекисей, а продукты разложения последних служат инициаторами дальнейшего окисления углеводородов. Автоокисление нефти ингибируется белками, фенолами, серосодержащими соединениями. Напротив, процесс стимулируется металлосодержащими соединениями нефтей и инициируется действием солнечной радиации, и в ясную погоду может окислиться до 2 т/км^2 нефти за сутки.

Хотя точное соотношение всех факторов, способствующих удалению нефти из морской среды, неизвестно, установлено, что именно активность микроорганизмов определяет окончательную судьбу нефти в море; описано 70 родов микроорганизмов и 30 видов грибов, окисляющих углеводороды. В прибрежных районах моря, подверженных хроническому загрязнению нефтью, углеводородоокисляющие бактерии наиболее многочисленны и достигают 10 %, а вдали от источников поступления нефти их только $\sim 0,01\%$ от численности всего микробиоценоза. Микроорганизмы, содержащиеся в морской воде, потребляют сначала n-алканы, что приводит к относительному увеличению содержания в воде разветвленных алканов и ароматических соединений. Затем начинается предпочтительное использование ароматических соединений.

При разрушении нефти в морской среде накапливаются продукты неполного окисления некоторых углеводородов, которые, в свою очередь, являются субстратом для дальнейшего воздействия микрофлоры; это гидроперекиси $ROOH$, спирты ROH , фенолы C_6H_5OH , кетоны $RCOR$, альдегиды $RCHO$, органические кислоты, аминокислоты, пигменты, липиды,

сахара, полисахариды. Понятно, что сложность состава нефтей и нефтепродуктов требует разнообразия микроорганизмов, способных атаковать как компоненты нефти, так и продукты метаболизма. Поэтому сырые нефти и индивидуальные углеводороды более эффективно разрушаются смешанным бактериальным населением, чем отдельными штаммами. В загрязненных же акваториях распространены липолитические, протолитические, фенолоксиляющие, денитрифицирующие и другие бактерии - чем больше число их видов, тем шире возможности катализа окисления различных органических веществ в составе нефти.

Процессы микробного окисления нефтяных углеводородов в море ускоряются и замедляются, конечно, под воздействием различных факторов среды. Ускоренное окисление нефтяных углеводородов будет происходить при хорошем насыщении воды кислородом (для полного окисления 1 л нефти требуется 3300 г O₂), а наиболее благоприятные условия создаются на границе раздела море-воздух. Отмечено и влияние солености воды (с повышением солености на 1 % период полураспада нефти удлиняется до 1 суток) и влияние рН (при повышении рН на единицу период полураспада нефти уменьшается в среднем на 1 сутки). Обобщая результаты многих экспериментальных исследований, можно сказать, что доля окислен нефтяных углеводородов морскими микроорганизмами составляет в среднем 50-60 %. При недостатке связанного азота и содержании кислорода менее 5 мг/л и рН ниже 6,0 активность грибов преобладает над активностью бактерий, что наблюдается в большей степени в прибрежных районах.

Судьбу нефти, попавшей в море, невозможно описать полностью во всех подробностях. Во-первых, углеводородные масла имеют неодинаковый состав и свойства; во-вторых, море на них действуют разные факторы: ветер различной силы и направлений, волны, температура воздуха и воды; важно то, как много нефти попало в воду. Как уже говорилось, когда вблизи берега терпит аварию танкер, гибнут морские птицы и страдает прибрежная флора и фауна, пляжи и скалы покрываются трудно удаляемым слоем вязкой нефти. Если же нефть выбрасывается в открытое море, последствия совершенно иные, так как значительные массы нефти могут исчезнуть, не дойдя до берега. Например, при уже упоминавшейся аварии танкера «Торри Кэньон» из 120 тыс. т сырой нефти 60-70 тыс. т были поглощены морем, а 50-70 тыс. т частично уничтожены (благодаря быстро принятым мерам) и только часть оказалась выброшенной на берега Англии и Франции.

Многочисленные исследования показали, что нефть, попавшая в море, не создает все же ни постоянной, ни долговременной опасности для живущих в воде организмов и не накапливается в них, так что ее попадание в организм человека по пищевой цепи маловероятно. Гораздо опаснее сырой нефти ж изготовленные из нее нефтепродукты - бензин, дизельное топливо и высокие фракции нефти на литорали (приливо-отливной зоне), особенно на песчаном берегу. В этих случаях концентрация нефти долго остается высокой и наносит много вреда, но, к счастью, такое случается сравнительно редко, обычно при катастрофах нефть быстро расходится в воде и м

сбавляется, начинается ее разложение. Интересно, что рыба не погибает от этого загрязнения, по-видимому, она может издали чувствовать воду, загрязненную нефтью, и обходить районы. Несмотря на гибель немалого количества морских птиц, фактов долгосрочного вреда другим организмам, обитающим в море или на берегу, наблюдалось немного. При разливе нефти вблизи берегов надо действовать быстро, от этого зависит успех принятых мер. Главное - это эффективное руководство всеми мероприятиями по борьбе с бедствием, но, конечно, результат связан также с географическими и метеорологическими условиями на месте катастрофы.

Нефтяной груз из потерпевшего аварии танкера стараются перекачать на другие суда, чтобы предотвратить или хотя бы уменьшить загрязнение моря. Если на море штиль или волнение невелико, аварийный танкер окружают бонами из плавающих, надутых воздухом шлангов, которые препятствуют дальнейшему расплыванию нефтяного пятна и позволяют вычерпать или собрать насосами пролившуюся нефть. Существует целый ряд эффективных технических систем для сбора разлившейся нефти, но они могут работать лишь при сравнительно спокойном море.

Различные фирмы и государственные предприятия стран мира разработали системы, которые можно применять и в штормовую погоду. Работе этих механических систем помогают химические средства-диспергаторы. Они усиливают действие ветра и волн на слой нефти, разделяя сплошной слой на мелкие капли, которые вскоре исчезают с поверхности. Кроме того, диспергаторы ускоряют биологическое разложение нефти, так как многочисленные мельчайшие капельки предоставляют бактериям огромную поверхность для заселения и воздействия. Пытаются также сжигать разлившуюся нефть или засыпать ее известью, песком и другими веществами, захватывающими ее и погружающимися вместе с ней на дно, но успех этих методов пока ограничен.

Чтобы сократить загрязнения, необходимы совместные усилия миллионов потребителей жидкого топлива. Соответствующие законы должны принять более 100 государств, примыкающих к морям или крупным рекам, впадающим в море. И первые шаги в этом направлении уже предприняты в разных странах, в том числе в Западной Европе и США. Около 25 % нефти попадает в океан с буровых установок и танкеров, но лишь седьмая часть этого количества - в результате аварий. Для безопасности пустые танки при порожнем рейсе заполняют морской водой в качестве балласта. Раньше эту смешанную с остатками нефти воду просто сливали за борт. Теперь международными соглашениями, достигнутыми в рамках ООН установлены запретные зоны, где не разрешается сброс в море. Указаны также максимально допустимые количества таких вод для тех районов, где их сброс разрешен. Смесь воды с нефтью откачивается в специальный танкер, где нефть отделяется, а вода, ставшая почти чистой, сбрасывается в море, оставшаяся в танке нефть смешивается с новым грузом нефти. Эта система сейчас внедрена на большей части мирового парка танкеров, и благодаря ей Мировой океан ежегодно «освобождается» от 5 млн. т нефти.

Насколько успешна эта система, видно из следующих данных: танкеры, на которых она применяется (они составляют 80 %), сбрасывают в море ежегодно лишь 300 тыс. т нефти, а остальные, где система отсутствует - почти в 3 раза больше (800 тыс. т). Следовательно, в борьбе за чистоту планеты есть еще резервы, и чем скорее они будут использованы, тем лучше. Совершенствуя конструкцию танкеров и цистерн, двигательных установок, управление навигационными приборами, равно как и международное законодательство по нефтедобыче и перевозке, можно добиться значительного уменьшения нефтяного загрязнения на суше и на море.

Глава 3

Преобразование нефтепродуктов в разных сферах

Разве должно быть иначе?
Мы платим за все,
Не нужно и сдачи!

И. Бродский

Разлившись на земной поверхности и водах, нефть оказывается в качественно новых условиях: из анаэробной обстановки (с очень замедленными темпами химических процессов) она попадает в аэробную среду, в которой огромную роль играют биохимические факторы и прежде всего деятельность микроорганизмов. Будучи высокоорганизованной субстанцией, состоящей из множества соединений, нефть деградирует очень медленно. Процессы окисления одних структур ингибируются другими, трансформация отдельных соединений идет по пути образования форм, в дальнейшем плохо окисляемых. Разрушение самих товарных нефтепродуктов осуществляется путем и химического окисления, и биоразложения, а соотношение и скорость этих процессов зависят от условий среды. В частности, вклад процессов химического окисления в разрушение нефтепродуктов различен, например, для поверхностных и подземных слоев почвы.

Ввиду особенностей механизмов биогенного и химического окисления, ряды устойчивости углеводородов разных классов в этих процессах не совпадают. Так, скорость биodeградации углеводородов изменяется в порядке: алканы > ароматические углеводороды > циклопарафины, а скорость химического окисления, например, у алканов меньше, чем у парафинов, тогда как у ароматических углеводородов она больше, чем у циклопарафинов. Нефтяные вещества сорбируются почвами преимущественно в жидкой фазе, и сначала происходит сорбция полярных компонентов нефтяных веществ (нафтеновые кислоты, смолы, асфальтены). Способность углеводородов сорбироваться породами понижается в последовательности: олефины > ароматика > циклопарафины > парафины. Количество сорбированных нефтяных углеводородов в единице объема грунта зависит от общего свободного объема капилляров (гранулометрического состава) и влажности самого грунта.

В природных условиях, среди многочисленных минеральных образований разного происхождения наибольшую роль в адсорбционных процессах выполняют глинистые, слоистые и слоисто-ленточные алюможелезозмагниевые силикаты, цеолиты и кремнеземы. Наибольшая сорбционная способность имеется у монтмориллонита (площадь внешней и внутренней поверхности $S=800 \text{ м}^2/\text{г}$) и гидрослюд ($S=150 \text{ м}^2/\text{г}$), более слабая - у каолинита ($S=90 \text{ м}^2/\text{г}$), песчаных и карбонатных пород.

Естественно, что наличие трещин в грунте значительно понижает

величину их насыщенности углеводородами, так как ширина трещин гораздо больше размеров пор. Именно трещины ответственны за массовое перемещение углеводородов из пор и каналов под действием диффузионных процессов, а диффузия - одна из форм массопереноса вещества, которая продолжается даже после прекращения процесса фильтрации нефти. Рассмотрим источники поступления нефтей и нефтепродуктов в природные сферы на разных этапах.

Добыча нефти. Месторождения нефти известны на всех континентах и на значительных площадях прилегающих к ним акваторий. На Ближнем и Среднем Востоке сосредоточено 66 % запасов нефти, в Северной Америке – 9 %, в Центральной и Южной Европе – 7 %, причем приблизительно 5 % запасов приходится на Россию. Количество разведанных запасов нефти оценивается здесь примерно в 8 млрд. т (оценки в литературе существенно расходятся).

Максимальная добыча нефти с конденсатом в России была достигнута в 1987 г. (более 625 млн. т). С 1988 по 1991 г. годовая добыча нефти в республиках бывшего СССР уменьшилась до 515 млн. т, в 1992 г. составляла уже 445 млн. т. В 1995 г. добыча нефти и конденсата в России была равна 325 млн. т, а в последующие годы она стабилизировалась на уровне приблизительно 300 млн. т в год.

По сегодняшним оценкам, при добыче и переработке нефти от испарения теряется 15 %, на нефтебазах и автозаправочных станциях - до 30 % от общего количества хранимых нефтепродуктов. Для типовой АЗС на 500 заправок в сутки выбросы углеводородов в атмосферу из топливных баков автомобилей могут достигать 3 %. Таким образом, общие потери летучих нефтепродуктов в атмосферу составляют 2-3 % от объема ее добычи, причем 1/4 потерь поступает в моря и океаны, 3/4 расходуется в процессах окисления, а какая-то часть остается в атмосфере и почвенных горизонтах.

Транспортировка и потери нефти и нефтепродуктов. Транспорт и переработка нефти довольно часто сопровождаются значительными потерями, следовательно, воздействием на окружающую среду. Главная опасность для прибрежно-морской зоны связана уже с освоением (разведка, добыча, транспортировка) нефтяного месторождения. В частности, при бурении скважины глубиной до 4 км вырабатывается приблизительно 500 м³ шлама и около 6000 м³ жидких отходов. В мире уже пробурено 65 000 морских скважин, поэтому легко представить степень нарушения литосферы и гидросферы этих зонах.

Самой крупной катастрофой за всю историю был выброс нефти из скважины Исток-1 на мелководье Мексиканского залива в 1979 г. Из этой скважины в воды залива попало 300 тыс. т сырой нефти, что на порядок превысило выброс при аварии танкера «Эксон Вальдерс» и в 30 раз танкер «Мега Борг». В результате операции «Буря в пустыне» 1991 г. в воды Персидского залива и на побережье поступила масса нефти, оцениваемая в несколько сотен тысяч тонн. В ходе Второй мировой войны (в результате потопления и повреждения танкеров) в океаны попало около 4 млн. т нефти.

Загрязнение морей и океанов нефтью в мирное время происходит главным образом за счет слива за борт танкерами и судами нефтесодержащих (балластных и промывочных) вод. Нет оснований предполагать, что этот источник станет меньше, так как объем перевозок морскими нефтеналивными судами ежегодно возрастает, а при перевозках нефти в морях, океанах, портах теряется около 2 млн. т/год, что составляет 40 % всего сброса нефти.

В 80-е гг. в США на трубопроводы и автомобильный транспорт приходилось примерно по 40 % общего объема транспортирования нефтепродуктов, на внутренний водный около 30 % и лишь до 2,5 % нефтепродуктов перевозилось по железной дороге. В среднем в США по трубопроводам перекачивается ежегодно около 450 млн. т/год светлых нефтепродуктов. В Западной Европе эксплуатируется около 200 различных нефтепроводов суммарной протяженностью (на 1993 г.) почти 20 тыс. км, по этим трубопроводам транспортировали 600 млн. м³ нефти и нефтепродуктов. В России весь добываемый природный газ, 98 % нефти и большее количество нефтяных и химических продуктов доставляются потребителям (включая и экспорт) по магистральным трубопроводам: в 1993 г.: в России эксплуатировалось 140 тыс. км магистральных газопроводов и 50 тыс. км магистральных нефтепродуктопроводов. Наиболее уязвимая часть трубопроводов по переброс их через реки, каналы, озера, водохранилища. На территории бывшего СССР магистральные трубопроводы пересекают железные и шоссейные дороги 15 тыс. раз и водные рубежи 2 тыс. раз. Нередко там возникают аварийные ситуации, тем более что почти 40 % протяженности магистральных трубопроводов проработало уже свыше 20 лет! А из 200 тыс. км магистралей пятая часть эксплуатируется даже более 40 лет. Статистика закономерно связывает увеличение аварийных ситуаций на магистральных трубопроводах со временем их эксплуатации. Представление о масштабах аварийных ситуаций в отдельных районах России дает табл. 1 (по данным МЧС РФ, 1993 г.).

Более частыми, хотя и менее значительными, были аварии, связанные с железнодорожным и автомобильным транспортом. Масса вещества, попадающего в этом случае в окружающую среду, лимитируется объемом цистерны от 30-50 т - для железнодорожных и 3,5-5 т - для автомобильных. При перевозке нефти в железнодорожных цистернах потеря нефти может достигать 260 кг из одной цистерны.

Если сравнить масштабы поступлений нефтепродуктов, начиная от процесса добычи и кончая их использованием, в окружающую среду с потерями от катастроф, то для России последних на порядок меньше. Их различие состоит в том, что первые более широко распространены по площади (хотя существуют и локальные долговременные процессы накопления нефтепродуктов). Для катастроф, как правило, характерно локальное поражение.

Таблица 1 - Аварийные ситуации на трубопроводах

Место	Описание события	Масштаб
Республика Коми, Усинский р-н	Прорыв нижнего кольца резервуара емкостью 5 тыс. т и радиусом 30 м	Утечка 3000 т нефти
Иркутская обл., г. Ангарск	Разрыв нефтепровода диаметром 1020 мм. Площадь пробоины 20 см ² . Площадь в бассейне р. Унга, притока Ангары, 100 000 м ²	Утечка 20 000 т нефти (наибольшая)
Красноярский край	Прорыв нефтепровода диаметром 720 мм с последующим возгоранием	Утечка 3000 т нефти
Самарская обл.	Прорыв нефтепровода в реки Сухая и Вязовка, разлив в длину -1 км и ширину- 10-12 м	Утечка 7000 т нефти
Московская обл.	Опрокидывание 2 цистерн с соляжкой	Утечка 100 т соляжки
г. Москва	Разлив содержимого бензовоза	Вытекло и сгорело 14 т бензина

Нефтепродукты на поверхности вод. Нефтяное загрязнение является техногенным фактором, который влияет на формирование и протекание гидрохимических процессов в морях, океанах и внутренних бассейнах; здесь имеет значение концентрация нефтепродуктов в среде и возможности ее снижения. Под фоновым состоянием природной среды подразумевается состояние природных экосистем на обширных и неурбанизированных территориях, испытывающих умеренные антропогенные воздействия за счет загрязняющих веществ от ближних и дальних источников эмиссии в атмосферу и от сбросов сточных вод в водоемы.

Атмосфера способствует испарению летучих фракций нефти, последние подвергаются атмосферному окислению и переносу и могут вернуться на землю или в океан. Местом контакта атмосферы с морскими водами является поверхностный микрослой, в котором и происходит концентрирование углеводородов, что объясняется, прежде всего, несколько меньшей их плотностью по сравнению с плотностью воды и незначительной водорастворимостью. Многие источники такого поступления достаточно регулярны, но с поверхностного йодного слоя путем испарения легких фракций и улета с брызгами осуществляется и постоянный отток нефтяных углеводородов.

Концентрация растворимых (или диспергированных) нефтяных углеводородов в верхних 10 м океана сильно меняется в зависимости от места отбора проб; можно предположить, что существует фон в несколько миллиграммов на митр, характерный для большей части Атлантического, Тихого и Индийского океанов, и с несколько более высокой концентрацией в Средиземном и Балтийском морях. Часть нефтепродуктов достигает дна, общие концентрации в донных отложениях меняются от 1 мкг/г (в осадках глубоких океанских и арктических районов) до 60 000 мкг/г в активной зоне

просачивания. В отложениях незагрязненных прибрежных районов и окраинных морей концентрации углеводородов составляют менее 70 мкг/г, в то время как в загрязненных районах - до 1000 мкг/г. Загрязнены нефтепродуктами на территории России также и речные воды, наибольшая их загрязненность наблюдается в районах добычи нефти или сосредоточения промышленности в больших городах.

В начале 90-х гг. еще велись детальные исследования факторов загрязнения окружающей среды, почвы и природных вод нефтепродуктами. Однако затем, в связи с экономическим кризисом, объем исследований резко уменьшился, сократилось количество наблюдательных постов, была нарушена регулярность отбора проб. Сейчас, правда, пытаются выявить основные масштабы загрязнения нефтепродуктами и их соотношение с объемами добываемых и транспортируемых нефтей и продуктов их переработки. Так, например, относительно удовлетворительна нефтяная обстановка на реках Европейской России, относящихся к бассейнам Баренцева, Белого, Балтийского, Черного и Азовского морей, где концентрации нефтепродуктов превышают ПДК лишь в 2-3 раза.

В качестве примера загрязнения поверхностных вод сравнительно небольших речных бассейнов рассмотрим бассейн р. Москвы, в пределах которого режимные наблюдения ведутся по четырем створам: верховье бассейна, часть бассейна, практически полностью дренирующая московскую городскую агломерацию, и заключительный створ, позволяющий получить характеристику всего бассейна. Повсеместно в р. Москве и ее притоках содержание нефтепродуктов выше ПДК (до 20 раз): вниз по течению происходит плавное увеличение содержания нефтепродуктов, которое достигает максимума на выходе из г. Москвы (0,2 мг/л), а еще ниже, в устье реки содержание нефтепродуктов несколько меньше, что, очевидно, связано с процессами самоочищения. Всего с территории России с поверхностными (речными) водами в год выносятся до 1 млн. т нефтепродуктов, тех, что остались после окисления и биологического самоочищения. В поверхностные водотоки поступает как минимум в 5 раз большее количество нефти (порядка 4-5 млн. т). Примерно половина этой массы идет в реки, остальная остается на поверхности, загрязняя почвы и подземные воды. Конечно, и в этом случае значительная часть нефтепродуктов подвергается окислению, и в итоге в моря и океаны попадает около 0,2 % от общей добычи нефти на территории всей России.

Нефтепродукты в подземных водах. Несмотря на актуальность изучения многочисленных фактов техногенного углеводородного загрязнения подземных вод, до настоящего времени еще не накоплено достаточно полной и обобщенной информации о количественной стороне этого сложного и весьма негативного для природных сред гидрохимического процесса. Судить о реальном содержании техногенных углеводородов в ближайших от земной поверхности горизонтах подземных вод можно только на основании косвенных данных. Величина потерь нефтепродуктов при их добыче, транспортировке, переработке и хранении (на фильтрацию через

грунты к зеркалу грунтовых вод) - весьма сложная компонента, ее оценивают в 0,1 % от объема транспортируемых нефтепродуктов.

Объемы и концентрации жидких техногенных углеводородов в их локальных «залежах» варьируют в широких пределах, часто достигая значительных величин. При этом жидкие, профильтровавшиеся через почву нефтепродукты могут заполнять все поровое пространство верхней части (первого от земной поверхности) водоносного горизонта под мощным источником такого загрязнения. Что касается концентраций техногенных углеводородов в собственно подземных водах (ниже юркала грунтовых вод), то они определяются сочетанием различных свойств веществ-загрязнителей, водовмещающих пород и собственно подземных вод. Наиболее опасные, токсичные группы углеводородов мигрируют с грунтовыми водами на большие расстояния, загрязняя при этом и поверхностные йоды, и глубокие горизонты подземных вод. Концентрации растворенных, эмульгированных и тяжелых компонентов нефтепродуктов могут составлять десятки и даже сотни миллиграмм в 1 л.

Миграция нефти и нефтепродуктов в водной среде осуществляется в пленочной, эмульгированной и растворенной формах, а также в виде агрегатов. При попадании нефти в воду сразу же образуется поверхностная пленка, которая подвергается множеству физических, химических, биохимических и механических процессов; это прежде всего испарение, эмульгирование, растворение, окисление, биodeградация и седиментация.

Учитывая все возрастающие масштабы нефтяного загрязнения и его расположение в поверхностных водах, главное решение природоохранной задачи все же находят в самоочищающей способности водоемов. Понятие самоочищения, включает совокупность всех природных процессов, обуславливающих распад, трансформацию и утилизацию загрязняющих веществ и приводящих к восстановлению первоначальных свойств и состава водной среды. Оценку самоочищения дают по отношению к легкоокисляемому органическому веществу, определяемому по показателю БПК (биологическое потребление кислорода) или ХПК (общее химическое потребление кислорода).

Как упоминалось в гл. I, при попадании нефти в воду одним из первых процессов самоочищения водоема является испарение, оно касается в основном летучих фракций нефти. Наиболее интенсивно этот процесс идет в первые часы, и уже через 0,5 часа после попадания нефти на водную поверхность летучих соединений остается гораздо меньше. К концу первых суток испаряется 50 % соединений, содержащих C_{13} и C_{14} ; к концу третьей недели – 50 % соединений C_{17} . При температуре 20-22 °C испаряется до 80 % технического бензина, 22 % керосина, 15 % нефти и около 0,3 % мазута. В целом потери при испарении составляют до 2/3 от всей массы разлитой по водной поверхности нефти.

По причине испарения нефтяных углеводородов и частично с растворением их в воде плотность и вязкость нефтяной и ненки постепенно увеличиваются, поверхностное натяжение уменьшается - растекание

прекращается. Волны и течения выпивают развитие турбулентных движений, и нефтяная пленка распадается на отдельные капли. Нефть быстро сорбирует воду (до 80 % ее объема) и формирует эмульсию типа «вода в нефти», это зависит от физико-химических свойств нефтепродукта и ветра, волнения, вертикальной турбулентности, температуры воды, наличия взвесей и твердых частиц. Помимо эмульсии «вода в нефти» получается и эмульсия типа «нефть и воде», особенно при участии диспергирующих химических соединений. В этом случае происходит образование мельчайших капель нефти, что резко увеличивает поверхность раздела сред и способствует ускорению процессов разрушения нефтяных углеводородов. Размер агрегатов колеблется от 1 мм до 1 см, и под действием сил тяжести они оседают на дно. В их состав входят в основном парафиновые и ароматические углеводороды, а эти очень стойкие образования существуют годами.

В целом же нефть и нефтепродукты, попавшие в водную среду, подвергаются многочисленным процессам, направленным на ее разрушение. Наиболее значимые из них - химические и биохимические процессы, в основе которых лежат окислительно-восстановительные, фотохимические и гидролитические реакции. Процессу гидролиза подвергаются соединения, являющиеся слабыми кислотами или основаниями, эфиры, амиды различных карбоновых и фосфорсодержащих кислот.

Фотохимические превращения загрязняющих веществ осуществляются в природной среде под действием ультрафиолетовой составляющей ($\lambda=310$ нм) при участии свободных радикалов - соединений, имеющих неспаренный электрон находящихся в возбужденном состоянии. Свободно радикальный механизм трансформации загрязняющих соединений в водной среде - наиболее характерный механизм самоочистения в водоемах в результате фотохимических и биохимических реакций (с. 26 и след.).

Распад и синтез в воде идут с участием многоступенчатых ферментных реакций, в которых металлы с переменной валентностью Fe^{2+} - Fe^{3+} ; Cu^{1+} - Cu^{2+} активизируют действие растворенного кислорода. Окислительные свойства кислорода; усиливаются в протонной среде, где есть возможность одновременного переноса электрона и связывания образующегося кислородного аниона с ионом водорода или с ионом металла. Биохимическое окисление нефти и нефтепродуктов осуществляется благодаря наличию в морской среде и в донных отложениях микроорганизмов, способных утилизировать органические соединения в качестве своего источника углерода и энергии.

Максимальный диапазон естественного изменения рН в морской среде составляет 2 единицы, тогда как в поверхностных водах речных систем этот диапазон может быть шире под воздействием промышленно-бытовых сбросов. Оптимальные же значения рН для благоприятного течения разложения составляют 6,0-7,5. Отрицательное влияние на скорость биodeградации нефтяных углеводородов оказывает рост солености водной среды; при изменении солености всего на 1 % период их полураспада

изменяется на 20 часов. Для морского региона изменения солености незначительны, резкие градиенты наблюдаются в зонах влияния речного стока и таяния льдов и снега. При сравнении значимости перечисленных факторов, для деструкции нефтяных углеводородов отмечают, что влияние температурного фактора намного выше, чем рН и солености. Так, изменения периода полураспада нефтей от температуры в 25 раз больше, чем от изменения рН, и в 8 раз больше, чем от изменения солености. Алканы, состоящие из длинных или коротких углеводородных цепей с одной или двумя ответвленными группами, являются субстратами, легкодоступными для многих водных микроорганизмов.

Нефтяные смолы и асфальтены - это смесь олигомеров и полимеров, образованных из окисленных компонентов нефти, они имеют твердую или вязкую консистенцию, пластичны, устойчивы к окислению в водоемах. Фракции нефтяных битумов частично откладываются в донных осадках. Биодеградация бензолных смол сопровождается деструкцией соединения ароматического ряда с образованием алкановых цепей и алифатических эфиров. По ходу биологической очистки водоема от нефтяной пленки увеличивается соотношение ХПК/БПК, поскольку остаются только труднорастворимые компоненты.

Главные наземные объекты нефтедобычи и переработки нефтей в товарные нефтепродукты - это нефтепромыслы, предприятия нефтепереработки, транспортные магистральные трубопроводы, нефтебазы (различающиеся по назначению, объемам хранения, оборачиваемости и другим признакам); заправочные станции, обслуживающие автомобильные, железнодорожные, водные и авиационные транспортные средства. Все они, в силу производственной специфики и технологических особенностей, служат антропогенными источниками загрязнения таких составных элементов биосферы, как атмосфера, земная поверхность, почвы и подстилающие горизонты подземных вод, а также поверхностные воды, реки, водохранилища, озера, прибрежные зоны морских акваторий и так далее.

При нефтедобыче основные вещества-загрязнители – это сырые нефти, а при их последующей переработке - это жидкие продукты, включающие многочисленные углеводороды и сопутствующие им соединения. К жидкостным загрязнителям относятся также промышленные и атмосферные сточные воды, фильтрующиеся в почву на территориях любых нефтяных объектов.

Глава 4

«Черное золото» как загрязнитель

Цены на нефть потом падут –
Это и будет конец инвестиций.

А. Захи эль Ямани

Нефть - «черное золото мира», и еще древним народам были известны ее горючие свойства. С середины прошлого века она становится не только сырьем для керосиновых ламп, но уже используется как топливо и смазочное масло. В наши дни о ценности «черного золота» можно судить по той борьбе, которая ведется в мире за право обладания им. Нефть, тысячелетиями скрытая под толщей земли и лишь в некоторых местах выходящая на поверхность, не приносила вреда живому, но чело-иск извлек ее из недр и интенсивно использует для своих целей. нефть, приносящая пользу человеку, ставит под вопрос существование не только людей, но и всего живого на Земле.

По оценкам специалистов, разведанных запасов нефти хватит лишь на 25-50 лет, правда, без учета запасов на шельфе Мирового океана. Но ведь уже сейчас, из-за разливов нефти на суше и пожаров на танкерах, флору и фауну в некоторых районах не удастся восстановить. Следовательно, дальнейшие разработки месторождений и использование нефтепродуктов приведут к еще худшим последствиям. Возникает кардинальный вопрос: отказаться от добычи нефти и тех удобств, что она приносит, или научиться получать желаемое, не нанося вред окружающей среде и самому человеку?

Загрязнение - это привнесение в среду или возникновение ней новых, обычно не характерных для нее физических, химических, информационных или биологических агентов, или повышение на данное время многолетнего уровня (в пределах крайних колебаний) концентрации агентов в среде, приводящее к негативным последствиям. Загрязнение ведет и к увеличению общей концентрации физических, химических, информационных и биологических агентов наблюдавшегося ранее количества. В наиболее общем виде загрязнение - это то, что находится не в том месте, не в то время и не в том количестве, какое естественно для природы. Это выводит экосистемы из состояния равновесия, отличается от обычно наблюдаемой нормы и от уровня, желательного для человека.

Загрязнение может быть вызвано любым агентом, в том числе самым «чистым», например, лишняя по отношению к природной норме вода в экосистеме суши будет загрязнителем. Загрязнение может возникать и в результате естественных причин (природное) и под влиянием деятельности человека (антропогенное); последнее обычно и имеется в виду при обсуждении проблем загрязнения. Уровень загрязнения контролируется величинами ПДК и другими нормативами.

Итак, загрязнение бывает антропогенное, военное, локальное,

глобальное, фоновобиосферное, которое, в свою очередь, делится на естественное, катастрофическое, физическое, механическое, микробиологическое и так далее. Есть такой вид загрязнения, как загрязнение гидросферы, т. е. поступление в гидросферу загрязнителей в количествах и концентрациях, способных нарушить нормальные условия для значительных по размерам водных объектов - водохранилищ и других искусственных водоемов, рек, озер, океанов и морей, грунтовых и подземных вод. Загрязнение населенных мест - это поступление в атмосферный воздух, воду и почву биологических, физических и химических агентов, неблагоприятно изменяющих характеристики данного места. Наибольшую роль в загрязнении населенных мест играют теплоэнергетика, химическая, нефтехимическая и металлургическая отрасли промышленности, а также транспорт. Загрязненность населенных мест приводит к редкому увеличению заболеваемости населения, оно может проявляться в виде смога - смеси дыма, тумана и пыли. Интенсивный смог летом 2002 г. в Москве и области вызывал удушье, приступы бронхиальной астмы, аллергические реакции, раздражение глаз, гибель растений и даже повреждение сооружений.

Рассмотрим топливно-энергетический комплекс в целом, начнем с нефтедобывающей промышленности. Добыча нефти в России за последние годы снижалась, а объем утилизации попутного газа не превышал 80 %, ежегодно сжигалось в факелах около 8 млн. м³ газа. В 1999 г. объем вредных выбросов в атмосферный воздух составил 2 млн. т, из которых 50 % - углеводороды, 33 % - оксид углерода и 2 % - твердые вещества. Предприятия отрасли ежегодно посылали в атмосферу загрязняющих веществ до 10 % валового выброса (в целом по РФ).

Увеличились водопотребление и количество загрязненных сточных вод на единицу добычи нефти. В поверхностные водоемы к концу 90-х гг сбрасывалось до 25 млн. м³ таких сточных вод. Дополнительный ущерб окружающей среде нанесли аварии на буровых установках и платформах, а также на магистральных газо- и нефтепроводах - все это типичные причины загрязнения нефтью поверхностных вод и земельных угодий. Велики были и объемы нарушенных земель, нарушено был 40 тыс. га, рекультивировано только 10 тыс. га.

В настоящее время нефтесодержащие отходы, образующиеся на предприятиях данной отрасли, стараются перерабатывать и утилизировать. Тем не менее большое количество отходов, накопившихся за предыдущие годы, находится в шламонакопителях (подробнее см. гл. IX), но вопрос об их использовании все еще окончательно не решен.

Отметим, что в последние годы нефтяные компании стали уделять больше внимания строительству предприятий, производящих трубы с высокими антикоррозионными свойствами - таким образом проводится работа по обеспечению безопасной эксплуатации магистральных трубопроводов. На объектах отрасли создаются специальные подразделения, оснащенные высокоэффективной техникой для борьбы с аварийными разливами нефти. Биологическая очистка территорий, загрязненных»

нефтью, производится теперь с применением различных биопрепаратов и микрофлоры (см. гл. IX).

Что касается нефтеперерабатывающей промышленности, то первичная переработка нефти ежегодно снижалась, как и добыча нефти (с начала 90-х гг.). Основными загрязнителями атмосферы, как уже упоминалось, здесь являются: углеводороды - 23% суммарного выброса, сернистый ангидрид – 16 %, оксиды углерода – 7 % и оксиды азота - 2%.

Загрязненность воздуха и промстоков в Уфе, Ангарске, ж Нижнем Новгороде, Ново-Куйбышевске, Ухте, Салавате и в других городах, в которых расположены нефтеперерабатывающие заводы, объясняется прежде всего устаревшей технологией, большим износом основных фондов, требующих значительного обновления. Удельные выбросы от перерабатываемой нефти составляют 4,0 кг/т, что значительно выше зарубежных аналогов; технологические потери нефти и газа – 2 %, безвозвратные – 1 %, что превышает все установленные нормативы.

На многих заводах неудовлетворительно решаются и вопросы использования отходов. Серьезную проблему для окружающей среды представляют кислые гудроны, которых ежегодно образуется сотни тысяч тонн; не решается проблема ликвидации прудов (как накопителей отходов). Удельный расход воды на 1 т перерабатываемой нефти колеблется до 2,0 т. Из 3,0 млн. м³ сточных вод в год около 2 млн. м³ сбрасывается даже без отстойки. Большой вред окружающей среде наносится сбросом в поверхностные водоемы и от других загрязненных сточных вод: в основном это минерализованные, с высоким содержанием железа и взвешенных веществ шахтные воды, сбрасываемые, как правило, вообще всякой очистки.

В отраслях химического и нефтехимического комплекса экологически несовершенные производства являются источниками загрязнения атмосферного воздуха многими веществами в концентрациях, значительно превышающих допустимые. Эти выбросы во многом определяют загрязнение почвы металлами выше ПДК в радиусе до 5 км вокруг городов, в которых расположены заводы. Из 3,0 км³ сточных вод на долю загрязненных приходится около 80 %, что говорит о крайне неэффективной работе имеющихся на нефтепредприятиях очистных сооружений. Вместе со сточными водами сбрасывается значительное количество сульфатов, хлоридов, соединений фосфора и азота, готовых нефтепродуктов, а также специфических веществ: формальдегида, метанола, бензола, сероводорода, сероуглерода, соединений тяжелых металлов, являющихся сильными токсикантами (подробнее см. гл. VI).

Все перечисленное самым негативным образом сказывается на гидрохимическом состоянии водных объектов. Так, р. Белая выше г. Стерлитамака относится к III классу загрязнения («грязная»); то же самое происходит и с водами р. Оки после сбросов заводами г. Дзержинска, в которой резко во растает содержание метанола, цианидов, формальдегид. Предприятия в Дзержинске являются источником загрязнения также и подземных вод металлами, метанолом, фенолом концентрациях, достигающих

до тысяч ПДК на площадях в десятки квадратных километров. Это делает невозможным и, пользование водоносных горизонтов для питьевого водоснабжения.

Транспортно-дорожный комплекс является мощнейшим источником загрязнения природной среды. Из 35 млн. т ежегодных вредных выбросов 80 % приходится на автомобильный транспорт и дорожно-строительный комплекс, 8 % - на железнодорожный транспорт, около 2 % - на авиатранспорт и только 1 % - на водный транспорт. Существенна роль транспорта в загрязнении водных объектов, кроме того, автотранспорт является одним из основных источников шума в городах и вносит значительный вклад в тепловое загрязнение окружающей среды.

Выбросы от автомобильного транспорта в России составляют около 20 млн. т в год. Отработанные газы двигателей внутреннего сгорания содержат более 200 наименований вредных веществ, в том числе и канцерогенных. Нефтепродукты, продукты износа шин и тормозных колодок, хлориды (используемые в качестве антиобледенителей дорожных покрытий) загрязняют придорожные полосы и водные объекты. Отметим, что уже сейчас на земле эксплуатируется около 500 млн. автомобилей, а к 2010 г. ожидается их увеличение до 900 млн.

Итак, к настоящему времени на долю транспорта приходится больше половины всех химических выбросов в окружающую среду (это главный источник загрязнения атмосферы, особенно в крупных городах). В среднем при пробеге 15 тыс. км за год каждый автомобиль сжигает 2 т топлива и или около 30 т воздуха, в том числе 5 т кислорода, что в 50 раз превышает потребности человека! При этом автомобиль выбрасывает в атмосферу (кг/год): угарного газа - 700, диоксида азота - 40, несгоревших углеводородов - 230 и твердых веществ - до 5. Кроме того, выбрасываются соединения свинца (в случае применения этилированного бензина). Наблюдения показали, что в домах, расположенных рядом с большой дорогой (до 10 м), жители болеют раком в 4 раза чаще, чем в удалённых от дороги на расстояние 50 м,

Впечатляет негативный пример роста заболеваний хроническим бронхитом москвичей (рис. 1) с увеличением автопарка с 90-х гг. Но не менее впечатляющим является другой пример (позитивный) - падение уровня свинца в крови населения США (рис. 2) и, следовательно, соответствующих заболеваний. Последнее происходит синхронно с уменьшением использования этилированного бензина для автотранспорта вплоть до его полного запрета. Значительное сокращение объем он перевозок воздушным транспортом (после 1992 г.) в России привело к уменьшению суммарного количества выбросов в атмосферный воздух до 280 тыс. т в год (из которых обезвреживается только 20 % всех отходящих веществ).

Для снижения вредного влияния транспорта проводятся следующие мероприятия: на автотранспорте применяют менее токсичные дизельные двигатели, сжиженный природный газ и специальные добавки к бензину (метанол и высшие спирты). Использование газа позволяет снизить в

выхлопе содержание вредных веществ до 40 % (оксидов азота и углерода, сажи). Бензино-водородное топливо (содержание водорода 12 %) должно заменить этилированный бензин, при этом экономичность двигателей повысится на 20 %, а расход топлива снизится на 40 %. В ближайшей перспективе предлагается использование «идеального водородного топлива».

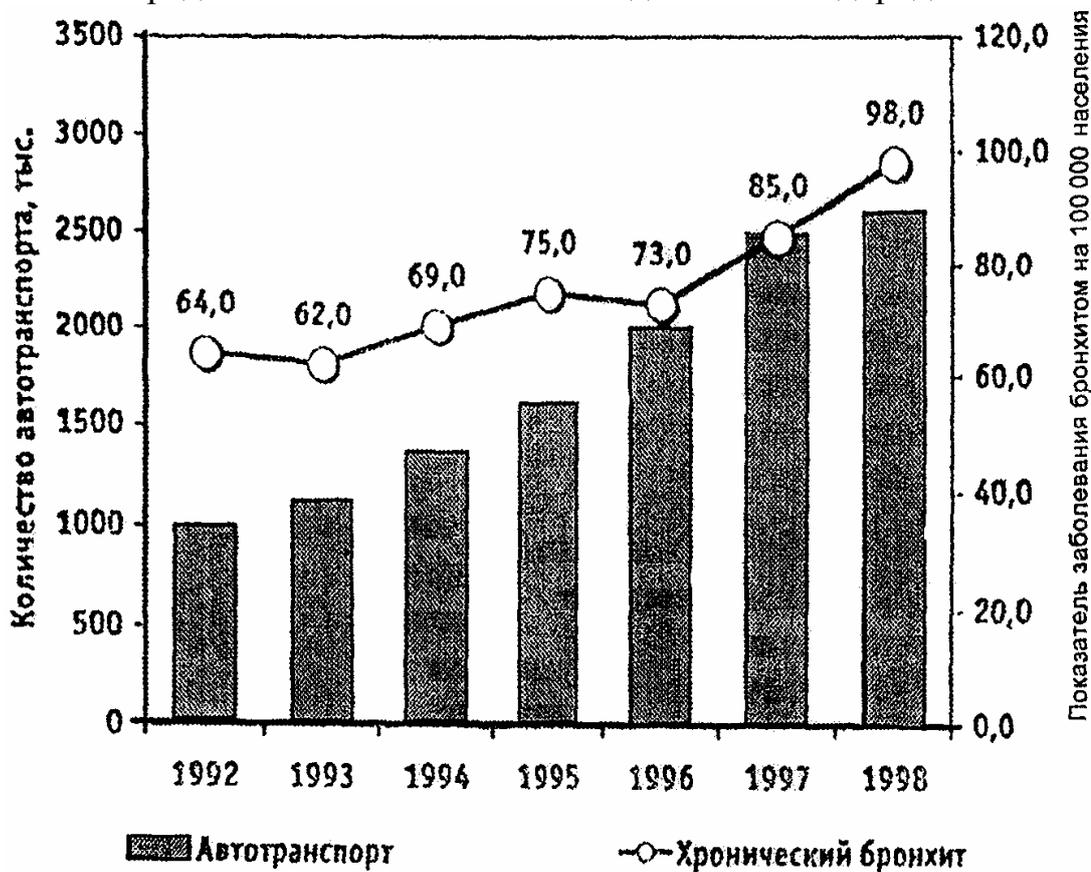


Рис. Влияние роста автопарка на состояние здоровья населения г. Москвы в 90-е гг.

Информации последних лет о техногенных авариях (взрывах, пожарах, сбросах и выбросах в окружающую среду загрязняющих химических, радиоактивных или биологических веществ) на фоне падения промышленного производства показала, что в России наметилась устойчивая тенденция роста чрезвычайных ситуаций, что сопровождается увеличением числа пострадавших и огромным материальным ущербом на многие миллиарды рублей.

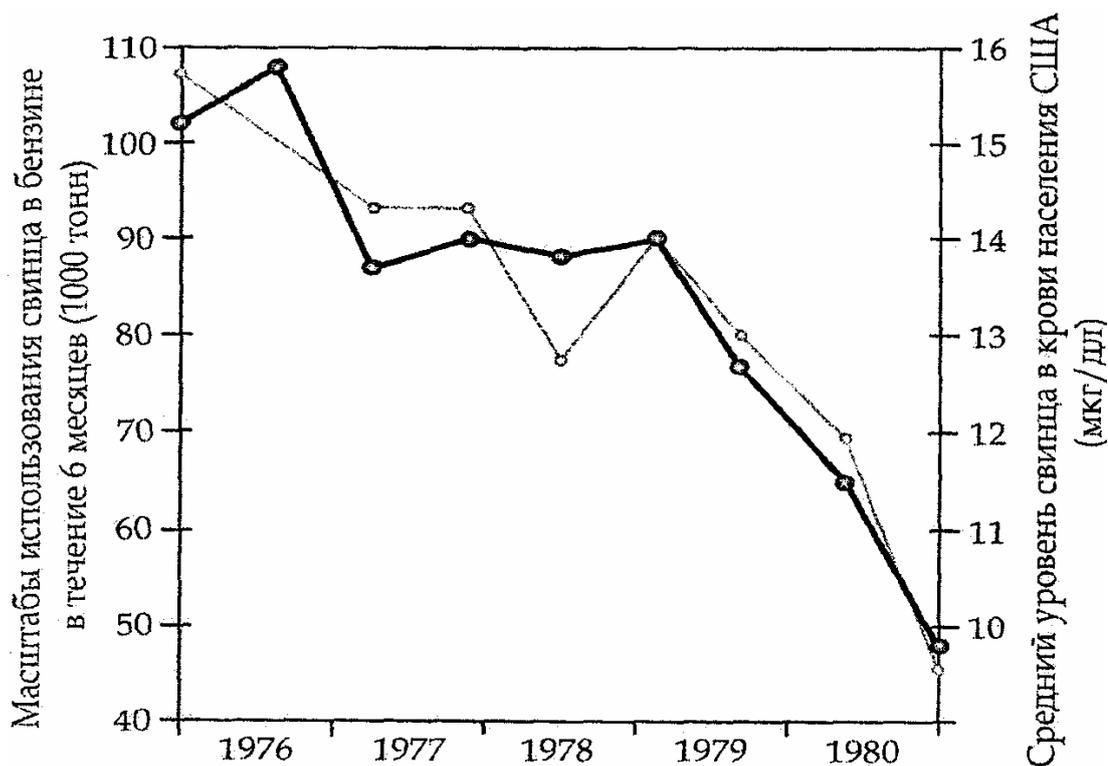


Рис. 2. Снижение уровня свинца в крови населения США (тонкая линия) в связи с сокращением использования этилированного бензина (жирная линия)

Если кратко сформулировать причины роста числа аварий, то они таковы: грубейшие нарушения требований безопасности руководителями работ, специалистами и персоналом; ухудшение технической безопасности и противоаварийной устойчивости; ненадежность работы машин и оборудования из-за высокой степени их износа (до 50 %); конструктивные недостатки и неисправности оборудования и машин, неверные инженерные решения; все возрастающая в промышленности России доля используемых пожаро- и взрывоопасных технологий, которые всегда служат потенциальным источником производственных аварий. По экологическим последствиям наиболее опасными являются аварии: в нефте- и газодобывающей, угольной, химической, нефтехимической и микробиологической отраслях промышленности и на транспорте. Ущерб от таких аварий определяют сами предприятия, допустившие их, яко с учетом потери нефти, газа, газового конденсата, а также стоимости необходимых работ по рекультивации и очистке загрязненных нефтепродуктами земель и акваторий.

Наибольшее же число техногенных чрезвычайных ситуаций, чреватых опасными экологическими последствиями, возникло в результате аварий, связанных с выбросом нефти нефтепродуктов. Так, в 1996 г. техногенные чрезвычайные ситуации с экологическими последствиями были: на магистральных трубопроводах - 20 аварий, на железнодорожном транспорте - 30 аварий, 10 аварий - на грузовых суда; 10 аварий были связаны с

выбросами аммиака, 10 - со взрывом метана на угольных шахтах, 5 - на грузовом транспорте выбросами пропана. При перевозке опасных грузов на железнодорожном транспорте произошло 20 аварий и крушений поездов. В черте городов - Москвы, Санкт-Петербурга, Волг града, Саратова, Перми, Екатеринбургa и других - в результате сходов и столкновений составов с опасными грузами в окружающую среду попало 1600 т нефтепродуктов, 80 т сжиженных газов, 350 т различных химических веществ. Это далеко не полный перечень аварий и выбросов вредных и опасных веществ только за один год!

Сегодня необходима объективная информация по поводу крупных экологических аварий, в том числе и при добыче, транспортировке, переработке нефти. Из усредненной картины объема аварийной информации (рис. 3) становится очевидны факт изменения объема информации в зависимости от размер аварийного и конечного результата - при переходе от локальной и национальной к международной статистике. Согласно «Схеме химического риска» (рис.4), использование нефти в качестве топлива является риском «невидимым» и «неконтролируемым», а добыча, хранение и транспортировка – «неконтролируемым» обществом, однако вполне «видимым» риском.

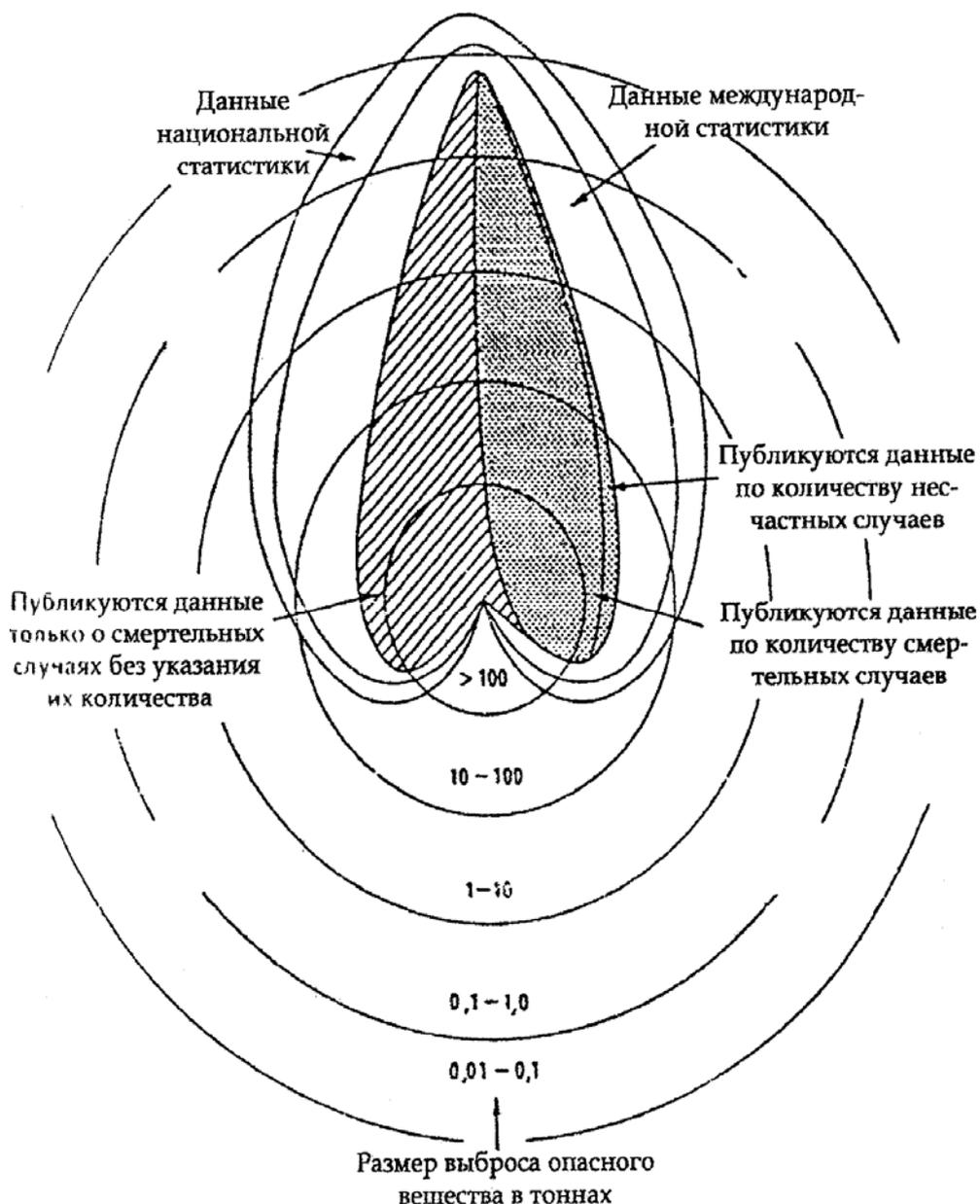


Рис. 3. Уменьшение усредненной информации об экологических катастрофах с выбросом химически опасных веществ (по О. Бокрику)

Несколько особняком стоят экологические проблемы военной деятельности, связанной с потреблением нефти и нефтепродуктов вооруженными силами. Армия и военно-морской флот сосредоточили огромное количество техники и вооружения, использующих разные виды нефтяного топлива, что не может не влиять на среду обитания человека. Сегодня вооруженные силы приступили к анализу того, какой ценой дается обороноспособность. Цена, естественно, высока, но ущерб природе можно снизить, ведь вместе с обществом меняются и его военные силы. Стало известно о керосиновых озерах, образовавшихся под военными аэродромами; о ржавеющих у причалов ВМФ подводных лодках; о военных базах, сливающих в реки не очищенные от топлива стоки; о загрязненных разнообразным топливом землях вокруг космодромов. Появились открытые публикации, пособия, даже учебники по военной экологии.



Рис. 4. Сфера химического риска (по Дж. Моргану)

Со времен Второй мировой войны никто и не задумывался об экологических последствиях взрывов, пожаров, уничтожения лесов и почв - люди верили, что природа незыблема и надежна. Сегодня же человечество имеет совершенно иное представление о происходящих на земле процессах - ничто не проходит бесследно, тем более военные действия. Так, сразу после войны США против Югославии (2000 г.) случилось неожиданное наводнение в Баварии, когда были затоплены огромные площади, снесены мосты, разрушены города и поселки, погибли люди. Но никто не связал тогда стихийное бедствие с бомбежками НАТО. При бомбежках Югославии американцы вывели из строя крупнейшие нефтеперерабатывающие комплексы и не смогли воспрепятствовать перемещению продуктов горения нефти на территорию сопредельных государств. И поэтому огромные массы пепла и газов оседали в Альпах. Уменьшение отражательной способности снега и вызвало интенсивное таяние снежного покрова, величина которого была потом рассчитана по математической модели в ФРГ и подтвердила все сказанное.

Современное оружие имеет такую разрушительную силу, что слова «война против» в историческом понимании сегодня теряют смысл, так как в числе пострадавших может оказаться и нападающая сторона. Именно так и было в результате применения НАТО в Югославии обедненного урана. Сам по себе природный уран - вещество сравнительно безвредное, используют его в танках в качестве прослойки брони (поскольку его плотность и

прочность в 2 раза выше, чем у железа). Но если нефтяное топливо подбитого танка начинает гореть, то возгорается и уран, образуя огромное количество U_2O_5 оксидов урана в виде аэрозолей. Попадая в легкие и дыхательные пути они оказывают радиационное поражение. В районах их массированного применения не только у местного населения, но и американских военнослужащих были зарегистрированы заболевания лейкемией.

Настоящей экологической бедой Чеченской Республики стало ее главное богатство - залегающая почти прямо под поверхностью земли нефть. На многочисленных нефтеперегонных заводиках нелегально получали бензин и солярку скверного качества, но в достаточных количествах. После перегонки большая часть (до 70 %) оставалось в виде тяжелых фракций, выливаемых прямо на землю. Земля и сейчас в нефтеразливах, достигающих порой в длину несколько километров. Мало того, что произошло тотальное загрязнение рек и озер (содержание нефтепродуктов в Тереке местами превышало норму в сотни раз), при горении нефти в атмосферу было выброшено несколько тысяч тонн токсичных веществ в виде оксидов ванадия и нефтяной серы.

Проблема ликвидации нефтяных армейских загрязнений Я включает разработку необходимых методик, наличие материалов и технических средств, которые могут быть использованы Я при локализации загрязнения, или очистке территорий и восстановлении окружающей природной среды. Для ликвидации Я химического загрязнения инженерно-техническими (военными) кадрами создан и испытан мобильный комплекс очистки Щ грунтов и вод, загрязненных нефтепродуктами. Но несмотря на такую модернизацию, а также на выход из эксплуатации большого числа кораблей и судов ВМФ, пока не произошло ожидаемого снижения концентрации нефтесодержащих продуктов в акваториях и основных пунктах базирования кораблей. Концентрация нефтепродуктов в воде акваторий превышает местами установленные нормы в десятки раз.

Понятно, что экологическая служба вооруженных сил должна отвечать за ликвидацию своих экологических загрязнений. Но пока только 15 % сточных вод береговых объектов ММФ очищаются до нормативного уровня. Хотя запланировано строительство 25 систем оборотного водоснабжения, но на сегодня в эксплуатацию введены только две. Сложной остается и ситуация на давно действующих военных аэродромах, под которыми много керосиновых линз и участков, пропитанных на большую глубину другими нефтепродуктами. Затраты же на рекультивацию почв чрезвычайно высоки (на ликвидацию одной керосиновой линзы нужно ~ 15 млн. руб.), что задерживает нефтеочистные мероприятия.

Но самое главное, что российская армия и флот, предприятия, работающие на оборону, намерены не допускать дальнейшего загрязнения природы. Службой экологической безопасности уже разработаны технические требования, согласно которым нефтяные и другие виды топлива (а также его эксплуатация, хранение и утилизация) становятся экологически безопасными.

Хотя экономические аспекты использования нефтепродукта отнюдь не являются темой обзора, кратко приведем данные последних лет. Резкое падение мировых цен на нефть в начале 1998 г., снизившихся до минимума в 11 долл. за баррель, принесло российской экономике убытки, превысившие 1 млрд. долл., поскольку экспортная цена нефти оказалась ниже расходов на ее добычу и транспортировку потребителям. Напротив, США, импортирующие нефть, получили за тот же период прибыль в 8 млрд. долл. Дешевая нефть почти на четверть уменьшила и без того низкую инфляцию в западных странах и в Японии, компенсировав убытки, вызванные потерями от экономического кризиса.

Начало рыночных реформ в России в январе 1992 г. Совпали с благоприятной конъюнктурой для экспортеров нефти, не входивших в нефтяной картель ОПЕК. Нефтяные скважины Кувейта были разрушены иракской армией, а экспорт нефти из самого Ирака блокирован санкциями ООН. Все это привело к повышению мировых цен на нефть с 18 до 25-28 долл. за баррель. ~ 1993 г. в России было произведено 350 млн. т нефти и экспортировано на мировой рынок 25 % всей добычи. В 1997 г. производство составило лишь 300 млн. т, но на экспорт ушло уже 40 % от добываемого количества нефти и 35 % от нефтепродуктов.

Экспортный бум продолжался до 1997 г., когда цены на нефть начали быстро снижаться, экономический кризис и девальвация национальных валют в нескольких странах (Юго-Восточной Азии, Южной Кореи) снизили в этом регионе спрос на нефть. Мягкая зима в Европе уменьшила спрос на нефть и в западных странах, все нефтяные емкости в США и в Западной Европе заполнились, и разгрузка танкеров была приостановлена. Нефть из Персидского залива продавалась по 10 долл. за баррель, нефть со дна Северного моря шла по 12 долл., что для многих новых морских платформ было ниже себестоимости добычи. При таких ценах капиталы пошли в противоположном направлении - от производителей нефти к ее потребителям. Последовавшее с началом нового века некоторое оживление экономики РФ и активизация нефтяной предпринимательской деятельности несут в себе целый ряд предпосылок для эффективного и, главное, экологически безопасного развития предприятий отрасли «черного золота».

Глава 5

Старые проблемы нефтепереработки в новом веке

Воздастся человеку по делам его.

Из Соломоновых притчей

Переработка нефти направлена, во-первых, на получение горючего для транспортных средств путем фракционной перегонки, а во-вторых, на производство сырья для основных продуктов химической промышленности и нефтехимии. Благодаря тесным производственным связям между отраслями, многоцелевые нефтехимические установки способны осуществлять целый ряд технологических процессов. Большинство органических полупродуктов и конечная продукция, применяемая или производимая в отраслях химической промышленности, изготавливается именно на основе продуктов нефтехимии (схемы 1 и 2).

При переработке сырой нефти или природного газа на различных стадиях процесса (например, при перегонке, каталитическом крекинге, удалении серы и алкилировании) возникают как газообразные, так и растворенные и сбрасываемые в канализацию отходы. К ним в первую очередь относятся остатки и отходы технологических процессов, не поддающиеся дальнейшей переработке. Наряду с материальной эмиссией выделяется также тепло, не используемое в производстве, которое приходится удалять на установках воздушного охлаждения, в градирнях и теплообменниках, нагревая при этом грунтовые воды окружающей среды.



Схема 1. Основные химические продукты переработки нефти и природного газа

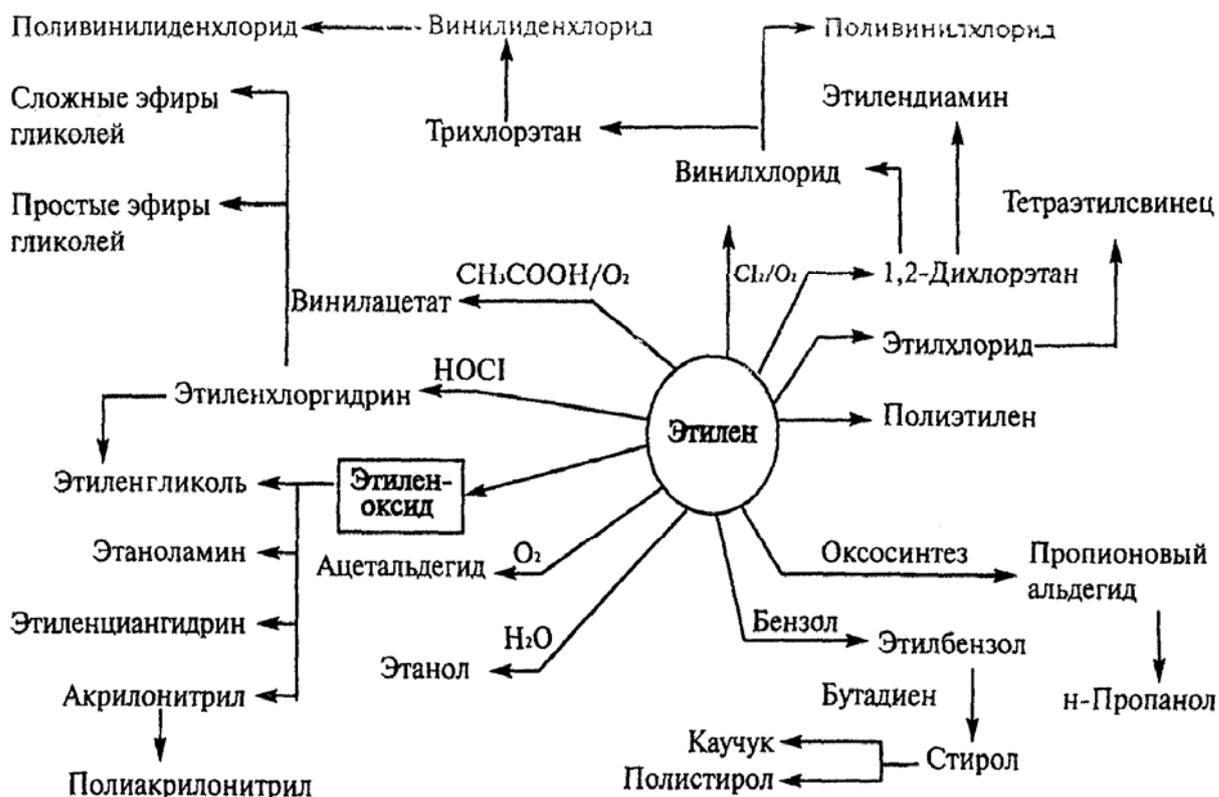


Схема 2. Органические и высокомолекулярные соединения из этилена

Газообразные выбросы установок перегонки и крекинга при переработке нефти в основном содержат углеводороды C_nH_{2n} , монооксид углерода CO , сероводород H_2S , аммиак NH_3 и оксиды азота N_xO_y . Та часть веществ, которую удастся собрать в газоуловителях перед выходом в атмосферу, сжигается в факелах, в результате чего появляются еще и продукты сгорания углеводородов (монооксид углерода CO и диоксид серы SO_2). Твердые частицы в потоке газов, выходящих из установок крекинга, вновь возвращаются. Кислотные продукты, выделяемые в процессе алкилирования, полностью термически разлагаются при сжигании в отдельной установке, однако при этом образуется фторводород HF , поступающий в атмосферу. Имеются еще и неконтролируемые эмиссии, вызванные различными утечками, недостатками в обслуживании оборудования, нарушениями технологического процесса, авариями, а также испарением газообразных веществ из технологической системы водоснабжения и из сточных вод.

Одной из важнейших проблем переработки нефти является упомянутое обессеривание в связи с выделением сернистого газа при производстве и потреблении горючего (мазута и транспортного топлива). Проводят обессеривание (гидрообессеривание), в процессе которого H_2S частично окисляется до SO_2 , а на второй стадии восстанавливается до элементной серы S . Из всего количества SO_2 (по стране) 40 % приходится на энергетические объекты, 25 % - на нефтеперерабатывающие предприятия и 20 % - на химическую промышленность. Предусматривается уменьшение выделения SO_2 на нефтеперерабатывающих предприятиях (до 2500 мг/м^3 и только в

выбросах для сжигания в факелах и от технологических процессов) с одновременным снижением выброса N_xO_y с 700 до 300 мг/м³.

Системы очистки сточных вод на нефтеперерабатывающих предприятиях в некоторой мере оптимизированы для отделения эмульгированных органических соединений. Растворимые соединения удаляют (физико-химической обработкой) непосредственно на производственных установках, а в конце цикла очистки - в бассейнах биологической очистки. Содержание вредных веществ в сточных водах, поступающих на биологическую очистку, не должно превышать определенных значений, а вода в общих стоках после такой очистки должна иметь низкую загрязненность. Известны данные о видах и источниках образования химических осадков и отходов нефтеперерабатывающих заводов, не подлежащих дальнейшей переработке. Далеко не всегда разработаны и внедрены в производство технологические методы их удаления или переработки.

С введением каталитического конвертера выхлопных газов автомобилей (он может работать, если бензин не содержит свинца), а также с техническим усовершенствованием автомобильных моторов проблема отходов от тетраэтилсвинца $Pb(C_2H_5)_4$ почти отпадает. Хотя такой подробный анализ для нефтеперерабатывающих предприятий довольно редко проводится в других отраслях промышленности, все же для некоторых отраслей тоже имеются данные, касающиеся основных путей поступления вредных веществ в окружающую среду от того или иного предприятия.

Мониторинг источников загрязнения окружающей среды нефтяными углеводородами в РФ показывает, что в 90-е гг. в атмосферу поступало около 7 млн. т нефтяных углеводородов (в США около 16 млн. т), причем вклад стационарных источников и автотранспорта примерно был одинаков. Сброс нефтяных углеводородов непосредственно в поверхностные воды в РФ составлял около 30 тыс. т/год, т. е. примерно 1% поступлений в атмосферу. Правда, эта величина едва ли включает аварийные разливы при разрывах нефте- и продуктопроводов, так как последние трудно учесть и они, как правило, преуменьшаются.

Из атмосферы нефтяные углеводороды вымываются за счет диффузии (до 10 %), захвата (до 70 %) и образования капель на ядрах конденсации (до 20 %). Значительная часть атмосферных углеводородов окисляется, вступая в фотохимические реакции, остальная же в виде жидких капель и продуктов сорбции на аэрозолях выпадает с осадками на поверхность материков и океанов (табл. 2).

Таблица 2 - Источники загрязнения нефтяными углеводородами (по А.К. Мановяну)

Источник загрязнения	Общее кол-во, млн. т/год	Доля, %
Транспортные средства, в том числе:	2,13	34,9
обычные перевозки	1,82	30,0
катастрофы	0,3	4,9
Вынос реками	1,9	31,1
Попадание из атмосферы	0,6	9,8
Природные источники	0,6	9,8
Промышленные отходы	0,3	4,9
Городские отходы	0,3	4,9
Отходы прибрежных нефтеочистительных заводов	0,2	3,3
Добыча нефти в открытом море, в том числе:	0,08	1,3
обычные операции	0,02	0,3
аварии	0,06	1,0

Согласно данным табл. 2, основное загрязнение нефтяными углеводородами происходит от транспортных перевозок, выноса реками, атмосферных осадков и природных источников. Доля катастроф, происходящих с танкерами, перевозящими нефтепродукты, сравнительно невелика (около 5 %), хотя она может существенно возрасти в связи со строительством и вводом в строй супертанкеров водоизмещением 500 тыс. т и более, что приведет к колоссальным ущербам в случае катастрофы.

Рассмотрим перспективу сохранения природной среды водоема в процессе разработки месторождения нефти и ее переработки на примере шельфа Каспийского моря. Каспийский саммит 2000 г. выявил возросшую экологизацию мышления нефтяников. Озабоченность сохранением природной среды водоема и возможность совмещения экологической чистоты и промышленной переработки углеводородных ресурсов наблюдается теперь не только у экологов, но и у нефтяников из 5 стран этого региона.

Разведка и добыча углеводородного сырья на Каспии (как проект XXI в.) должны соответствовать уровню нового времени не только по объемам производства нефти и газа (запасы которых, как бы они ни были велики, будут исчерпаны еще в этом столетии). Они должны отличаться высокой технологичностью, сохраняющей уникальные биологические ресурсы моря. Каспийское море - это крупнейшее в мире бессточное озеро, в нем обитают 379 видов организмов бентоса, около 130 разновидностей рыб, 278 видов птиц, проложивших здесь свои миграционные маршруты. Но более 11 тыс. тюленей уже погибло в 2000 г. – 3 % всей популяции за один год! Одна из основных причин этой трагедии - ослабление иммунной системы тюленей в результате нефтяного загрязнения их среды.

Переработка нефти здесь еще практически не начиналась, а некоторые особенности Северного Каспия уже делают эту зону особенно экологически уязвимой. Мелководье в сочетании с низкими температурами зимой вызывает промерзание и обледенение морских конструкций. Кратковременные штормы идут со стонно-нагонными явлениями. Уникальность Каспийского моря выводит проблему как чрезвычайную не только на межгосударственный, но и глобальный уровень. На экологическую ситуацию Северного Каспия влияет, естественно, загрязнение стока Волги, Терека и других рек. Хотя с 1998 г. уровень воды более или менее стабилизировался (около отметки 27 м), прогнозы на последующий период противоречивы. Многие специалисты ждут его снижения в связи с повышенной солнечной активностью, сопровождаемой более засушливым климатом; противостоять же природным колебаниям уровня моря могут не все его обитатели.

Весомым фактором, сказавшимся и на запасах биоресурсов, явилось загрязнение впадающих рек и моря промышленными стоками. Наиболее опасная токсикологическая обстановка сложилась в 1985-1988 гг., когда в Волгу ежегодно сбрасывалось около 10 км³ загрязненных вод (для их обезвреживания необходимо 200-240 км³ чистых вод, т. е. почти весь годовой сток Волги). В р. Куре загрязнение превысило её самоочистительную способность. Нефтяной пленкой постоянно покрывалось море в районе острова Нефтяные Камни, а Бакинская бухта превратилась в загрязненный нефтяной отстойник. Правда, принятие новых мер по предотвращению загрязнения, а также спад производства на предприятиях позволили несколько улучшить экологическую обстановку в бассейне. Сейчас по большинству показателей уровень загрязнения Волги и моря на боковой части акватории приблизился к норме. Однако нефтяное загрязнение побережья (Казахстан) и у западных берегов (Дагестан и Азербайджан) в отдельные периоды в десятки раз превышает допустимые пределы.

Показано, что здесь нефтяное загрязнение является одним из наиболее опасных, недопустимо также попадание в морскую среду и грунтового загрязнения (в процессе бурения скважин). Технология добычи и переработки углеводородного сырья должна гарантировать предотвращение загрязнения моря, поэтому приемлемой на Каспии может быть только технология «нулевого сброса». Экологически особенно уязвимым (в силу своей мелководности) является Северный Каспий. В связи с этим работы в этой заповедной зоне должны осуществляться с особо тщательным соблюдением экологической безопасности, а на отдельных участках активных работ проводить их и вовсе нельзя. Как в дельте, так и на море должны быть исключены взрывные работы любого масштаба.

Работы на Каспии имеют еще свою специфику. Если гидростроительство снизило масштабы своего производства, и нанесенный им ущерб удалось в какой-то мере компенсировать строительством специальных рыбозаводов, то загрязнение моря нефтепродуктами ведет к

уничтожению самой среды обитания рыб, а в этом случае возместить ущерб будет невозможно. Хотя в последние годы и проводится мониторинг при работах на Северном Каспии (ЛУКОЙЛ-Астраханьморнефтью) по принципу «нулевого сброса», но существенных изменений к лучшему еще не обнаружено.

Считается, что постепенное увеличение стока Волги (по так называемому сценарию глобального изменения климата) приведет к росту уровня моря на несколько метров (по сравнению с современным состоянием), а это в первую очередь коснется прибрежных районов. Есть еще и так называемые «вторичные загрязнения»: по мере повышения уровня моря будет происходить смыв в водоем загрязняющих веществ, которые накопились на незатопленных территориях. Моделирование показывает, что изменения уровня моря, отражая «дыхание» Мирового океана, происходит немонотонно. Например, в начале XXI в. уровень может не расти, а где-то в 20-е гг. нынешнего столетия может принять катастрофические размеры. Это всегда следует учитывать при долгосрочном планировании освоения нефтяных морских месторождений.

Десять лет назад Каспийское море омывало берега только двух стран: Советского Союза и Ирана. Сегодня - пяти: России, Азербайджана, Казахстана, Ирана, Туркменистана, включая два субъекта Российской Федерации - Калмыкию и Дагестан, а также Астраханскую область. Поэтому каждое государство и каждый субъект Федерации имеет свои интересы на Каспии. По предварительным подсчетам, в бассейне Каспийского моря (только в шельфовой зоне) сосредоточено более 20 млрд. т нефти, что привлекает к себе внимание многих стран, расположенных даже далеко за пределами региона. Из всего Каспийского побережья на долю Калмыкии приходится порядка 150 км, а на этом участке нефтяные ресурсы составляют не менее 2 млрд. т. Калмыкия как регион Северного Каспия должна нести ответственность за сохранение биоресурсов и углеводородного сырья (и в акватории, и на шельфе) на равных условиях с Астраханской областью или Дагестаном.

Стремительное увеличение нагрузки на природу региона может привести к необратимым процессам, грозящим экологической катастрофой. К настоящему времени выработаны принципы дистанционного зондирования, накоплен уникальный материал о состоянии среды Каспийского моря. Научно разработаны карты динамики береговой линии Каспийского моря и вертикальных движений земной поверхности, составлен каталог среднегодовых их скоростей. Ведется ежедневный космический мониторинг Земли с особым акцентом на Каспийский регион.

Предлагается (новая для России) концепция его освоения, суть которой заключается в экологизации всех производственных процессов. Нефтедобыча и переработка будут изолированы от окружающей среды, с тем чтобы уберечь и людей, и море от техногенных воздействий. Многоярусные нефтедобывающие вышки будут изолированы насыпными обитаемыми островами, где будет осуществляться сначала добыча, а потом первичная и

глубокая переработка нефти. Отходы при этом будут закачиваться обратно в недра для поддержания внутри-пластового давления. Строительство таких островов позволит отказаться от вахтового метода. Но как и в любом проекте должен быть запланирован экологический ущерб, так как сегодня ясно, что освоение любого шельфа определяется геополитическим, экономическим и, главное, экологическим принципами.

В целом уже сейчас Каспий характеризуется как регион с серьезными экономическим и экологическими последствиями. Угроза экологической безопасности Прикаспийского региона связана, прежде всего, с загрязнением Каспийского моря, истощением и загрязнением вод и суши, рыбных ресурсов, флуктуацией уровня Каспийского моря и природно-климатических условий, высокой сейсмичностью, вторичным засолением, химическим загрязнением почв и опустыниванием, загрязнением атмосферы, нарушением режима особо охраняемых территорий и акваторий, несоблюдением режима использования биологических ресурсов на Каспии.

Итак, риск негативных последствий особенно велик в мелководном Северном Каспии, а он имеет исключительное значение для формирования уникальных биологических ресурсов. Интенсивность вертикального обмена водных толщ здесь приводит к тому, что загрязнение распространяется на весь водоем, попадает в донные отложения и включается в круговорот веществ, становясь источником вторичного загрязнения вод. Международный проект под названием «Каспийская экологическая программа» будет аккумулировать весь позитивный опыт и международную помощь для решения проблем Каспийского моря (по праву объекта мирового значения). Аналогичный подход и координация действий стран должны быть выработаны при освоении шельфов Баренцева моря и Сахалина, Балтийского и Северного морей, и чем скорее, тем лучше.

К «старым» экологическим проблемам относится энерго- и теплоснабжение населенных пунктов. И это вполне понятно, поскольку последнее десятилетие доля нефтеперерабатывающей отрасли промышленности как первичного энергоисточника возросла до 10 %. Энергонасыщенность современных объектов стала огромной: типовой нефтеперерабатывающий завод производительностью 10 млн. т/год имеет на своей промышленной территории от 200 до 500 тыс. т углеводородного топлива, энергосодержание которого эквивалентно ~ 2 мегатоннам тротила. Постоянно интенсифицируется технология, такие параметры, как температура, давление, содержание опасных веществ, растут, приближаясь к критическим, многие из изготавливаемых продуктов взрыво-, пожароопасны и токсичны. К сожалению, экономическая целесообразность концентрации промышленных предприятий ведет к созданию индустриальных центров, в которых энергораспределение, тепло- и газоснабжение размещаются у мест проживания населения. Так, например, Московский нефтеперерабатывающий завод, расположенный в черте города, ежегодно перерабатывает около 12 млн. т углеводородного сырья, в его производстве задействовано более 40 технологических установок и резервуаров, что

связано с возможностью угрозы взрывов, пожаров и аварий.

Из-за интенсификации технологических процессов по переработке нефти и газа вблизи городов и поселков усугубились «старые» экологические требования к размещению этих производств. Здесь и необходимость обеспечения высокой надежности их функционирования, и избежание аварийных выбросов вредных веществ в окружающую среду. Важна и организация оптимальной работы каждого аппарата и всей технологической схемы с учетом требований энерготехнологии, экономики и экологии. Необходимо оптимальное распределение нагрузок по аппаратам, реакторам и т. п., обеспечивающее наиболее эффективное использование материальных ресурсов и полную утилизацию всех: возможных выбросов и сбросов вредных веществ.

Большинство же работ посвящено технологическим процессам, модернизации отдельных установок или реакторов, утилизации экологически вредных компонентов и т. д. Необходим же комплексный подход к решению экологических проблем всего цикла нефтеперерабатывающего производства, включающего хранение и переработку нефтепродуктов, равно как и производство вторичных продуктов из отходов основного производства. Сюда должны входить:

- разработка и внедрение методов повышения уровня экологической безопасности всего производства;
- экспериментальные исследования загазованности воздушной среды и загрязнения водного бассейна всей промышленной территории;
- интенсификация технологии действующих производств и регулирование физико-химических свойств самих нефтепродуктов;
- реконструкция и совершенствование оборудования на предприятии;
- производство топлива с улучшенными экологическими характеристиками;
- рациональное использование водопотребления и топливно-энергетических ресурсов;
- совершенствование системы управления производством с учетом экологической безопасности предприятия;
- анализ экологической напряженности и оценка риска производства в целом.

В основу системы мониторинга окружающей среды должно быть положено здесь непрерывное слежение за состоянием воздушного и водного бассейнов производственного объекта (с учетом метеоусловий). Постоянно проводятся мероприятия по выявлению источников загрязнений, предупреждению опасных и аварийных ситуаций и оперативному воздействию на управление технологическими процессами. Это заставит разработать карты содержания углеводородов в воздухе самой промышленной территории и санитарно-защитной зоны, подтвердить их расчетами (согласно нормативам). Все перечисленное послужит основой для организации оптимальной системы контрольных точек отбора и для внедрения экологического мониторинга всей воздушной среды и всего

водного бассейна в округе данного нефтеперерабатывающего завода.

Глава 6

О микроэлементах нефтей

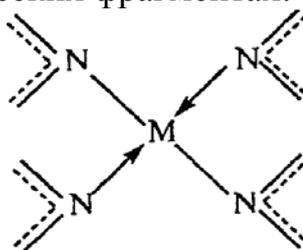
Огонь лесов с огнем души
В печи перемешали.

Б. Окуджава

Немаловажное место в составе нефти занимают микроэлементы, и в их числе металлы. Проблема изучения состава нефтей возникла давно, но в настоящее время уровень, масштабность и география этих исследований значительно расширились. Это произошло в связи с такими задачами, как потребность в улучшении технико-экономических показателей добычи, переработки и применения нефти и нефтепродуктов; в рациональном использовании многих ценных нефтяных компонентов; в охране окружающей среды и так далее.

К настоящему времени в нефтях обнаружено более 30 элементов-металлов и 20 элементов-неметаллов, средние концентрации микроэлементов в нефтях уменьшаются в такой последовательности: Cl, V, Fe, Ca, Ni, Na, K, Mg, Si, Al, I, Br, Hg, Zn, P, Mo, Cr, Sr, Rb, Co, Mn, Ba, Se, As, Ga, Cs, Ge, Ag, Sb, U, Hf, Eu, Re, La, Sc, Pb, Au, Be, Ti, Sn. Наибольшего внимания заслуживают переходные и щелочноземельные металлы, способные образовывать комплексы, сюда относятся V, Ni, Fe, Zn, Ca, Hg, Cr, Cu, Mn. Органические же компоненты (в основном полиядерные ареновые и гетероатомные соединения) могут действовать как экстрагенты-комплексообразователи, в которых донорно-акцепторная связь локализуется на их коллективных П-системах, а также и на гетероатомах N, S, O.

Источником металлов в нефтях, как предполагают, могут быть организмы-нефтеобразователи, а также адсорбируемые или попавшие (в процессе миграции из пород или вод) микроэлементы, причем наблюдается прямолинейная зависимость между содержанием тех или иных элементов. Например, концентрация V тем больше, чем выше содержание серы, а Ni - чем выше содержание азота, и в целом - чем выше содержание атома-лиганда. Часть металлов в нефтях находится в форме солей органических кислот типа R-COOM или хелатных комплексов, в которых атом металла размещен в координационном центре порфиринового цикла или в конденсированных ароматических фрагментах:



Основная масса металла находится в виде сложных полидентатных комплексов, многие из которых могут вступать в ионный обмен с металлами,

присутствующими в растворах M^+A^- или на поверхности пород $(MA)_x$, непосредственно соприкасающихся с нефтью.

Такие элементы, как V, Ni, Mo, Co, Cr, Sb, Ga, Ge, La и другие, концентрируются преимущественно в асфальто-смолистых фракциях, где они присутствуют в виде металло-порфиринов (V, №), солей металлов (Mo, Ge и др.), комплексов с гетероатомами или системами полиароматических асфальтеновых структур (Co, Ni, Cr и др.) и других соединений. Группа металлов Pb, Zn, Cu, Hg, Se, As обнаруживается в высококипящих фракциях нефтей и превалирует в масляных компонентах битумоидов. Эти металлы образуют металлоорганические соединения, такие, например, как алкилртутные $Hg(Alk)_2$, арил- и алкилсвинцовые $Pb(Alk)_4$, или комплексы с различными органическими лигандами нефти.

Так, в гидролизате металлопорфириновых фракций были обнаружены аминокислоты, и на этом основании высказано предположение о существовании химической связи порфиринпептид. Соединения непорфиринового характера можно разделить на две большие группы: содержащие лиганды псевдопорфириновой структуры (они характеризуются повышенной ароматичностью, отсутствием сопряжения в макроцикле, высокой устойчивостью к демеаллированию под действием кислот) и комплексы ванадила с тетраденатными лигандами, имеющими смешанные донорные атомы (они характеризуются полным отсутствием ароматичности и легкостью кислотного демеаллирования). Схема структуры порфириновых комплексов ванадила, содержащих самый распространенный металл нефти - ванадий, представлена на рис. 5.

Металлические компоненты нефти стали предметом пристального изучения, когда выяснилось, что содержание такого элемента, как ванадий, в нефтепродуктах может быть сопоставимо с содержанием его в рудах. В нефтяных гудронах и мазутах, например, концентрация ванадия может достигать десятых долей процента! Нефтями, обогащенными металлами, обычно считают нефти тех месторождений, в которых среднее содержание как V, так и Ni достигает 10^{-2} %. Самой богатой ванадием оказалась венесуэльская нефть, где концентрация этого металла может достигать $1,38 \cdot 10^{-2}$ % (в обессоленной нефти).

Все металлические элементы (за исключением Na, Ca, Al, V, Ni) равномерно «размываются» по высококипящим и остаточным фракциям нефти. Преобладающая часть ванадия (до 98%) из сырой нефти концентрируется в получаемых после перегонки тяжелых нефтяных остатках. Как выяснилось, при экстракции и адсорбционно-экстракционном разделении наибольшие концентрации ванадия и никеля характерны для обогащенных ароматическими фрагментами фракций, извлекаемых бензолсодержащими растворителями.

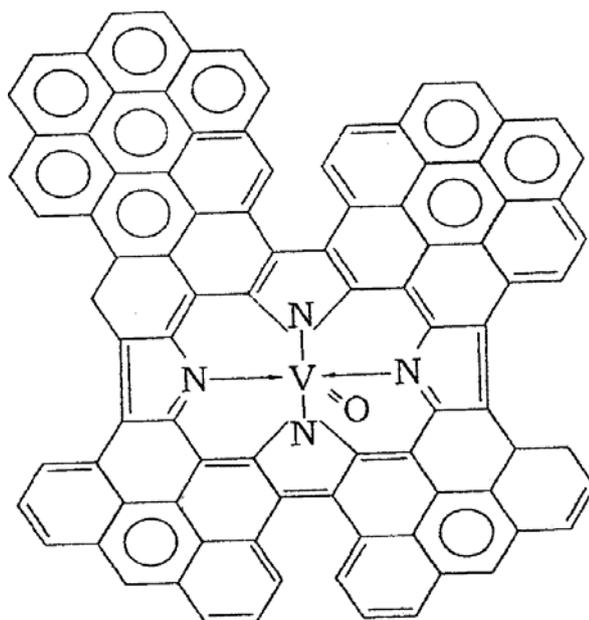


Рис. 5. Структура порфириновых комплексов ванадила в нефтях.

Наблюдается определенная закономерность в соотношении ванадия и никеля в нефтях; интересно, что соотношение это является довольно постоянной величиной и считается одним из общепринятых показателей нефтей. Тенденция понижения величин соотношения V/Ni от древних к молодым нефтям и граничное значение этого показателя (между палеозойскими и мезокайнозойскими нефтями), равное единице, имеет глобальное распространение. Комплексы ванадия и никеля содержатся во всех кислых, основных и нейтральных фракциях, они характеризуются широкой областью распределения молекулярных масс. Модели непорфириновых соединений весьма предположительны; они основаны на данных ЭПР-, УФ- и масс-спектрометрии, на методах хроматографических и спектроскопических исследований.

Пристальное внимание, которое проявляется в настоящее время к ванадийсодержащим соединениям нефти, связано не столько с проблемой извлечения ванадия из альтернативного (нефтяного) сырья, но и с тем, что корродирующие свойства этого металла и его соединений наносят ущерб нефтеперерабатывающему оборудованию и нефтесжигающим установкам, выводят из строя катализаторы переработки нефти, снижают срок службы турбореактивных, дизельных, газотурбинных и котельных установок. Образующиеся при этом неорганические соединения ванадия (ванадаты натрия) являются одной из главных причин интенсивного золотого заноса и коррозии высокотемпературных поверхностей. Ванадийорганические соединения снижают эксплуатационные качества готовых нефтепродуктов, а присутствующие в нефтях ванадилпорфирины являются ещё и основными стабилизаторами нефтяных эмульсий, затрудняющих их разрушение.

При сжигании мазутов в топках котельных установок практически весь ванадий в виде оксидов, обладающих сильным токсическим действием (подробнее см. гл. VII), рассеивается по всей территории региона. Известно,

что, например, только за один цикл работы котла ТЭЦ количество V_2O_5 , введенного с мазутом, составляет 19 тыс. т, и половина от этого уносится с дымовыми газами (в течение года).

На сжигании топлива в виде остаточных продуктов нефтепереработки основана работа множества предприятий, в том числе и в нефтехимической промышленности. При сжигании нефтяных факелов на поверхности земли значительно загрязняются и атмосфера, и водная поверхность; требуется дополнительное дорогостоящее оборудование для защиты окружающей среды. Именно поэтому большое внимание в последнее время уделяется разработке и внедрению генераторов, размещаемых непосредственно у нефтяных пластов. В этом случае тепловые потери при транспортировке практически отсутствуют. Однако эксплуатация таких устройств представляет значительные трудности, связанные с опусканием и подъемом парогенератора на поверхность земли, а также отсутствием визуального контроля за его работой. Необходимость интенсификации процессов явилась предпосылкой для создания «скважинных» теплогенераторов. Интересно, что основные технические решения по их исполнению заимствованы из авиационной и ракетной техники.

В связи с возможностью получать значительные количества элементов из нефтяного сырья, процессы деме­таллизации приобретают все большую значимость. В настоящее время практически нет такого метода нефтепереработки, который рассматривался бы как процесс превращения только органических составляющих нефтей. Поэтому одним из важных направлений современного нефтехимического производства становятся новые технологии извлечения металлических компонентов нефти, чистые в экологическом отношении.

Так, разрабатываются способы удаления металлов с использованием магнитных свойств. Например, был предложен метод извлечения из нефти и нефтепродуктов Co, Ni, Mo, V (находящихся в виде порфириновых и непорфириновых комплексов), для чего сырье помещали в магнитное поле, где указанные комплексы разлагаются, а металлы с помощью магнита могут быть выделены в виде смеси.

Ведутся работы по извлечению ванадия непосредственно из сырой нефти с использованием следующих методов:

- сорбция на органических и неорганических сорбентах, например, реэкстракция ванадия растворами минеральных кислот и солей;
- деасфальтизация тяжелых нефтяных остатков.

И все же главная роль здесь принадлежит методам выделения металлов из остаточных продуктов нефтепереработки - коксов.

Разрабатываются и новейшие технологии переработки нефти, которые позволяют перевести нефтяное сырье в жидкие фракции, оставляя минимальное количество твердого остатка. Поэтому интерес представляют такие процессы, как термолиз гудрона (ТГ) и термодеоасфальтизация-деметаллизация (ТДАДМ) на носителе - буром угле, где соотношение (жидкие продукты: кокс), полученное в результате нефтепереработки,

достигает 7:10 по сравнению с соотношением 2:3 в процессе замедленного коксования или при термоконтактном крекинге (ТКК). В последнем из вышеназванных процессов вместе с металлами (концентрация ванадия составляет 1000-10000 г/т) из сырья в крекинг-остаток, пек и кокс переходит 30-40 % серы. Нефтяной ванадий, заключенный в непорфириновые комплексы, частично связан с серой, поэтому вместе с оксидом ванадия V_2O_5 при сжигании мазута в атмосферу выбрасывается и значительное количество оксидов серы SO_2 и SO_3 . Вот почему удаление из нефтепродуктов ванадия становится таким же важным для защиты окружающей среды, как и освобождение выхлопа при сгорании автобензина от оксидов свинца PbO и PbO_2 .

Процессы переработки нефти отличаются друг от друга своей продолжительностью, условиями проведения реакции, а содержание микроэлементов в нефтях различных месторождений варьируется очень широко. Поэтому конечные продукты нефтепереработки, полученные даже аналогичными методами, разнообразны по своему составу и требуют глубоких исследований для определения их химической структуры.

В процессах, проводимых в жестких условиях, таких, например, как флексикокинг и ТКК, нефтяной остаток сжигается до золы. В большинстве случаев зольная пыль выбрасывается, попадает в атмосферу, а в ней (с помощью синхротронного излучения) обнаруживаются токсичные элементы - V, Ni и As.

По анализу определяют степень окисления металлов, затем идентифицируют основные соединения нефтяной зольной пыли. Обнаружено, что ванадий находится в степени окисления V (IV) преимущественно в виде соединения $(VO)SO_4 \cdot xH_2O$. В зольном остатке найден никель Ni (II) в двухвалентном состоянии, предположительно в виде соединений $NiSO_4$ и NiO , а мышьяк - в виде оксида As_2O_5 .

Реакции, проводимые в более мягких условиях, дают черного цвета твердый продукт - кокс, при температуре порядка 460 °С. В коксах, полученных в данных условиях, посредством рентгеноструктурного анализа был обнаружен ванадий, связанный с некоторыми гетероатомами; таким образом, в этом случае ванадийсодержащие комплексы полностью не разрушаются. В процессе ТДАДМ в твердом остатке (коксе) скапливается примерно 90 % всего ванадия, содержащегося в сырой нефти. Условия этого процесса ($t=425-430$ °С; $t=1-1,5$ ч) в большей степени позволяют сохранить ванадийсодержащие комплексы порфиринового и непорфиринового типа.

Существуют и уже внедрены в производство (США) методы деасфальтизации нефтяного сырья с высоким содержанием асфальтенов, серы и тяжелых металлов. Предложен, например, способ с использованием в качестве растворителя n-гексана (объемное отношение растворитель: сырье=9:1). Деасфальтированный продукт подвергают далее гидроочистке с широкопористым катализатором на первой стадии и узкопористым катализатором - на второй. Для сырья с содержанием в нем металлов более 200 мг/мл предложен способ уменьшения их концентрации посредством

предварительной обработки его H_3PO_4 (в атмосфере азота) и последующей деасфальтизации; сначала металлы концентрируются в асфальтеновой фракции, которую затем отделяют с помощью растворителя.

Предложен эффективный способ деасфальтизации и деме­таллизации тяжелого нефтяного сырья, содержащего смолы, металлы, серу, азот и асфальтены, в многостадийном экстракционном процессе; для экстракции используются алканы C_{3-6} или их смеси. Эффективность экстракции достигается за счет того, что растворитель и нефтяное сырье поступают в экстракционную колонну противотоком. Тяжелые нефтяные фракции освобождаются от содержащихся в них металлов (путем обработки паром) и промываются затем растворителем. Рассматриваются схемы глубокой переработки остаточного сырья для увеличения выхода моторных топлив или получения котельного топлива с низким содержанием серы и металлов. Есть также и способ абсорбционной очистки нефтяного сырья от переходных металлов, их соединений и органических комплексов при температурах от 200 до 700 °С в присутствии $\text{CaSiO}_3 \times \text{H}_2\text{O}$.

На ряде нефтеперерабатывающих предприятий применяется способ каталитической гидроочистки (при высоком давлении водорода и $t=400$ °С) в трехфазном реакторе на катализаторах типа $\text{Co} \times \text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$; это позволяет осаждать металлы в виде сульфидов на катализаторе. Предложен метод мокрого гранулирования несгоревшего углерода из водной суспензии золы, полученной в результате сгорания углеводородов на связующем веществе при рН 7-10. При этом гранулированный углерод используется в качестве топлива, а ванадий накапливается в осадке золы, откуда может быть выделен известными способами.

Из экстракционных методов очистки нефтей и нефтепродуктов от порфириновых соединений никеля и ванадия используется экстракция этиленкарбонатом, пропиленкарбонатом, этилентритиокарбонатом или диметилсульфатом, она осуществляется при 80-200 °С и отношении растворитель: сырье $> 0,1$. Этот метод наиболее эффективен при очистке деасфальтированных нефтей и вакуумных газойлей для избежания отравления катализатора крекинга при дальнейшей переработке. С целью повышения стабильности процесса гидроочистки атмосферных и вакуумных нефтяных остатков гидродеметаллизацию можно проводить в две стадии, на первой из которых температура на 5-25 °С ниже, чем на второй. Это приводит к более равномерному распределению отложения металлов на катализаторах обеих стадий, а также позволяет повысить степень удаления серы в процессе гидрообессеривания исходного сырья.

По схеме процесса деме­таллизации при каталитическом крекинге остатка нефти использован реактор с неподвижным слоем катализатора при $t=380-420$ °С и под давлением водорода. Оказалось, что в данном процессе глубина очистки от ванадия выше, чем от никеля, причем при очистке от ванадия она находится в линейной зависимости от степени удаления асфальтенов. Увеличение содержания никеля в высокомолекулярных соединениях нефти связано с накоплением в этой фракции

никельсодержащих соединений (образующихся при превращении асфальтенов), а скорость удаления металлов из различных фракций тяжелых остатков неодинакова. Эффект отложения металлов на кобальтомолибденовом катализаторе при гидрообработке металлсодержащих нефтепродуктов предложен и для анализа следов ванадия в нефтях.

Для избирательного отложения ванадия и никеля в псевдоожиженном слое был использован катализатор крекинга, представляющий собой смесь частиц цеолита и оксидов металлов. В качестве сырья была взята смесь вакуумного газойля и нафтенатов ванадия и никеля. Экстракция оксидов последних из растворов их нафтенатов в бензоле при 80 °С показала, что наибольшее сродство к ванадию имеет основной оксид MgO, а к никелю - разные кислые оксиды (кроме SiO₂). Оказалось, что смешение катализатора крекинга с оксидами металлов может повысить устойчивость катализатора к отравлению этими металлами.

Методы нефтепереработки, предлагаемые для промышленного использования, среди всего прочего, должны учитывать и такой важный фактор, как недопущение потерь и выброса в атмосферу образующегося высокотоксичного оксида V₂O₅. Для улавливания ванадия из золы предложены электрофильтры. Такой способ очистки внедряют на электростанциях, но он может быть полезен и в нефтехимических производствах. Если зола содержит большие количества металлов (0,5-1,0 % Ni 1,9-3,4 % V), то эти металлы можно эффективно выщелачивать в слабокислых восстановительных условиях.

Выщелачивание тяжелых нефтяных остатков в настоящее время - наиболее распространенный и эффективный метод извлечения микроэлементов нефти, концентрирующихся в этих остатках в процессе производства. В качестве экстрагента здесь пригодны не только щелочи, но и кислоты и некоторые оксиды как добавки. Очень часто процесс выщелачивания проводят в несколько стадий, используя щелочи и кислоты на определенных этапах. Выщелачивание с помощью HCl показало наилучшую экстракционную способность по отношению ко всем металлам (V, Ni; Fe, Mg). Такую же операцию с применением NaOH отличает наиболее высокая селективность по ванадию. При ее повторении из раствора выделяется 67 % этого металла, а после еще одной стадии с HCl суммарное извлечение достигает даже 100 %. Также можно легко достичь 94 %-го выделения ванадия из шлака.

При выщелачивании H₂SO₄ с добавкой гипохлорита Na (который кроме окислительных свойств обладает еще и способностью хорошо смачивать поверхность кокса) из конечных продуктов процессов флексикокинга удавалось извлечь ванадия на 99 % и 40 % соответственно. Для коксов ТГ и ТДАДМ степень извлечения его оказалась намного ниже ожидаемой, что наводит на мысль о неразрушаемых порфириновых и непорфириновых комплексах ванадия. Поэтому для перевода последних в V₂O₅, легкоэкстрагируемый кислотой, требуется дополнительная термическая обработка в присутствии кислорода воздуха, которую следует проводить при

температурах не выше 500 °С (во избежание уноса летучих оксидов). Наибольший прогресс в получении ванадия из нефтей достигнут в тех технологиях, где он извлекается после максимального удаления углеводородов. Концентрация ванадия при этом, естественно, последовательно повышается по направлению использования: нефть < высококипящий нефтяной остаток < кокс.

Совершенно очевидно, что для планирования процессов по извлечению металлов из нефтей требуется точная оценка содержания M^{n+} в продуктах нефтепереработки. Наиболее распространенным и широко используемым методом определения ванадия и никеля в нефтях являлся до последнего времени нейтронно-активационный анализ (НАА), который не требует предварительного разрушения образца и по сравнению с другими методами обладает высокой точностью и хорошей воспроизводимостью. Правда, с НАА конкурируют атомно-абсорбционная спектроскопия ААС и эмиссионный спектральный анализ (с использованием, например, индукционной плазмы как нетрадиционного источника возбуждения). Однако такие методы требуют пробоподготовки, подчас довольно длительной и многоступенчатой. Приведем результаты ААС-определения ванадия в тяжелых нефтяных остатках (с предварительной стадией экстракции), которые хорошо согласуются с данными НАА-анализа (табл. 3).

Но как бы ни были точны разнообразные спектральные методы, все же большие преимущества имеют те из них, которые исследуют вещество в нативном виде. Для металлов в нефтях, особенно ванадия, вполне применим метод ЭПР, который показал, что V (IV) в нефти, как и VO^{2+} , имеет спектр, состоящий в растворе из двух групп линий (по 8 в каждой группе). Спектр ЭПР ванадилэтиопорфирина, растворенного в хлороформе, совпадает со спектром ЭПР нефтепродукта, содержащего ванадий. Установлено, что при $t = 20-100$ °С сохраняется постоянство отношения интенсивности спектров исследованных нефтей и растворов асфальтенов в бензоле к стандартному нефтяному образцу (с погрешностью до 10%).

Таблица 3 - Сравнительные результаты определения ванадия методами ААС и НАА

Экспериментальные условия		Нефтяные остатки				Коксы			
		концентр. V, 10 ⁻² %		часть из исходного, %		концентр. V, 10 ⁻² %		часть из исходного, %	
t, °С	время, ч	ААС	НАА	ААС	НАА	ААС	НАА	ААС	НАА
410	1	4,3	4,3	75,3	75,8	14,0	13,6	24,7	24,2
420	1	3,9	5,4	50,8	63,6	14,0	11,6	49,2	26,4
425	1	6,6	6,4	54,6	63,1	19,0	12,9	45,4	36,9
430	1	3,6	3,6	27,1	31,0	13,1	10,8	72,9	69,0
425	0,5	2,5	2,4	66,8	58,4	17,0	12,2	33,2	41,6
425	1	6,6	6,4	54,6	63,1	19,0	12,9	45,4	36,9
425	1	3,5	3,6	23,6	29,8	14,0	10,6	76,4	70,2
425	1	1,1	1,6	2,6	3,6	12,0	10,9	97,4	96,4

Интенсивность сигнала ЭПР V (IV) в нефти при разбавлении бензолом изменяется пропорционально концентрации ванадия, а амплитуда его одинакова как для нефтей, так и асфальтенов. В ряде случаев метод ЭПР более предпочтителен из-за своей экспрессности, достаточной чувствительности, точности (также простоты и пробоподготовки образцов для анализа) и возможности непрерывного количественного определения ванадия в технологическом потоке. Предел обнаружения V (IV) в присутствии V (V) достигает 4×10^{-5} г-ат/л. Посредством ЭПР сделана попытка контролировать процесс нефтеперегонки на предмет содержания ванадия в потоке углеводородов.

Log суммы интенсивностей пяти изотропных и шести анизотропных линий в спектре ЭПР предложено использовать для определения ванадия. Сумма эта линейно зависит от содержания ванадия в потоке (коэффициент корреляции 0,998). Дана схема с проточным датчиком, помещенным и резонатор спектрометра ЭПР, и сравнением интенсивности аналитических линий с интенсивностью образца сравнения. Для анализа твердых образцов на содержание в них ванадия начинают применять и рентгеновские методы, в которых по энергии разрыва связи можно определить характер этой связи и степень окисления данного элемента. Химические же методы анализа металлов, в том числе ванадия и никеля, основаны на переводе металлосодержащих соединений из твердых образцов в раствор и последующем определении обоих металлов и растворе общепринятыми методами.

Из множества существующих методов определения металлов в нефтях следует выбирать те, которые основаны на независимости результатов определений от химического состава, валентности и формы нахождения элемента в анализируемом объекте. Метод должен быть пригодным для разнородных по физическим свойствам материалов, а реализовывать его желательно в относительно простой по конструкции аппаратуре. Важна и

возможность анализа широкого диапазона определяемых концентраций - от минимальных количеств до 100 %. В химическом анализе должна быть представлена надежность и правильность определений в сочетании с требуемой точностью и воспроизводимостью. Эти требования относятся и к физическим методам анализа образцов без их разрушения, поскольку пусть незначительные, но потери все же имеются.

Для экспрессной оценки промышленной значимости нефтей, содержащих ванадий, и целесообразности сооружения промышленной установки по извлечению из них ванадия комплексному исследованию подвергают продукты разных месторождений, где концентрации ванадия и никеля могут варьировать в очень широких пределах (от тысячных до десятых долей процента). Содержание всех прочих металлов в нефтепродуктах не сопоставимо со сравнительно высоким содержанием ванадия и никеля.

Вряд ли целесообразным может оказаться выделение из нефтей железа, которое распределяется по всему интервалу температур кипения фракций, и его содержание на много порядков ниже по сравнению с содержанием в рудах. Это можно отнести и к алюминию, меди, кобальту, марганцу и некоторым другим металлам. Редкоземельные металлы в нефтях, возможно, и заслуживают внимания с целью их выделения. Токсичные элементы, подобные ртути, должны быть идентифицированы главным образом для того, чтобы избежать попадания их в атмосферу в процессах нефтепереработки. В больших количествах в нефтях присутствует хлор (порядка 10^{-2} %), фтор в них не обнаружен. Йод имеется в низкокипящих, а бром - в высококипящих фракциях.

Существующие способы сжигания мазутов не обеспечивают полной утилизации золы, и основная ее часть (75-80 %) выбрасывается с дымовыми газами в атмосферу. К сожалению, большой объем токсичных сбросов при переработке зольных остатков - вот основное препятствие к их использованию как ванадийсодержащего сырья.

Из всего вышеизложенного видно, насколько важна и актуальна проблема элементов - металлов нефти и какую выгоду можно извлечь при рациональном использовании отходов нефтехимических производств. Известно, что в странах с высокоразвитой нефтехимической промышленностью приняты жесткие законы в отношении нефтеотходов, отравляющих природу металлами. Однако здесь все еще имеется ряд нерешенных вопросов:

- до сих пор неизвестны загрязнения прошлых лет, когда не принималось никаких надлежащих мер;

- дальнейшее развитие нефтехимии связывают с введением все новых и новых металлсодержащих катализаторов риформинга, крекинга и др., причем некоторых из них с токсичными свойствами;

- неясен и синергизм двух и более различных тяжелых металлов по отношению к окружающей среде.

Постоянное присутствие ванадия при анализе любых живых

организмов дает возможность предположить, что этот металл необходим. Он используется в процессе метаболизма жиров, подавляя синтез холестерина и приводя к снижению уровня последнего в крови. В организме зрелого человека имеется около 18 мг этого металла, причем накапливается он в эмали и дентине зубов, стимулируя их минерализацию и подавляя тем самым развитие кариеса. Однако даже нанограммовые дозы ванадия оказывают токсическое действие: индекс токсичности (летальная доза) равен 2,86, а при подкожном введении ЛД₁₀₀ - 2,72. Острое отравление ванадием отмечается только в его производстве. Норма, являющаяся безопасной, составляет до 2 мг/день, толерантность человека к ванадию не исследована.

Итак, ванадий - элемент необходимый, но в то же время и токсичный. Наибольшей токсичностью обладают соединения пятивалентного ванадия, но именно они в основном и присутствуют в зольных остатках и продуктах таких процессов, как ТГ и ТДАДМ (после термической окислительной обработки). С одной стороны, оксид V₂O₅ может быть подвергнут кислотной экстракции, поэтому ванадийсодержащие соединения нефти в конечном счете должны быть переведены в эту форму. С другой стороны, необходим жесткий контроль во избежание попадания этого вещества в атмосферу.

Еще раз подчеркнем, какие неисчерпаемые возможности открываются при внимательном изучении остаточных продуктов нефтепереработки. О необходимости их рационального использования еще в 1903 г. писал Д.И. Менделеев: «Топить нефтяными остатками, не значит топить соломой, а все равно, что топить едва вытрясенными снопами, которые дали самое зрелое зерно. Плохими хозяевами назвали бы тех, которые бы жгли солому, не вымолотив ее по возможности начисто».

Другие горючие ископаемые (угли, торфы, сланцы) тоже содержат многие элементы. Процессы накопления различных элементов неодинаковы (повышенные концентрации в исходном растительном материале, сорбция из циркулирующих водных растворов на стадии торфообразования или уже сформировавшимися угольными пластами и др.). В добываемых углях содержатся практически все элементы периодической системы в концентрациях, больших (или равных) кларкам - в расчете на всю массу угля - и существенно выше кларка - в расчете на минеральное вещество. Элементы, содержание которых (на массу угля) < 0,1 %, называют микроэлементами. Из этих элементов выделяют группу, способную образовывать соединения, опасные для жизнедеятельности человека, животных или растений. Это Hg, Be, As, Cr, Zn, Pb, Se, Sr, Mg, Ni, V, Co, Cu, Ti, Zr и естественные радионуклиды (U, Ra, Th, Rn).

Соединения некоторых из них могут быть канцерогенами (As, Be, Cd, Se, Ni), мутагенами (Se, As, Hg, Cr), сильными аллергенами (Ni, Be), вызывать различные опасные заболевания дыхательной (Be, Cd, Mn, V, As) или пищеварительной (As, Se) систем и др. По расчетам Агентства по охране окружающей среды (США), в этой стране промышленными предприятиями в окружающую среду выбрасываются тонны таких элементов, что вызывает до 3000 смертей в год от рака. Несмотря на относительно низкое их содержание

в горючих ископаемых, вследствие громадных объемов сжигания на промышленных предприятиях в атмосферу выбрасываются значительные их количества. Характеристики этого процесса не получены из-за трудностей, связанных с точной аналитической оценкой средних содержаний в топливе отдельной электростанции или котельной, а также по причине отсутствия представлений о химическом поведении этих соединений при сжигании. Однако, по ориентировочной оценке европейских специалистов, в суммарном объеме выброс от сжигания углей состоит из Be, Sb, Mo, Se, Zr, Co, As, Cr, Cu, Mn, Cd, а от сжигания мазутов - из V, Co, Se и Mo.

Описаны случаи массовых отравлений людей и животных, причиной которых были выбросы токсичных элементов при сжигании углей. Так, например, отравлением соединениями селена объясняют вспышки эпидемий в Китае, сопровождавшихся поражением нервной системы, выпадением волос, ногтей и высокой смертностью, а также массовую гибель рыб в озерах Техаса и тысяч птиц в Калифорнии. Отравления людей ртутью наблюдались вблизи некоторых электростанций в США и на Украине. Для подавляющего большинства опасных металлов определены и регламентированы (в России и других странах) ПДК в атмосфере и грунтовых водах.

Следует отметить, что токсичное действие ряда из перечисленных выше элементов проявляется только при содержании выше определенного уровня. С другой стороны, неблагоприятные последствия могут наблюдаться и в результате недостаточных их количеств, поступающих в организм. Например, отчетливые болезненные симптомы у людей и поражения копытных животных приписывают дефициту того же селена, так как при введении в пищевой рацион селената натрия наблюдалось выздоровление или заметное улучшение состояния.

Согласно экспериментальным данным, практически все количество ванадия в исходных нефтях при переработке переходит в тяжелые фракции, а в случае конверсии последних в моторные топлива - в кокс (поэтому и происходит концентрирование ванадия в коксе). В зависимости от состава и свойств коксов, они могут быть использованы в электродной промышленности в качестве восстановителей, а также как исходное сырье для сжигания. Так, например, в США ежегодно получают около 30 млн. т нефтяного кокса (с содержанием серы более 2 %), который обычно рассматривают как энергетическое топливо. Концентрация в коксе ванадия в несколько раз выше, чем в исходной нефти, следовательно, при сжигании подобных коксов возникают две взаимно связанные задачи:

- а) снижение (или полное исключение) выброса в окружающую среду экологически опасных соединений ванадия;
- б) возможность получения ванадия из отходов.

Решение этих двух задач во многом определяется пониманием химического поведения ванадия в указанных процессах.

Исходный нефтяной кокс удалось газифицировать в неподвижном слое смесью воздуха и водяного пара (при молярном соотношении 1:0,5 и температурах 885 °С и 935 °С); в течение опыта замеряли объемы и составы

газов. Составы исходного кокса и полученных твердых продуктов, отобранных через 15, 30 и 60 мин. после начала газификации (соответствующих 2 %, 28 % и 59 %-ным степеням реагирования углерода) исходного кокса. В исходном коксе содержалось (%): V - 0,46; Ni - 0,17; Fe - 0,09; Ca - 0,002; Al - 0,005. Состав золы и газов, образовавшихся при газификации, представлен в табл. 4 и 5.

Таблица 4 - Химический состав газа после газификации кокса

Номер образца	Содержание в газе, об. %						
	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	H ₂ S	O ₂	N ₂
1	11,0	15,1	3,1	9,7	0,3	0,7	60,0
2	9,5	19,0	2,0	10,8	0,3	0,8	57,0
3	8,6	15,0	1,5	12,7	0,4	1,6	60,0
4	10,7	20,3	3,5	6,3	0,3	0,5	58,3
5	11,2	20,8	2,3	8,5	0,4	0,3	56,5
6	10,1	24,6	1,5	9,5	0,2	1,1	53,1

Таблица 5 – Зональность и состав нефтяного кокса и продуктов его газификации

Номер образца	Время после начала газификации, мин.	Степень реагирования углерода, %	Температура газификации, °С	Выход по золе, %	Содержание элементов		
					C	H	S
1	0	0	-	1,15	95,2	0,52	2,32
2	15	12	885	1,29	95,3	0,15	2,23
3	30	28,1	885	1,59	95,1	0,178	2,18
4	60	59,3	885	2,83	94,6	0,1	2,47
5	15	15,7	935	1,28	95,1	0,26	2,22
6	30	34,7	935	1,58	94,2	0,18	2,30
7	60	70,0	935	3,96	92,1	0,12	2,59

Общее содержание ванадия в образцах определяли двумя методами с практически одинаковыми результатами. По первому методу обработку образцов проводили концентрированной азотной кислотой с последующим выщелачиванием водой и определением ванадия в растворе ААС. Второй метод заключался в сплавлении образцов с содой, последующем выщелачивании ванадия водой и определении его в виде ванадий-вольфрамофосфорной гетерополикислоты. Прямые же физико-химические методы (рентгенофазовый и ИКС) не могли быть применены для определения формы соединений ванадия из-за относительно низких его концентраций и в исходном коксе, и в продуктах его газификации.

Подчеркнем еще раз необходимость и важность новых и новейших методов анализа (главным образом инструментальных) в определении качества и количества микроэлементов в нефтях и в продуктах нефтепереработки.

Глава 7

Экотоксикология соединений нефти

Во многие мудрости - многие печали.

Из Экклезиаста

Предприятия нефтяной отрасли при соответствующих условиях загрязняют окружающую среду множеством опасных веществ разной токсикологической значимости. В качестве загрязнителей, помимо собственных (природных) углеводородов и продуктов их (переработки, содержатся катализаторы, ПАВ, ингибиторы, щелочи и кислоты, вещества, образующиеся при химическом превращении нефтей и нефтепродуктов.

Углеводороды. Токсичность нефтепродуктов и выделяющихся газов определяется сочетанием углеводородов, входящих в их состав. Тяжелые бензины являются более токсичными по сравнению с Легкими, а токсичность смеси углеводородов выше токсичности ее отдельных компонентов. Значительно возрастает токсичность нефтепродуктов при переработке сернистых нефтей, наиболее вредной является комбинация углеводорода и сероводорода и проявляется она быстрее, чем при изолированной их действии. Влияние на организм углеводородов в сочетании с H_2S многообразно, прежде всего страдает центральная нервная система, поражается мозг как высший центр нервной системы.

ПАВ - поверхностно-активные вещества, применяемые при нефтедобыче, промывки емкостей и т. д.

Углеводороды влияют и на сердечно-сосудистую систему, а также на гемолитические показатели крови (снижается содержание гемоглобина и эритроцитов). Возможны поражение печени, нарушения в эндокринном аппарате организма. Действие паров газоконденсатов зависит от их состава, а нефть, бедная ароматическими углеводородами, приближается к бензинам. Пары сырой нефти малотоксичны, большее воздействие оказывает жидкая нефть на кожу, вызывая дерматиты и экземы.

Пары бензина проникают в организм человека через дыхательные пути или всасываясь в кровь из желудочно-кишечного тракта (через кожу слабо). В основе действия бензина на организм лежит его способность растворять жиры и липиды. Бензин поражает центральную нервную систему и кожные покровы, может вызывать (острые и хронические) отравления, иногда со смертельным исходом. Все виды бензина обладают более или менее выраженным действием на сердечно-сосудистую систему и на процессы обмена. Известно, что кора головного мозга влияет на деятельность всех органов и организма в целом, обеспечивая процесс приспособления его к условиям окружающей среды, а также тесное взаимодействие верх органов чувств. Раздражение рецепторов обонятельного анализатора вызывает возбуждение в коре головного мозга, которое, распространяясь, вовлекает в процесс центры органов зрения и слуха. При остром отравлении бензином

состояние напоминает алкогольное опьянение. Острые отравления наступают при концентрации паров бензина в воздухе 0,005-0,010 мг/м³, а при 0,040 мг/м³ смерть человека почти мгновенна. В результате частых повторных отравлений парами бензина развиваются острые нервные расстройства, но при многократных воздействиях небольших количеств формируется привыкание, что связано с понижением чувствительности.

Керосин. Общее действие керосина сходно с бензином, но раздражающее влияние его паров на слизистые выражено сильнее. По токсическим концентрациям пары керосина близки к парам бензина, но они действуют и на кожу, вызывая дерматиты и экземы, подобно мазутам, газойлям, смазкам.

Предельные углеводороды химически наиболее инертны, но являются сильнейшими наркотиками. С увеличением числа атомов углерода их наркотическая сила растет, зато ослабляется ничтожной растворимостью в воде и крови. В производстве наиболее часто сталкиваются с ними как растворителями. Характерна неустойчивость реакций центральной нервной системы, возникающая под воздействием паров углеводородов, и это не только при высоких, но и при низких (пороговых) концентрациях. Контакт вызывает покраснение, зуд, пигментацию кожи. Присутствие H₂S и повышенная температура значительно усиливают токсичность.

Природный газ обычно рассматривается как безвредный, но по действию он идентичен предельным углеводородам, главная опасность связана с удушьем при недостатке кислорода. Это может происходить при большом содержании метана CH₄ в воздухе, когда парциальное давление и удельное содержание кислорода резко уменьшаются. Природные газы, содержащие H₂S, очень токсичны, известно большое число молниеносных отравлений такими газовыми смесями. Освобожденный от H₂S, природный газ при концентрациях в воздухе (только до 20 %) не дает токсического эффекта.

Оксид углерода CO - бесцветный газ без вкуса и запаха, плотность 0,967, коэффициент растворения в крови человека 0,1709. Токсичность оксида углерода для человека связана с высокой его способностью вступать в реакцию с железом гемоглобина, образуя карбоксигемоглобин, неспособный транспортировать кислород из легких к потребляющим тканям. Наступает аноксемия, отражающаяся, прежде всего, на центральной нервной системе, усиливается атеросклеротический процесс.

Диоксид углерода CO₂ - бесцветный, тяжелый, малореакционноспособный газ, при низких умеренных температурах обладает слегка кисловатым запахом и вкусом. При содержании в воздухе до 1 % не оказывает токсичного воздействия, но при 4-5 % раздражает органы дыхания, а при 10 % вызывает сильное отравление.

Углекислый газ оказывает наркотическое действие на человека и может изменять его поведение (походку, реакцию зрачков и др.). В воздухе содержится примерно 0,04 % CO₂. ПДК CO₂ в воздухе составляет 1 %. В относительно малых количествах CO₂ стимулирует дыхательный центр, в

больших - угнетает его и вызывает повышение содержания адреналина в крови.

Сероводород H_2S - бесцветный газ, с неприятным запахом, ощущается даже при незначительных концентрациях (1:1000000), но прямой пропорциональности между концентрацией сероводорода и интенсивностью запаха не наблюдается. Сероводород вообще является наиболее токсичным ингредиентом в атмосфере предприятий по добыче и переработке высокосернистых нефтей, в том числе и как примесь в характерных загрязнителях воздушного бассейна. Плотность H_2S по отношению к воздуху 1,912, поэтому он скапливается в низких местах (ямах, колодцах, траншеях). Легко растворяется в воде и переходит из растворенного в свободное состояние. В организм сероводород поступает главным образом через органы дыхания и в небольших количествах через кожу и желудок. При вдыхании сероводород задерживается в верхних дыхательных путях. При соприкосновении с влажной поверхностью слизистых H_2S реагирует с щелочами, образуя сульфиды оказывают прижигающее действие. В основе токсикодинамики сероводорода лежат три процесса: действие на центральную нервную систему, окислительные процессы и на кровь.

В небольших количествах сероводород угнетает центральную нервную систему, в умеренных же возбуждает, а в больших - вызывает паралич, в частности, дыхательного и сосудистого центров (изменения эти во многих случаях функциональны и обратимы). Сероводород оказывает токсичное действие на механизмы окислительных процессов, снижает способность крови насыщаться кислородом. При хроническом отравлении способность гемоглобина к поглощению кислорода снижается до 80-85 %, при остром - до 15 %. Наблюдается также и подавление окислительной способности тканей.

Действие сероводорода на кровь происходит в две фазы: вначале количество эритроцитов повышается, затем падает, снижается содержание гемоглобина, повышаются свертываемость и вязкость крови. Окисление сероводорода в крови происходит очень быстро, зато 99 % сероводорода удаляется из организма в течение 3-5 мин. Поэтому его обнаруживают в крови лишь в том случае, если скорость поступления H_2S равна скорости окисления или превышает последнюю.

Сероводород - высокотоксичный яд. При концентрации свыше 1000 мг/м³ отравление наступает молниеносно, при концентрации 140-150 мг/м³ и действии в течение нескольких часов наблюдается раздражение слизистых. После перенесенного острого отравления часто отмечаются такие заболевания, как пневмония, отек легких, менингит и энцефалит. Привыкания к сероводороду не наступает. Наоборот, наблюдается повышение чувствительности, и после перенесенных легких отравлений повторные становятся возможными при меньших концентрациях его в воздухе. Сероводород при добыче и переработке нефти действует не изолированно, а в сочетании с различными углеводородами, и при одновременном комбинированном воздействии веществ может изменяться сам характер его токсического влияния. Иногда суммарный эффект

комбинированного действия смеси отдельных компонентов превосходит сумму действия этих компонентов в отдельности (синергическое действие). H_2S губительно влияет не только на человека, но и на всю живую природу!

Меркаптаны RSH - высокотоксичные сераорганические соединения, образуются при термическом воздействии на нефтяные соединения, содержащие серу. Меркаптаны обнаруживаются в воздухе нефтегазопромысловых и перерабатывающих заводов в меньших концентрациях, чем сероводород. Меркаптаны (особенно низкомолекулярные) обладают ярко выраженным специфическим и отвратительным запахом, благодаря чему могут быть обнаружены в воздухе в концентрации до 2×10^{-9} мг/м³. По этой причине их используют для одорирования природного газа.

Диоксид серы SO_2 - бесцветный газ с резким запахом, раздражает дыхательные пути, образуя на их влажной поверхности серную и сернистую кислоты. Он оказывает общее токсическое действие, нарушает углеводный и белковый обмен. Порог раздражающего действия диоксида серы находится на уровне 20 мг/м³, остротоксичны более высокие его концентрации (выше порога раздражения). При концентрации 20-60 мг/м³ SO_2 обжигает слизистые дыхательные пути и глаза (чихание, кашель), при 120 мг/м³ вызывает одышку, синюшность, человек переносит эту концентрацию только в течение 3 мин. При воздействии в течение 1 мин. в концентрации 300 мг/м³ теряет сознание.

Доказана зависимость частоты острых респираторных заболеваний и хронических заболеваний легких у взрослых и детей от загрязнения SO_2 атмосферного воздуха. Порог рефлекторного действия на функциональное состояние коры головного мозга лежит на уровне 0,6 мг/м³. При изучении порога запаха SO_2 для человека оказалось, что большинство ощущает запах газа в концентрации 2,6 мг/м³, а наиболее чувствительные - даже 1,6 мг/м³. Таким образом, ПДК 0,5 мг/м³ находится ниже порога ощущения запаха и рефлекторного влияния на дыхание и функциональное состояние коры головного мозга. При одновременном присутствии в воздухе диоксида SO_2 и триоксида SO_3 серы ПДК обоих веществ соответственно снижается; токсичность SO_2 резко возрастает при одновременном воздействии SO_2 и монооксида углерода CO . При концентрации сернистого ангидрида в воздухе 26 мг/м³ хвойные деревья погибают в течение нескольких часов. При 5,2-25,0 мг/м³ наблюдается острое отравление хвойных и лиственных пород, а при 1,8-5,2 мг/м³ происходит хроническое их отравление.

Оксид азота NO - малоактивный в химическом отношении бесцветный газ, лишенный запаха и плохо растворимый в воде, быстро окисляемый в диоксид азота; скорость окисления зависит от температуры, атмосферного давления и концентрации NO . Оксид азота - кровяной яд, он, как и CO , блокирует гемоглобин, оказывает прямое влияние на центральную нервную систему, обладает наркотическим действием.

Диоксид азота NO_2 - красно-бурый газ с удушливым запахом, легко сжижается при -21 °C в красно-бурюю жидкость. При температуре >140 °C

начинает распадаться на NO и O₂, а при температуре 600 °С распадается полностью. Диоксид азота вызывает серьезные повреждения, воздействуя непосредственно на дыхательные ткани и препятствуя работе легких. За пребывание 3-5 лет в среде с концентрацией NO₂ 0,8-5 мг/м³ развиваются хронические бронхиты, эмфизема легких, астма. Наиболее серьезным последствием воздействия NO₂ является снижение сопротивляемости организма к легочным заболеваниям. Повышение концентрации оксидов азота в воздухе действует не только на людей, но и на растительный мир. Все более угрожающие масштабы принимает воздействие на окружающую среду кислотных дождей, представляющих собой слабые растворы азотистой и азотной кислот, образующиеся при взаимодействии оксидов азота с атмосферной влагой. Под воздействием кислотных дождей происходит закисление почв, обеднение их питательными элементами, что снижает продуктивность сельскохозяйственных культур и увеличивает кислотность поверхностных водоемов. В результате кислотных дождей происходит деградация и гибель целых лесных массивов.

Бенз(а)пирен C₂₀H₁₂ - наиболее распространенный в окружающей среде из ряда канцерогенных полиароматических углеводородов (ПАУ). Под ПАУ понимают, как правило, соединения с числом конденсированных колец от двух до шести, с молекулярной массой от 128 до 278. Он выделен в качестве индикатора для всей группы ПАУ, и для него в России утверждены жесткие ПДК. Бенз(а)пирен способствует образованию опухолей, поражает дыхательную и нервную системы. Главным условием образования ПАУ является температура 800-1000 °С. Он провоцирует возникновение ряда онкологических заболеваний.

Таким образом, основными загрязнителями атмосферного воздуха от нефтяных предприятий являются:

- компоненты нефти и природного газа - углеводороды, сероводород, диоксид углерода, меркаптаны, выделяющиеся в воздушный бассейн при добыче, переработке и транспортировке;

- оксиды углерода, оксиды азота, оксиды серы, пары воды, образующиеся при эксплуатации оборудования, использующего топливо;

- серная пыль, образующаяся при получении из природного газа, богатого сероводородом, элементарной серы, сажа, поступающая в атмосферу от заводов по производству техуглеродов;

- токсичные химические реагенты, используемые при бурении, добыче, транспортировке и на разных стадиях подготовки и переработки газа (буровые шламы, глинистые растворы, метанол, диэтиленгликоль и др.). Характеристика наиболее распространенных загрязняющих веществ приведена в табл. 6.

Из данных табл. 6 видно, что высокоопасными (санитарный класс 2) ядовитыми компонентами природного газа являются меркаптаны (этилмеркаптан), оксиды азота и сероводород; умеренно опасными - метанол, диоксид серы (санитарный класс 3); малоопасными (санитарный класс 4) - оксиды углерода, серная пыль, предельные углеводороды. К классу 1

(чрезвычайно опасные) относятся бенз(а)пирен, тетраэтилсвинец, ртуть и другие металлы нефтей.

Таблица 6 Характеристика вредных веществ в атмосфере нефтеперерабатывающих заводов

Наименование вещества	Химическая формула	Молекулярная масса	Класс опасности (санитарный класс)	Предельно допустимые концентрации вредных веществ в атмосферном воздухе, мг/м		
				Рабочая зона	Населенные пункты	
					максимальная разовая	среднесуточная
Углеводороды предельные	C ₁ -C ₁₀	-	4	300	-	-
Метан	CH ₄	16	4	300	50	-
Этан	C ₂ H ₆	30	4	155	100	-
Пропан	C ₃ H ₈	44	4	100	70	-
Бутан	C ₄ H ₁₀	58	4	300	200	-
Пентан	C ₅ -C ₁₂	60	4	-	100	25
Гексан	C ₁₆ H ₁₄	86	4	300	60	-
Газовый конденсат	-	75	4	100	5	-
Бензин	-	-	4	100	5	1,5
Дизтопливо	-	-	4	300	100	-
Сероводород	H ₂ S	34	2	10	0,08	-
Сероводород в смеси с углеводами	C ₁ C ₁ ,	-	3	3	-	-
Серная пыль	-	32	4	300	6	-
Сернистый ангидрид	SO ₂	64	3	10	0,5	0,05
Сажа	-	12	3	4	0,15	0,05
Сероуглерод	CS ₂	76	2	1	0,03	0,005
Оксиды азота:		-	2	2	0,085	-
оксид азота	NO	30	3	-	0,4	0,06
диоксид азота	NO ₂	46	2	5	0,085	0,04
Оксид углерода	CO	28	4	20	0,5	3,0?
Метилмеркаптан	CH ₃ SH	4S	f	0,8	9 x 10 ⁻⁶	-
Бенз(а)пирен	C ₂₀ H ₁₂	252	1	150 нг/м ³	-	1 нг/м ³
Диэтиламин	HN(C ₂ H ₅) ₂	-	4	30	0,05	0,05
Озон	O ₃	48	1	0,1	0,16	0,03
Фенол	C ₆ H ₅ OH	-	2	0,3	0,01	0,003
Пыль (нетоксичная)	-	-	3	0,5	0,05	0,15

На первом месте среди самых сильных токсикантов-металлов (после Рb и Hg) находятся ванадий и никель.

По характеру воздействия на человека нефтепромышленные яды

разделены на группы:

- нервные: тяжелые углеводороды, сероводород, метанол, меркаптаны, тетраэтилсвинец;

- раздражающие: оксиды азота, оксиды серы, аммиак;

- кровяные: монооксид углерода как образующий стойкий карбоксигемоглобин и вызывающий кислородное голодание;

- удушающие: метан, пропан (опасны при максимальных залповых утечках предельных углеводородов), азот, инертные газы (уменьшают содержание и парциальное давление кислорода в воздухе); человек погибает при содержании в атмосфере 16 % кислорода и парциальном давлении 118 мм рт. ст. от кислородной недостаточности.

Из всех перечисленных вредных веществ сероводород, диоксид серы, меркаптаны являются наиболее распространенными в серосодержащих газах. Они могут выделяться на всех стадиях технологического процесса, что определяет их высокую опасность для человека и природы.

Особую опасность для здоровья человека и особенно детей представляет тетраэтил(метил)свинец, добавляемый в низкокачественные бензины для повышения их качества. Такой бензин в России называется «этилированным». Название не отражает его состава и воздействия на атмосферу при сгорании. В других странах его называют leaded gasoline (бензин, содержащий свинец). Приведем пример, наглядно демонстрирующий губительное влияние Pb на здоровье детей (особенно) и взрослых (рис. 6).

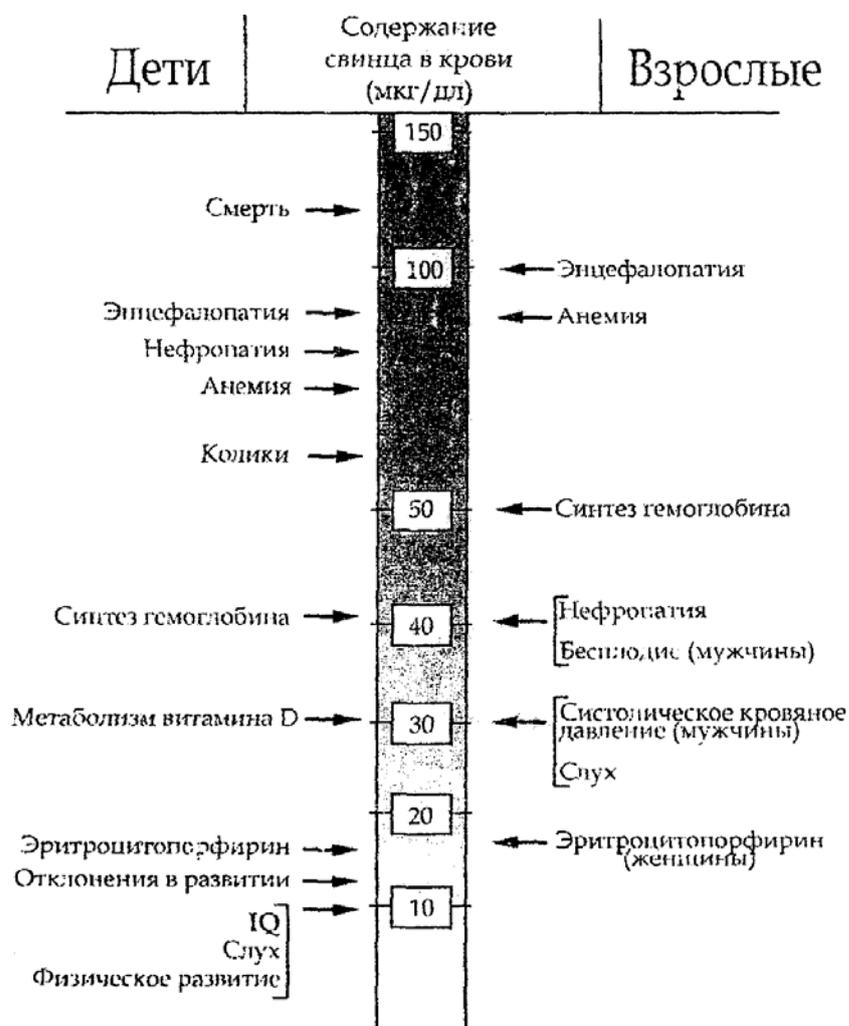


Рис. 6. Влияние свинца на состояние здоровья человека (взрослые и дети)

По этому поводу широко известно наставление французского эколога Ренэ Дюбуа: «И сама эта проблема столь очевидна, столь хорошо определена. И причины здесь совершенно ясны, и пути борьбы с этим загрязнением понятны. Так что если мы не искореним данное социальное преступление - тогда наше общество просто заслуживает всех тех бед, что ему были предсказаны заранее».

Глава 8

Особенности загрязнения нефтепродуктами

Научить никого ничему нельзя! Можно только указать путь, но пройти его каждый должен сам.

Радий Фиш

Основные особенности негативного воздействия на окружающую среду большинства нефтяных объектов хорошо известны:

- неравномерность загрязнения территорий самих объектов;
- загрязнение грунтов, зоны аэрации и первого от земной поверхности водоносного горизонта подземных вод (грунтового);
- локальные скопления нефтепродуктов в разных их химических формах.

Такие особенности обусловлены характером различных (по объемам, интенсивности, срокам возникновения и продолжительности) хронических и аварийных утечек и разливов нефтепродуктов. Но первостепенное значение в распределении загрязнения имеют все же аварийные ситуации, поскольку в последних случаях происходят потери больших количеств нефтепродуктов, значительная часть которых фильтруется в почву.

Потеря нефтепродуктов в пределах завода может происходить в отдельных точках (на локальных участках) его территории, например, при утечках из различных (по местоположению и удаленности) резервуаров хранения. Местоположение и интенсивность утечек могут изменяться во времени, например, в зависимости от изношенности материалов и оборудования резервуаров. Область загрязнения территории является не сплошной, а состоящей из отдельных пятен. В одно и то же время на одних участках грунты могут быть сильно загрязненными, на других - менее, а на третьих - и вовсе незагрязненными. Постоянное, непрекращающееся загрязнение территории завода вызывает вопрос: а нужно ли проводить очистку территории, если загрязнение все равно будет повторяться? Очистка необходима, но она должна носить разный характер во время эксплуатации объекта и после прекращения его использования.

Из всех видов нефтезагрязнения почвенной среды загрязнение горизонта грунтовых вод считается наиболее опасным, так как может быстро и широко распространяться за пределы первоначального участка и проникать в поверхностные воды (водотоки и водоемы), а также к водозаборным сооружениям, отбирающим подземные (или поверхностные) воды для целей водоснабжения.

Формы нахождения нефтепродуктов - это химическое и физическое состояния, при которых они перемещаются и скапливаются на земной поверхности, в почвах и подземных водах. Характер и разнообразие данных состояний зависят и от свойств нефтепродукта в целом и от специфических особенностей товарного вида; все связано с переработкой, транспортировкой,

хранением и распределением нефтепродуктов. Наиболее подвижны жидкие товарные продукты перегонки и переработки собственно нефтей - бензины, керосины, дизельные и котельные топлива, смазочные масла и некоторые другие виды. Главная особенность их - жидкостное фазовое состояние и общее свойство - подвижность, текучесть: высокая - у наименее вязких товарных видов нефтепродуктов (особенно у бензинов) и низкая - у наиболее вязких (мазотов и смазочных масел). Легкоподвижные виды жидких нефтепродуктов обладают повышенной способностью не только свободно растекаться по земной поверхности, но и быстро в нее проникать. Вторая важная особенность - плотность по отношению к воде: меньшая у всех легкоподвижных (и у большей части слабоподвижных) жидкостей и более высокая у некоторых весьма слабоподвижных нефтепродуктов. Последнее во многом определяет характер скоплений по отношению к горизонту грунтовых вод. Остальные формы - это водорастворенное, водно-эмульгированное, газообразное или сорбированное состояние нефтепродукта.

В разных почвенно-климатических условиях и для различных групп нефтепродуктов концентрация последних (при которой почвы можно считать загрязненными), неодинакова и зависит от способности почвы в данных условиях к самоочищению и от скорости распада продукта. По данным исследований в странах мира, в том числе в различных природных зонах России, рекомендованы пороговые уровни концентрации нефтепродуктов для характеристики разной степени техногенной загрязненности почв. Безопасным уровнем загрязнения считают уровень, при котором ни одно из негативных последствий не наступает вследствие загрязнения. Нижний безопасный уровень содержания нефтепродуктов в почвах на территории России отвечает низкому (второму) уровню загрязнения и составляет 1000 мг/кг. Ниже этого уровня в почвенных экосистемах разных природных зон происходят относительно быстрые процессы самоочищения, и негативное влияние на окружающую среду еще незначительно.

Верхний безопасный уровень содержания нефтепродуктов для разных природных условий неодинаков и зависит от типа почвы (пески, глины, супеси, суглинки), климатической зоны (температуры, количества осадков), состава нефтепродуктов (летучие, жидкие, вязкие, твердые).

Для различных природных условий рекомендуются разные верхние пределы безопасного уровня загрязнения:

- мерзлотно-тундрово-таежные районы - низкое загрязнение (до 1000 мг/кг);
- таежно-лесные районы - умеренное загрязнение (до 5000 мг/кг);
- лесостепные и степные районы - среднее загрязнение (до 10000 мг/кг).

В интервале загрязнения между нижним и верхним безопасными уровнями негативные процессы от загрязнения уже ощутимы, но они еще не приводят к необратимым явлениям в окружающей среде (табл. 7). Растительность постепенно восстанавливается, вторичное загрязнение вод не

достигает ПДК, процессы биораспада проходят относительно быстро, специальных рекультивационных мероприятий не требуется.

Таблица 7 - Уровни загрязнения почв нефтепродуктами

Уровень загрязнения	Общее содержание нефтепродуктов	
	мг/кг	%
Фоновый	до 100-500	до 0,01-0,05
Низкий	500-1000	0,05-0,1
Умеренный	1000-5000	0,1-0,5
Средний	5000- 10 000	0,5-1,0
Высокий	10 000-50 000	1,0-5,0
Очень высокий	более 50 000	более 5,0

При загрязнении грунтовых вод веществами техногенного происхождения и, прежде всего, нефтепродуктами над загрязненной поверхностью подземных вод формируется газовая оболочка из углеводородов. Формирование газовой оболочки происходит в две стадии. Первая стадия - это выход (испарение) наиболее легких углеводородных молекул из жидкого состояния в воздушное с повышением их концентрации и давления над источником образования. Вторая стадия - перемещение углеводородных молекул внутри воздушной оболочки в сторону уменьшения концентрации и давления испарившихся углеводородов, и в этом случае перемещение происходит вверх к поверхности земли, а также в боковые стороны.

Источником поступления углеводородов в воздух является поверхность линзы жидких нефтепродуктов или поверхность загрязненных ими грунтовых вод. И поверхность линзы, и поверхность загрязненных вод являются локальными образованиями и имеют конечные размеры. Но так как их размеры весьма значительны (радиус линзы может составлять сотни метров), загрязненную поверхность грунтовых вод представляют «бесконечно протяженной». Все перечисленное не характерно для иных ископаемых - природного газа, разнообразных руд и минералов.

Переработка нефти на любом нефтеперерабатывающем заводе (НПЗ) связана с потреблением целого ряда побочных веществ и реагентов для технологических функций. К ним относятся:

- вода для различных производственных и бытовых целей;
- водяной пар как технологический компонент и как теплоноситель;
- деэмульгаторы для обезвоживания нефти;
- аммиак для нейтрализации сероводорода в потоках паров бензина и предотвращения коррозии труб;
- щелочь и серная кислота для очистки светлых дистиллятов.

Все эти вещества тоже могут служить источниками вредных отходов производства. Однако все же углеводороды, тяжелые металлы, меркаптаны остаются главными загрязнителями всех трех сфер окружающей среды.

Вода. Водоснабжение НПЗ состоит из нескольких различных систем, отличающихся друг от друга своим назначением и соответственно качеством исходной воды, а также составом отходящей воды и образуемых ею стоков. Количество потребляемой установками воды зависит от конкретной технологии переработки нефти или ее фракций, а также от воздушного охлаждения (экологически более предпочтительного) для конденсации или охлаждения потоков.

Водяной пар используют на установках переработки нефти как греющий теплоноситель, в результате он превращается в конденсат, загрязненный нефтепродуктами и другими веществами. В канализационную сеть завода сбрасываются вода и конденсаты только из незамкнутых систем водоснабжения. В зависимости от того, чем они загрязнены на НПЗ, существуют две изолированные друг от друга системы:

- производственно-ливневая канализация для отвода и очистки производственных и ливневых вод, загрязненных нефтепродуктами;
- сборник для очистки сточных вод, загрязненных нефтью, нефтепродуктами, реагентами, солями и другими органическими и неорганическими веществами (в виде эмульсий и растворов).

В стоках содержится большое количество неорганических солей, поэтому они (даже после очистных сооружений) не могут быть возвращены в систему оборотного водоснабжения НПЗ. Состав сточной воды обычно характеризуют содержанием в ней примесей нефтепродуктов и химических соединений, а также показателями окисляемости находящихся в ней органических соединений - БПК и ХПК (см. гл. III). Для нефтепродуктов эти показатели представлены в табл. 8.

Таблица 8 - Показатели окисляемости содержащихся в воде органических соединений (БПК и ХПК) для нефтепродуктов (в г О₂/г нефтепродукта)

Нефтепродукт	БПК	ХПК
Бензин	0,12	3,5
Керосин	0,15	3,6
Газойль	0,18	4,0
Мазут	0,40	4,2

Углеводородные газы. При первичной перегонке нефти обычно получают не более 1,5 % углеводородного газа низкого давления, который используют в качестве печного топлива. В атмосферу этот газ может попадать двумя путями: через неплотности аппаратов и арматуры и через предохранительные клапаны ректификационных колонн и сепараторов. Количество утечек газа невелико, а выбросы через предохранительные клапаны хотя и значительны (по количеству), происходят только при недопустимом повышении давления в аппаратах.

Значительное количество легких углеводородов попадает в атмосферу из резервуаров для нефти и готовых легких нефтепродуктов в основном за

счет испарения от нагрева резервуара солнечными лучами, поэтому их количество меняется в течение года. Кроме того, углеводороды теряются при заполнении и опорожнении резервуаров.

Дымовые газы - это наиболее крупнотоннажный объем, загрязняющий атмосферу продуктами горения топлива в печах. В составе дымовых газов кроме азота, диоксида углерода, небольшого количества избыточного кислорода (1,2 %) содержатся вредные оксиды M_xO_y , SO_2 и SO_3 , CO и CO_2 (суммарно 10 %), а также продукты неполного сгорания топлива. На 1 т перерабатываемой нефти из печей выбрасывается около 500-600 м³ дымового газа.

При ремонтах и очистках (трубного пространства теплообменников, где проходит нефть) удаляется отложившийся на трубках слой, содержащий асфальто-смолистые вещества нефти в смеси с минеральными примесями. При очистке трубчатых холодильников из внутренней поверхности трубок удаляются загрязнения двух видов: минерально-биологический слой отложений (ил, промываемый водной струей под высоким давлением) и слой накипи, образующийся непосредственно на внутренней поверхности трубок из растворенных в воде солей и удаляемый механически.

Пути утилизации и обезвреживания вредных отходов. Экологические проблемы НПЗ теперь приобрели такие масштабы, что для сохранения среды обитания в промышленно развитых странах и регионах затраты на защиту или очистку становятся соизмеримыми с капиталовложениями в новые технологии или даже превышают их. Законодательством практически всех стран предусматриваются следующие меры защиты применительно к нефтепереработке:

- меры ограничительно-запретительные;
- меры предупредительного характера.

К мерам ограничительно-запретительным относятся предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воде, воздухе и почве, превышение которых наказуемо (табл. 9).

Отдельно для почвы ПДК не регламентируются, однако допустимым содержанием химических веществ в ней считается такое, при котором гарантируются уровни ПДК для водоемов и воздуха и допустимые концентрации вредных веществ в выращиваемых на этой почве культурах.

Таблица 9 - ПДК вредных примесей в воде и воздухе НПЗ

Вредные вещества	Предельно допустимые концентрации, мг/л		
	в воде	в воздухе	
		максимальная разовая	среднесуточная
Аммиак	-	0,2	0,2
Бензол	0,5	1,5	0,8
Бензин	од	5,0	1,5
Диоксид азота	-	0,09	0,04
Диоксид серы	-	0,5	0,05
Нефть и нефтепродукты	0,3	-	-
Пентан	0,2	200	25,0
Сероводород	-	0,008	0,008
Сероуглерод	10,0	0,03	0,005
Толуол	5,0	0,6	0,6
Оксид углерода	-	3,0	1,0
Фенол	0,001	0,01	0,01

Предупредительный характер охраны окружающей среды обычно состоит в том, что уже на стадии разработки технологии и проекта предусматриваются меры, предотвращающие вредные выбросы. Уменьшение количества засоленных стоков идет за счет подбора оптимального режима обессоливания (температура, расход деэмульгатора, напряженность поля и др.) и выбора рациональной схемы подачи промывной воды; используются и биологически разлагаемые деэмульгаторы.

Напомним, что углеводородные газы, выделяемые из нефти, могут попадать в выбросы только через предохранительные клапаны и неплотности аппаратуры. Для предотвращения их попадания в атмосферу используются только меры предупредительного характера. Неконденсируемые в вакуумной колонне газы (углеводороды и сероводород) с целью обезвреживания направляются в топку трубчатой печи для дожига. Однако такое обезвреживание носит нерадикальный характер, так как исключает лишь прямое попадание упомянутых газов в атмосферу. Образующиеся при их сжигании оксиды углерода CO и CO₂ и серы SO₂ и SO₃; все равно уходят с дымовыми газами в атмосферу. Последние несут в своем составе много токсичных веществ - в основном оксиды металлов MO_x. Однако из-за отсутствия относительно простых и надежных методов очистки таких газов вредные примеси из них обычно не удаляются и прямо попадают в атмосферу. Единственный путь радикального уменьшения атмосферного загрязнения дымовыми газами - предупредительный, т. е. переход на сжигание в топках.

На НПЗ проводятся инженерно-технические мероприятия по уменьшению (или прекращению) выбросов вредных веществ. Так, устройства, исключаящие паровые пространства над уровнем нефти,

позволяют сократить потери легких углеводородов из резервуаров на 80-85 % по сравнению с таковыми из резервуаров с паровым пространством. Другой проблемой, возникающей при герметизации аппаратуры, является улавливание выбросов из предохранительных клапанов на аппаратах с избыточным давлением (ректификационных колоннах, сепараторах, испарителях, дегидрататорах и др.). Газовая фаза через систему каплеуловителей обычно сбрасывается в факельную сеть завода, а жидкая фаза насосом откачивается в поток сырья для установок.

Очистка нефти и получаемых дистиллятов от серы и азота проводится с целью существенно снизить загрязнение атмосферы сероводородом и оксидами серы и азота. Для обычных сернистых нефтей эта задача, как правило, состоит в гидроочистке светлых дистиллятов и вакуумного газойля до остаточного содержания серы максимум 0,2 % (масс). Переработка таких нефтей сопряжена с интенсивной коррозией аппаратов и попаданием меркаптанов в атмосферу. Поэтому еще до первичной перегонки такой нефти из нее удаляют меркаптансодержащие фракции (до 150 °С), очищают от меркаптанов гидроочисткой и затем направляют на переработку, отдельно или в смеси с сырой нефтью.

Важное сокращение количества сбрасываемой в естественные водоемы воды, использованной в качестве хладагента, решается тремя путями. Первый путь - это переход от проточного охлаждения (водоем-холодильник или конденсатор нефтепродукта – водоем) на замкнутую систему оборотного охлаждения (градирня-холодильник или конденсатор-градирня), но с подпиткой этой системы свежей водой для компенсации потерь воды от испарения. Переход на оборотное водоснабжение систем охлаждения в нефтепереработке в настоящее время используется на всех НПЗ. Это позволило резко сократить расход свежей воды, однако усложнило систему охлаждения. Кроме того, в градирнях вода охлаждается за счет испарения ее части, а испаряющаяся вода уносит с собой в атмосферу и следы легких нефтепродуктов. В экологическом отношении системы оборотного водоснабжения тоже небезупречны.

Второй путь - это перевод систем водяного охлаждения и конденсации нефтепродуктов на воздушное, позволяющее исключить использование воды как хладагента. Аппараты воздушного охлаждения к настоящему времени - это основная часть конденсационно-охладительной системы, что почти на порядок позволяет сократить расход воды и исключает загрязнение водоемов охлаждающей водой.

Третий путь - конденсация паров в вакуумных системах. Барометрические конденсаторы смешения (с прямым контактом воды и нефтяных паров) заменяют на системы закрытого охлаждения водой в поверхностных конденсаторах. Вода как хладагент исключена и, соответственно, исключен один из наиболее загрязненных технологических потоков. Сокращение количества щелочных стоков возможно за счет использования новых, экологически более предпочтительных процессов удаления или нейтрализации кислых соединений гидроочистки.

Все перечисленные выше меры позволяют ограничить (или вовсе исключить) попадание вредных веществ в окружающую среду и в этом смысле являются радикальными. Однако, несмотря на все эти меры, пока не удастся создать полностью замкнутые технологии. Технология переработки нефти использует природные компоненты (нефть, воду, воздух), возвращая в природную среду компоненты нефти (пластовую воду, соли, газ), а также воду и воздух, загрязненные в процессе переработки. Поэтому современной задачей являются утилизация и обезвреживание этих неизбежных отходов переработки сырой нефти (см. гл. IX).

Десорбционная предварительная очистка конденсата водяного пара состоит в том, что конденсат нагревают до 95-98 °С, при этом содержащийся в нем гидросульфид аммония $\text{NH}_4(\text{H})\text{S}$ разлагается на свободный сероводород H_2S и аммиак NH_3 . Эти газы, в свою очередь, десорбируются из конденсата потоком углеводородного газа при низком давлении и кратности подачи газа $100 \text{ м}^3/\text{м}^2$. Углеводородный газ (с примесями сероводорода и аммиака) направляется на моноэтаноламиновую очистку, где эти вредные примеси из него извлекаются, а газ возвращается на десорбцию. Предварительно очищенный конденсат сбрасывается затем в канализацию для окончательной очистки в общезаводской системе. Описанный метод, хотя и позволяет регенерировать отработанную щелочь и получить фенольный концентрат, в свою очередь, связан с новыми вредными отходами (загрязненный дымовой газ, известковый шлам), которые также требуют очистки или утилизации. Общезаводские сооружения для очистки сточных вод - это многоступенчатый процесс, включающий механические, физико-химические и биологические стадии очистки, который позволяет довести сточную воду до показателей, допускающих сброс такой воды в естественные водоемы.

В многоступенчатой системе очистки сточных вод следует выделить основные группы очистки, различающиеся по своим принципам. Первая группа - механическая очистка (отстаивание) для отделения воды от частичек размером более 0,2 мм. Вторая группа - физико-химическая очистка сточной воды флотационным методом, с извлечением из нее нерастворимых примесей с помощью тонкодиспергированного в воде воздуха; нерастворимые в воде гидрофобные частицы соединяются с поверхностью пузырьков воздуха. Таким образом, флотационная очистка является, по сути, интенсифицированной механической очисткой и позволяет довести содержание нефтепродукта в воде до 10-20 мг/л.

Третья группа очистки - биохимическая, сущность которой заключается в окислении органических веществ микроорганизмами. Она оценивается величинами БПК и ХПК (см. табл. 8), такое окисление приводится в биологических фильтрах и аэротенках. В биофильтрах пленочный поток очищаемой воды на щебне и шлаке контактирует со встречным потоком воздуха и содержащиеся в воде примеси окисляются. В аэротенках, в отличие от биофильтров, активным веществом является ил из природных водоемов, а окислителем служит воздух.

Наконец, четвертая группа - это очистка воды путем ее фильтрования или адсорбирования (активным углем) оставшихся следов загрязнений. Очищенная вода затем поступает в пруд-накопитель и оттуда спускается в водоемы, но до сброса в водоем вода проходит еще и стадию хлорирования.

Глава 9

Ликвидация нефтезагрязнений и утилизация отходов

Ищите и обрящите. Стучите и отворят Вам.

Из Евангелия от Матфея

Для правильного выбора мероприятий по ликвидации нефтяного загрязнения на любом нефтяном объекте необходимо представлять химические и физические преобразования при переносе нефти. С первых секунд контакта нефти и нефтепродуктов с водной средой или почвой начинают быстро развиваться сложные превращения, длительность и результаты которых зависят как от свойств и состава самой нефти, так и от конкретной ситуации.

Распространение разлитой на водной поверхности нефти происходит под действием сил тяжести и контролируется ее вязкостью и силами поверхностного натяжения. Уже через 10 мин. после разлива 1 т нефти она распространяется на акватории в радиусе 50 м и толщиной слоя 110 мм, с последующим образованием более тонкой пленки (менее 1 мм) и покрытием акватории площадью до 12 км². При растекании сырой нефти по суше она быстро теряет свои летучие компоненты, а оставшиеся более вязкие фракции начинают тормозить процесс растекания. Пленочная нефть в водной среде дрейфует преимущественно по направлению ветра со скоростью, часто превышающей скорость движения воды и составляющей 3-4 % от скорости ветра.

До 15 % углеводородов нефти переходит в растворенное состояние, и этот переход в раствор растянут во времени и в большей степени зависит от гидродинамических и физико-химических условий в поверхностных водах. Максимально устойчивые в воде концентрации растворенных углеводородов составляют 0,3-0,4 мг/м³.

Образование нефтяных эмульсий определяется прежде всего составом нефти и турбулентным режимом водных масс. Наиболее устойчивые эмульсии типа «вода в нефти» содержат от 30 до 80 % воды, такие эмульсии могут существовать более 100 дней, а с понижением температуры устойчивость их еще возрастает. Обратные эмульсии типа «нефть в воде», представляющие собой суспензированные в воде капельки нефти, малоустойчивы из-за действия сил поверхностного натяжения, которые быстро снимают дисперсность нефти.

Химические превращения нефти на поверхности и в толще воды начинают проявляться не раньше чем через сутки после ее попадания, и носят в основном окислительный характер. Конечные продукты окисления (гидроперекиси, фенолы, карбоновые кислоты, кетоны, альдегиды и др.) имеют повышенную растворимость в воде и обладают высокой токсичностью (см. гл. VII).

Присутствие в воде и на суше частиц различного состава приводит к

тому, что часть нефти (10-30 %) сорбируется на них или осаждается на дно водоема; эти процессы наиболее активно происходят в прибрежной полосе и на мелководье из-за интенсивного перемешивания. Одновременно идет процесс биоседimentации, т. е. извлечения нефти остатками организмов и их метаболитами. Тяжелые фракции нефти могут сохраняться в толще грунта или в донных осадках в течение многих месяцев и даже лет.

Нефтяные агрегаты в виде смолистых комков образуются как остатки после испарения и растворения относительно легких фракций нефти, эмульгирования и химического превращения нефти. На образование этих агрегатов уходит 5-10 % разлитой нефти. Размеры агрегатов колеблются от 1 мм до 10 см, время существования таких нефтяных агрегатов составляет от 1 месяца до 1 года.

Очевидно, что нефть в окружающей среде быстро теряет свои первоначальные свойства, разделяется на группы углеводородов и фракции в разных миграционных формах, состав и химические свойства которых радикально изменились. Все перечисленное выше необходимо учитывать при осуществлении мероприятий по ликвидации нефтяного загрязнения на водных объектах и на суше. Современный арсенал методов и средств, имеющихся в распоряжении служб по борьбе с разливами нефти, весьма разнообразен и включает механические, химические и биологические средства, которые обычно дополняют друг друга.

С позиции экологической безопасности более предпочтительны механические способы сбора разлитой нефти - путем ограничения ее распространения и применения специальных нефтесборщиков и сепарационных установок. Основными техническими средствами локализации нефтяного загрязнения являются боновые заграждения, и в настоящее время их известно около 150 видов. Они не только локализуют разлив, но и обеспечивают эффективную очистку данной поверхности от нефти (например, сорбционные боны), а специальные сепарационные устройства приводят еще и к отделению собранной нефти от воды. Для выполнения нефтесборных работ широко применяются скиммеры: олеофильные (дисковые, барабанные и щеточные), вихревые и центробежные, пороговые, комбинированные (например, олеофильные диски и порог в одном корпусе скиммера), абсорбционные скиммеры (вертикальные или горизонтальные), отличающиеся лишь принципом сбора нефти и нефтепродуктов.

Широко используются методы, основанные на свойствах различных материалов поглощать нефть; на воде наиболее эффективны плавающие сорбенты (плотностью менее 1000 кг/м^3): природные - торф, мох, сено, солома, опилки и искусственные - полиуретан, резина, целлюлоза, кокс и другие материалы, выпускаемые в виде гранул или полос. Гранулированные сорбенты более эффективны, чем матерчатые, их применяют для удаления нефтяного загрязнения на больших площадях. Преимущество искусственных сорбентов по сравнению с природными заключается в возможности их повторного использования (после регенерации).

Минеральные сорбенты выпускаются в основном в виде порошка. Широкое применение для очистки поверхности воды от нефти нашёл перлит, получаемый при обжиге обсидиана (вулканического стекла). Гидрофобизация вспученного перлита кремнеорганическими веществами увеличивает его нефтеёмкость в 3-4 раза, а введение перлита под слой нефтяного загрязнения позволяет сократить время поглощения нефти в 6-8 раз. Выпускается также сорбент на основе модифицированного карбонатного порошка, где в качестве модификатора служит смесь полимерной смолы и битума в равном массовом соотношении и в количестве 0,5-1,5 % от массы порошка.

К недостаткам минеральных сорбентов относятся их разовое использование, сложность утилизации нефти и сравнительно пониженная сорбционная ёмкость. Твёрдые полимерные сорбенты применяются в измельченном (порошкообразном) виде; на поверхность загрязнённой воды высыпают поглощающие частицы из олеофильного материала, имеющего плотность меньше плотности воды и обладающего адгезивными свойствами по отношению к нефти. Поглощающие частицы с налипшей нефтью собирают и сжигают или отделяют нефть от сорбентов механическими способами. В качестве полимерных сорбентов пригодны различные смолы (например, измельченная сланцевая смола), используют также состав, содержащий фенолформальдегидную смолу, порошкообразователь и отвердитель. При нанесении этого состава на поверхность, покрытую нефтью, образуется плотная пастообразная масса, которая легко удаляется любым механическим способом. Удельное поглощение нефти составляет 20 единиц на единицу первоначальной массы.

Твёрдые сорбенты растительного происхождения - это опилки. Для повышения качественных характеристик древесных опилок их пропитывают расплавом гидрофобного наполнителя, в отдельных случаях древесные опилки комбинируют с минеральными сорбентами (каолин, бетонит, тальк и др.). В качестве сорбента разбрасывают и модифицированный торф. Модификация заключается в замене минеральных подвижных ионов на органические, поэтому модифицирование проводят методом ионного обмена в водной среде, степень очистки нефти модифицированным торфом составляет до 90 %. Торф, модифицированный органическими катионами, долго не утрачивает своей сорбционной активности. Комбинированные поглотители - это полипропиленовое волокно и пенополиуретаны. Пенополиуретановую массу помещают между гидрофобными слоями, крепят волокнистый слой к пенополиуретану свободно (в противном случае резко снижается эффективность поглотителя). Поглощающая способность комбинированных поглотителей для тяжелых и легких нефтей в зависимости от толщины пленки составляет 26 кг/кг, а кратность использования достигает даже 30 раз.

Перечень химических веществ и препаратов, официально признанных в разных странах и одобренных для практического использования при ликвидации нефтяных разливов, насчитывает сейчас более 200

наименований. По своему химическому составу, свойствам и назначению они делятся на следующие группы:

- 1) эмульгаторы для создания нефтяных эмульсий с целью рассеяния (диспергирования) нефти и ускорения ее разложения;
- 2) деэмульгаторы для разрушения устойчивых эмульсий типа «вода в нефти»;
- 2) отвердители для придания нефти твердой или желеобразной консистенции и ее последующего механического удаления;
- 3) моющие для смывания нефтяных пленок, пятен и покрытий с пляжных и береговых участков;
- 4) осаждающие для затопления разлитой нефти на дно (в исключительных случаях);
- 5) препараты для поджигания нефти на поверхности моря (в особых ситуациях);
- 7) препараты для гелеобразования, которые позволяют проводить утилизацию локализованной нефти для дальнейшей переработки; при контакте с нефтяной пленкой они превращаются в вязкую массу.

Лидирующее положение в этом большом арсенале химических средств и методов для ликвидации нефтезагрязнения занимают диспергирующие агенты, которые представляют собой смесь растворителей и поверхностно активных веществ (ПАВ). Благодаря особенностям химической структуры и способности понижать поверхностное натяжение на границе раздела нефти с водой, ПАВ стабилизируют нефтяные капли в воде и таким образом эмульгируют и диспергируют нефть. При этом устраняется возможность образования нефтяных пленок на поверхности моря или пляжа, и резко ускоряются процессы химического и микробиологического распада нефти. Некоторые препараты на основе ПАВ обладают многофункциональными свойствами как для диспергирования нефти, так и ее локализации и удаления. Некоторые из них синтезируются уже в промышленных масштабах для применения в аварийных ситуациях. Однако полученный за последние 30 лет опыт практического использования таких препаратов, в том числе при ликвидации последствий разливов, нефти, показал, насколько серьезны трудности эффективного использования химических средств для указанных целей (при отсутствии стандартных схем и процедур, пригодных для всех видов аварийных ситуаций).

К числу главных причин и факторов, снижающих эффективность химических средств для ликвидации нефтяных разливов, относятся:

- невозможность быстрого (в течение нескольких часов) применения необходимых химических препаратов из-за погодных условий, отдаленности места разлива и т. д.;
- образование обширных нефтяных полей и пленок или устойчивых водонефтяных эмульсий с повышенной вязкостью;
- трудности распыления диспергентов на поверхности нефтяных разливов в оптимальных количествах и соотношениях, необходимых для интенсивного рассеивания нефти;

- незначительность диспергирующего эффекта в случае разлива тяжелых нефтей, а также при химической обработке выветрелых (измененных под действием природных факторов) нефтяных остатков;

- зависимость эффективности диспергентов от состава и свойств разлитой нефти и параметров самой окружающей среды (температуры, турбулентности). Экологические последствия от разлитой недиспергированной в воде нефти, особенно когда она достигает берега и входит в контакт с мелководной прибрежной зоной, как правило, превосходят те последствия, которые возможны при использовании химических средств для рассеивания нефти в открытых водах. Применение диспергентов может быть эффективным при ликвидации небольших нефтяных разливов и на суше, когда есть возможность быстрой доставки химических средств.

В последнее время усилился интерес к способам ликвидации нефтяных разливов путем сжигания нефти на поверхности моря, отмелях и пляжах. Выявлены положительные эффекты от сжигания различной нефти и преимущества этого способа по сравнению с другими. Испытанные в различных природных условиях специальные препараты и методы для поджигания нефти и поддержания ее горения могут быть эффективными при ликвидации аварийных разливов в отдаленных районах и в ледовых условиях. Однако нефть с низкой вязкостью растекается по водной поверхности очень тонким слоем, что заметно затрудняет ее сжигание (из-за быстрого испарения летучих и легковоспламеняющихся фракций).

Для повышения эффективности горения нефти на поверхности используются специальные воспламеняющие химические средства (карбиды) и материалы (отходы целлюлозы, обработанная силиконом солома, древесные опилки), поддерживающие горение. Ни одно из перечисленных веществ не может поддерживать горение в течение длительного времени. Метод сжигания применим для борьбы с нефтяным загрязнением только в тех случаях, когда полностью исключается возможность возникновения пожара на любых соседних объектах.

Во многих странах ведутся интенсивные поиски микробиологических способов уничтожения разливов нефти. Главная идея таких методов основана на способности некоторых видов микроорганизмов использовать нефтяные углеводороды в качестве пищевого субстрата и активно разлагать их при соответствующих условиях (см. гл. III). Это постоянно происходит в водоемах или на суше и определяет интенсивность природных процессов самоочищения. Наиболее эффективно разложение нефти идет в первый день ее взаимодействия с микроорганизмами; при нормальной температуре воды и достаточной насыщенности кислородом микроорганизмы могут окислять нефть со скоростью 2 г/м^2 поверхности в день, а при низких температурах бактериальное окисление происходит медленно и нефть сохраняется длительное время.

Имеются доказательства ускорения микробного разложения нефти и ее фракций при введении штаммов нефтеокисляющих микроорганизмов в

загрязненную нефтью среду, но при одновременном обогащении этой среды питательными элементами, главным образом азотом и фосфором. Иногда применение микробиологических средств для ликвидации нефтяных разливов в водоемах (и на побережье) либо не дает никаких результатов, либо имеет эффект, трудно различимый на фоне деградации нефти под действием природных факторов. Трудности подбора микробиологических рецептур для эффективной ликвидации нефтяного загрязнения вытекают из многокомпонентного состава нефти, специфичности микробных сообществ и сильной зависимости их нефтеокисляющей способности от факторов окружающей среды, тем не менее поиски в этом направлении продолжаются.

Одним из наиболее опасных веществ, загрязняющих нашу среду обитания, считаются нефть и продукты ее переработки (до 3000 ингредиентов), многие из которых ядовиты для любых живых организмов. Предотвращение подобных загрязнений - одна из сложных и многоплановых технических проблем современности, и накопилось немало способов борьбы с нефтяными разливами и ликвидации их последствий.

Отечественный рынок предлагает широкий диапазон средств и технологий для обеззараживания и утилизации нефтеотходов и очистки фунтов от нефтепродуктов. Физико-химические характеристики воды и почв и климатические условия России весьма разнообразны и, соответственно, требуют дифференцированного подхода к выбору оптимальных вариантов.

Биоремедиация - применение нефтеразлагающих бактерий-биодеструкторов - позволяет снижать нефтяные загрязнения лишь в поверхностном слое почвы. К тому же процесс этот занимает 2-3 сезона и имеет существенное ограничение - температура почвы должна быть выше +15 °С.

Фитомелиорация - устранение нефти путем посева нефтестойких растений, активизирующих почвенную микрофлору - клевер ползучий, щавель, осока и другие, может быть применена только в летнее время; возможно вторичное загрязнение при подъеме грунтовых вод. Биотехнологии хороши, но, как правило, на окончательной стадии рекультивации загрязненных почв.

На первых этапах главная роль отводится механическим (удаление слоя почвы) и физико-химическим методам очистки (сжигание, промывка почвы, экстракция растворителями или сорбция). Анализ этих методов показывает, что качественное удаление загрязнений почвы не обходится без применения различных сорбентов привлекающих скоростью впитывания жидких загрязнителей и технологической простотой. Так, например, новая разработка - специальный сорбент «Эконафт», состоящий из негашеной извести и (Модификатора (для придания гидрофобных свойств при гашении), обеззараживает и утилизирует как жидкие, так и пастообразные нефтеотходы. Оксиды минеральных сорбентов (негашеная известь CaO и оксид магния MgO) при гашении способны увеличивать удельную поверхность в 15-30 раз, превращаясь в объемное вязущее вещество с высокой способностью поглощать органические вещества, в частности

углеводороды. В специальном смесителе нефтемаслоотходы обрабатываются препаратом «Эконафт», и содержащийся в последнем модификатор (оксид щелочноземельного металла) превращается в гидроксид. При этом нефтепродукты равномерно адсорбируются, получается сухое и стойкое при хранении вещество, состоящее из мельчайших гранул - микрочастиц нефтепродуктов, заключенных в известковые оболочки-капсулы. На место аварии «Эконафт» может поставляться готовым, либо готовиться непосредственно перед употреблением.

Как уже упоминалось, естественное самоочищение почвы от нефтяного загрязнения и рекультивационные процессы представляют собой непрерывный биохимический процесс. Процесс самоочищения почвы под влиянием природной микрофлоры является длительным (более 10-25 лет) и зависит от физико-химических свойств и почвы, и нефти. Сокращение этого периода до 5-7 лет достигается путем применения вышеупомянутой системы биологической рекультивации и агротехнических мер (рыхление, внесение сорбентов и удобрений). При этом улучшается водно-воздушный режим почвы и повышается ее биогенность, значительно сокращается период разложения нефти и очищения почвы от нефти и нефтепродуктов. Разложение углеводородов зависит от температуры (оптимальная 20-37 °С), а скорость разложения - от кислотно-основных свойств почвы (оптимальные рН, близкие к нейтральным). Главную роль в процессах самоочищения почв от нефти играют почвенные микроорганизмы, и путем создания условий для их жизнедеятельности можно значительно ускорить биоразложение.

Основная масса нефти теряется примерно за 3 месяца после попадания в почву; в дальнейшем процесс замедляется, но с изменением концентрации нефти изменяется и ее состав, быстрее всего исчезает метаново-нафтеновая фракция (деградирует через год на 93-95 %), затем и остальные. Значительно ускоряют процесс очищения почвы от нефти дождевые осадки, которые вымывают ее и тем самым снижают концентрацию нефти в верхних слоях. Тяжелые фракции нефтепродуктов в почве являются стойкими и мало подвергаются деструктивным изменениям. Остаточная нефть по химическому составу представляет собой битум материнских пород, что дает основание считать процесс законченным, а цель очистки - достигнутой.

Иная картина в районах с крупной нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленностью, где все технологические процессы (разведка, бурение, эксплуатация нефтяных скважин, а также хранение, транспортировка и переработка нефти) могут стать причиной серьезного загрязнения окружающей среды. Сюда относятся: нарушение почвенного слоя земли, негативное воздействие на водоемы, почву, фунтовые и подземные воды промывочными жидкостями (при переливах в процессе бурения), а также хлоридными рассолами и промышленными стоками (при закачивании их в водные горизонты для поддержания пластового давления), накопление всевозможных отходов бурения (шлама, буровых сточных вод, отработанного бурового раствора). При бурении нефтяных скважин загрязнителями почвы и грунтовых вод выступают

промывочные жидкости, выносящие шлам на поверхность скважины, и химические реагенты, используемые для обработки промывочных жидкостей с целью улучшения реологических параметров раствора.

Промывочные жидкости классифицируются по трем показателям:

- по основе (водной, нефтяной, эмульсионной);
- по плотности (облегченные - с плотностью менее 1,08 г/см³, нормальные - с плотностью от 1,08 до 1,26 г/см и утяжеленные - плотностью более 1,26 г/см);
- по температуростойкости (низкотемпературные - до 90 °С, ограниченно термостойкие - до 140 °С и термостойкие - до 220 °С).

Буровые растворы на нефтяной основе, хотя и характеризуются высокими технологическими показателями и температуростойкостью, представляют собой значительную угрозу. Входящие в их состав нефть и дизельное топливо сильно загрязняют шлам, создавая дополнительные трудности при его утилизации, а нефть и нефтепродукты, попадая в почву и водоемы, нарушают экологическое равновесие биосистемы.

Большинство химических реагентов, используемых в современных буровых растворах, могут быть отнесены к группам токсичных веществ (по степени прямого либо опосредованного влияния). Задача точной классификации данных реагентов по уровням токсичности и кумулятивной способности усложняется еще и тем, что до сих пор остаются недостаточно изученными вопросы токсичной активности многих реагентов.

В табл. 10 приводится перечень наиболее распространенных токсичных химических реагентов, используемых для промывочных жидкостей. Некоторой степенью токсичности обладают еще и целые группы материалов для приготовления буровых растворов: содержащие щелочь, фенолсодержащие, содержащие хром, магнийсодержащие (так называемый сидеритовый утяжелитель).

Таблица 10 - Примеры токсичных химических реагентов, используемых при создании буровых растворов

Реагент	Используемая концентрация, %	Назначение
Углекислотный реагент (УЩР)	0,5-1,0	Понижение водоотдачи
Гипан	0,2-2,0	—" —
Хлористый кальций	0,1-10	Ингибитор диспергации глины
Бишофит	до 40	—" —
Хлористый натрий	0,5-2,0	—" —
Жидкое стекло	2,0-5,0	—" —
Хромпик (ядовит)	0,05-0,2	Термостабилизатор
кальцинированная сода	0,3-0,5	Связывание ионов Са и Mg; регулятор pH
вмазки	1,0-2,0	Смазочная добавка

Все химические реагенты используются и при разработке нефтяных месторождений методом поддержания пластового давления «заводнением». В случае внутриконтурного заводнения пластов расход воды составляет до 2 м³ на 1 т добытой нефти, но при площадном заводнении требуется до 15 м³ воды на 1 т добытой нефти, а иногда до 30 м³. Таким образом, имеет место образование значительного объема сточных вод, и эти воды содержат многочисленные химические загрязнители.

Для повышения нефтеотдачи пластов используется нагнетание в них попутных рассолов, промышленных стоков и пресной воды. Различия в физико-химических свойствах этих вод приводят к различиям в степени их влияния на процессы вытеснения нефти. Минерализованные воды обладают более высокой нефтевытесняющей способностью: при обработке пресной водой коэффициент вытеснения на 8 % ниже по сравнению с минерализованными или сточными водами. По степени минерализации воды делят на солоноватые с остатком до 6 г/л, соленые - до 150 г/л и рассолы - до 250 г/л; по солевому составу - на жесткие (хлоркальциевые) и щелочные (гидрокарбонатно-натриевые). Загрязнение минерализованными водами может произойти при разрывах водоводов, попадании сточных вод в пресноводные горизонты, нарушении герметичности скважин и технологического оборудования, попадании стоков в наземные воды в период дождей и таяния снегов, при сбросе неочищенных сточных вод в водоемы и водостоки.

Цена «черного золота» - это не только доллары за каждый баррель нефти, но и загрязненные нефтяной пленкой реки и водоемы, вырубленные под буровые площадки и нефтепроводы леса, черный смог над городами. Цена сегодняшней прибыли - это огромные затраты на восстановление природы завтра.

В экономически развитых странах, где при разработке нефтяных месторождений большое значение придается защите природы, затрачиваются огромные средства. Многие крупные нефтедобывающие компании Западной Европы и США начали в последнее время исследовать токсичность буровых растворов и буровых сточных вод и составлять растворы пониженной токсичности. Постепенный отказ от смазок и пеногасителей на нефтяной основе и замена их полигликолями и синтетическими углеводородами, отказ от хроматов и галогенизированных фенолов; разработка новых нетоксичных буровых растворов на основе растительных масел и спиртов - результат этих исследований.

Важнейший аспект охраны окружающей среды в нефтяной промышленности - вопрос утилизации отходов при бурении и добыче нефти, прежде всего бурового шлама, в котором глины - до 30 %, утяжелителя - до 30 %, нефти - до 7,5 %. Шлам содержит все химические соединения для приготовления бурового раствора и, следовательно, нуждается в их нейтрализации в процессе утилизации. Наиболее частые методы утилизации - засыпка и захоронение шлама в обычных земляных амбарах - приводят к созданию токсичного очага для прилегающих территорий.

Подлежит специальной утилизации и наработанная в растворе твердая фаза, которая должна отделяться от отработанного раствора и сточных вод, позволяя их использовать повторно. Для отделения твердых частиц применяются механические (фильтрация, гидроциклоны, отстойники, вибросита, центрифуги) и химические методы (с помощью флокулянтов и коагулянтов).

Очистка буровых сточных вод от выбуренной породы, нефти, солей, химических реагентов позволяет предотвратить загрязнение окрестных поверхностных и грунтовых вод. На отверждение буровых отходов в амбарах, как правило, идут вяжущие или цементирующие вещества, например, в качестве отвердителя - портландцемент, гипс, карбамидная смола, некоторые полимерные реагенты. Другие методы утилизации жидких отходов (без отвердителей) не дают должной Гарантии нераспространения токсичных веществ по прилегающим территориям. Из-за тиксотропности буровых растворов находящиеся в амбарах отходы после засыпки не затвердевают и становятся источником повторного загрязнения.

В результате попадания сточных вод в грунт при переливах и выбросах из скважин может произойти еще и загрязнение почвенного слоя пахотных земель, а дальнейшая фильтрация в грунтовые воды приведет уже к отравлению всего пласта подземных вод. При этом ухудшаются их естественные свойства, изменяются физико-химические показатели. Процесс восстановления естественных условий может длиться десятки и даже сотни лет. Вода становится непригодной для использования надолго.

Значительная часть пластовых и сточных вод подается в пласты с целью поддержания пластового давления. Остальная часть закачивается в специальные поглощающие скважины, пласты которых не имеют связи с подземными водами, или сбрасывается на поля испарения (пруды-накопители, земляные амбары и т. д.). Особую опасность для почвенно-грунтовых вод представляют нефтепромысловые амбары и пруды-отстойники. Они имеют вместимость от 50 до 100000 м³, а площадь засоления вокруг них может достигать многих десятков квадратных метров.

При защите почв и подземных вод первостепенное значение имеют профилактические мероприятия для предупреждения загрязнения. Ликвидация очагов загрязнения требует больших затрат денег и времени. Мероприятия по охране окружающей среды и рациональному использованию природных ресурсов должны быть направлены на создание наиболее оптимальных с природоохранных позиций технологических схем бурения скважин, добычи и переработки нефти.

Более прогрессивный путь защиты гидросферы (как атмосферы и литосферы) - поиск новых технологий, исключающих образование вредных твердых и жидких отходов, вредных примесей в сточных водах и отходящих (в атмосферу) газов.

Малоотходные технологии предполагают:

- переработку сырья и всех его компонентов на базе безотходных процессов, а также создание продукции с учетом требований ее повторного

использования;

- переработку отходов производства и потребления с получением товарной продукции без нарушения экологического равновесия;

- применение замкнутых систем промышленного водоснабжения и др.

Число таких технологий непрерывно возрастает. Так, для угольных тепловых станций разработаны «сухие» (безводные) системы золошлакоудаления, где полностью исключается очистка стоков.

Методы очистки сточных вод от нефтепродуктов относят к группе методов механической очистки от суспензии и эмульсий. В настоящее время такая очистка производится отстаиванием, флотацией, фильтрованием. Отстаивание основано на всплывании примесных частиц нефтепродуктов по тем же законам, по которым происходит осаждение твердых частиц, отстаивание осуществляется в отстойниках и ловушках.

При концентрированных маслосодержащих стоках применяют обработку сточных вод реагентами, способствующими быстрой коагуляции примесей: NaCO_3 , H_2SO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и др. Отделение нефтепродуктов под действием инерционных сил осуществляется в напорных гидроциклонах.

Очистка сточных вод от маслопримесей флотацией заключается в интенсификации процесса всплывания нефтепродуктов при обволакивании их частиц пузырьками воздуха, подаваемого в сточную воду. Образование агрегатов «частица - пузырьки воздуха» зависит от интенсивности их столкновения друг с другом, химического взаимодействия находящихся в стоках веществ, от давления воздуха. Различают несколько видов флотации: напорную, пневматическую, пенную, химическую, биологическую, электрофлотацию и др.

Очистка стоков от примесей нефтепродуктов фильтрованием - необходимый заключительный этап очистки. Концентрация нефтепродуктов на выходе из отстойников или гидроциклонов достигает $0,01-0,2 \text{ кг/м}^3$, что значительно превышает ПДК нефтепродуктов в водоемах ($0,0005 \text{ кг/м}^3$ - для водоемов первой и $0,00005 \text{ кг/м}^3$ - второй категории). Очень низкого содержания нефтепродуктов в воде требуют и условия многократного использования сточных вод при оборотном водоснабжении предприятий. Наиболее распространенные фильтроматериалы - кварцевый песок, доломит, керамзит, глауконит. Эффективность очистки повышается при добавлении волокнистых материалов (асбест и отходы его производства). В настоящее время в качестве фильтроматериала все шире применяются частицы пенополиуретана; главное их достоинство простая регенерация путем механического отжимания нефтепродуктов.

Естественная радиоактивность нефти обусловлена в основном гамма-излучением урана и радия, она значительно выше естественной радиоактивности пресной и морской воды, а это создает предпосылки для выявления нефтяных загрязнений регистрацией их собственного гамма-излучения.

Пассивные методы основаны на регистрации теплового излучения (ИК и СВЧ) и естественного гамма-излучения. При использовании активных

методов исследуемая водная поверхность облучается источниками излучения определенного спектрального состава.

Недостаточно только установить допустимые нормы и правила сброса отходов производства, необходимо осуществлять контроль за их выполнением. Поскольку загрязнения имеют тенденцию мигрировать и рассеиваться, считается необходимой всемирная служба наблюдения, которая должна располагаться не только у источников загрязнения, но и в самых удаленных районах нефтедобычи, таких, как Арктика и Антарктида.

Для определения суммы углеводородов нефти в гидросфере широко применяют газовую хроматографию, чувствительность метода составляет 0,1 мг/л, он используется также для идентификации источника загрязнения. Это позволяет контролировать преднамеренные нефтепромысловые сбросы загрязняющих веществ и выявлять виновных. Газовую хроматографию применяют для анализа содержания нефти и нефтепродуктов в сочетании с другими методами.

Контроль за состоянием атмосферного воздуха тоже является важной составляющей системы нефтяного экологического контроля. При этом решаются две задачи: измерение интенсивности источника загрязнения и физико-химического состава выбросов, а также определение степени и масштабов загрязнения. Кроме того, экологический контроль за состоянием атмосферы должен обеспечивать возможность оценки динамики изменения опасных концентраций вредных веществ и последствий их влияния на все окружающие объекты природы. Не следует забывать и о состоянии здоровья нефтяников, временно или постоянно проживающих вблизи территорий нефтедобычи.

Помимо загрязнения воздуха и вод (см. приложение), нельзя забывать и о шламонакопителях, которые являются причиной гибели перелетных птиц и мелких животных. Кроме того, шламонакопители занимают значительные площади, выведенные из сельскохозяйственного оборота. Основные существующие объекты размещения нефтесодержащих отходов находятся в эксплуатации более 20 лет. По результатам исследований ТатНИПИнефти по техногенному воздействию на окружающую среду, шламовые амбары либо вообще не имеют гидроизоляции, либо она нарушена и их содержимое проникает в почву на глубину до 80 м. Заполнение большинства шламонакопителей составляет от 80 до 95 %, поэтому задача по ликвидации нефтешламовых амбаров и утилизации их содержимого является для нефтедобывающих предприятий столь актуальной. Однако работы по ликвидации нефтешламовых амбаров ведутся крайне медленными темпами. Работы по рекультивации нефтешламовых амбаров сводятся лишь к осуществлению технического этапа, биологическая рекультивация загрязненных земель практически вовсе не проводится.

Таким образом, согласование технического развития и хозяйственной деятельности с экологическими требованиями и ограничениями (обусловленными продолжающимся глобальным экологическим кризисом, ухудшением состояния природной среды, истощением природных ресурсов)

становится актуальной задачей общества в целом и самих предприятий в частности.

Нефтегазовая отрасль, являясь основным источником формирования государственного бюджета, в то же время остается одной из зон повышенного экологического риска, связанного со спецификой сырья и продукции, а также с использованием высокотехнологичных и в то же время пожаро- и взрывоопасных процессов.

Заключение

Человечество превратилось в мощную силу, трансформирующую окружающую среду. И теперь необходим разумный компромисс между нею, с одной стороны, и человеческой деятельностью - с другой.

В.М. Вернадский, 1922

Сегодняшняя ситуация нефтяного достатка - временная. В предстоящие десятилетия трудно будет обеспечить, равновесие нефтяного баланса, и на передний план выступит мощное увеличение спроса на нефть и в развитых, и в развивающихся странах. Ни один источник энергии (из сырья) не окажется способным послужить массовой и быстрой заменой нефти в широком диапазоне ее использования.

В настоящее время спрос на нефть продолжает идти для транспорта и нефтехимии (почти единственный источник органического сырья!), в ущерб рынку горючего для отопительных систем. Однако и бензина, и горючего для реактивных и дизельных двигателей требуется все больше, а тяжелых мазутов - все меньше. Это влечет за собой необходимость более глубокой переработки нефти. Сказанное, несмотря на суровые регламентации охраны окружающей среды, касающиеся состава продуктов и объема выбросов нефтеперерабатывающих заводов, что, естественно, усложняет производство и увеличивает капиталовложения и эксплуатационные расходы. Последнее обстоятельство и высокие налоги на нефтепродукты важны при размещении нефтепереработки внутри или перемещении ее за пределы своей страны.

Величина остающихся предельных ресурсов, доступных для традиционных методов нефтедобычи, является предметом многочисленных споров - от 10 до 20 млрд. т. Если до сих пор из недр было выкачено немногим более 30% имеющихся предельных ресурсов, то к 2030 г., как предполагают, они будут израсходованы на 80 %. И через 20 лет добыча нефтяного запаса, очевидно, достигнет потолка. Специалисты считают, что можно рассчитывать и на предположительные ресурсы нефти, которые появятся в результате развития соответствующей техники (более 2/3 имеющихся сейчас залежей нефти остаются в недрах), или на тяжелые мазуты Венесуэлы, или на асфальтеновые пески Канады. Последние два типа нефтяных предположительных ресурсов могут быть более значительными, чем разведанные на сегодня запасы нефти.

Эти дополнительные ресурсы могут продлить период роста нефтедобычи за 2030 г. и, благодаря своему географическому положению, заметно уменьшить зависимость мирового рынка от нефти Ближнего Востока, правда, с учетом роста производительности и уменьшения производственных издержек в предстоящие 20 лет. Годы, последовавшие после окончания Второй мировой войны, ознаменованы сильным экономическим ростом благосостояния развитых стран, резким увеличением их спроса на энергетические ресурсы вообще и, в частности, на потребление нефти.

Зависимость от ближневосточной нефти перед мировым нефтяным кризисом достигла своего максимума в 1973 г. и составила 40 %. Ценой колоссальных усилий в экономии энергии, заменой одних видов энергии другими, развитием добычи нефти на новых месторождениях доля Ближнего Востока в мировом снабжении нефтью была уменьшена до 20 % к 1985 г. Однако с нефтяным кризисом 1986 г., в результате демографического и экономического роста развивающихся стран, роль Ближнего Востока опять усилилась, поскольку нефтяные запасы только в одном этом регионе составляют 2/3 запасов земного шара. Хотя, вероятно, новые месторождения будущего изменят это положение, и география зависимостей может в корне перемениться. В Южной и Юго-Восточной Азии (этот регион приобретает все более важную роль в международной торговле нефтью) к 2010 г. станет потребляться более 40 % нефтяного экспорта Ближнего Востока. Разработки нефтяных ресурсов Северной и Южной Америки уменьшат потребность в нефти с Ближнего Востока.

Сейчас нефть стала международным товаром, который подвержен всяким кризисам. Нефть, в противоположность сельскохозяйственным товарам (кофе, хлопок, каучук), не зависит от климатических изменений, ее добыча не несет убытков от стихии (лишь приостанавливается). Войны 1991 г. и 2003 г. в Персидском заливе показали наличие у многих стран дополнительных возможностей, которые могут быть мобилизованы в случае кризиса, побудили разрабатывать свои месторождения или заменять нефть другими энергетическими ресурсами.

Природный газ, учитывая его огромные мировые запасы, а также все более строгие экологические требования, представляется основным источником энергии в новом, столетии. Его добыча еще далека от своего максимума (4 млрд. т нефтяного эквивалента), этот максимум будет достигнут только к середине века. Благодаря его техническим, экономическим и экологическим достоинствам (а также более низким ценам), доля использования газа уже увеличивается. Отмечается проникновение газа в производство электроэнергии, где особенно очевидны его преимущества, особенно в случае развития торговли сжиженным природным газом.

Европа располагает такими же возможностями: Нидерланды и Норвегия, смогут в течение нескольких десятилетий гарантировать снабжение европейским газом. Рядом расположены важные природные ресурсы России и Алжира (для ближнего времени), Нигерии и Латинской Америки (для отдаленного времени). К 2010 г. импорт из неевропейских стран может составлять больше половины европейского потребления газа; что касается Азии и Австралии, то в течение ближайших 20 лет они будут все еще использовать газ Ближнего Востока.

Газ не стал товаром в масштабе всей планеты из-за величины расходов на транспортировку на большие расстояния, поскольку эти расходы в 10-20 раз выше, чем нефти. Пункты отправления и прибытия газовых потоков должны быть еще построены, зато поставка газа окажется более надежной,

чем поставка нефти.

Что касается угля, то запасы этого твердого топлива составляют 500 млрд.т. в нефтяном эквиваленте (почти вчетверо больше, чем нефти), а предельные ресурсы в 15 раз больше, чем нефти. Важные его свойства, таковы: низкие издержки производства, хорошая теплотворная способность, малое содержание серы, производственные затраты невелики (до 5 долл. за тонну), а затраты на морскую транспортировку умеренные (до 3 долл. за баррель нефтяного эквивалента). Все это делает уголь конкурентоспособным для производства энергии. Спрос на уголь держится на уровне 2 млрд. т нефтяного эквивалента, но заметно понизился в Европе и СНГ.

Использование угля в промышленных целях и для отопления идет на убыль (кроме металлургии и производства электричества), ему конкурентны атомная энергия, гидроэнергия, энергия природного газа, солнечная, геотермическая энергии, а также энергия ветра. Если бы не ограничения охраной окружающей среды, характеристики угля были бы наилучшими! Однако сегодняшние нормы выбросов для электростанций в развивающихся странах вынуждают переходить на новые технологии, более дорогостоящие, а это уменьшает экономические преимущества энергии на угле (особенно по сравнению с природным газом). При производстве электроэнергии с использованием угля выбросов оксида углерода CO_2 в 2 с лишним раза больше, чем от природного газа; это объясняется очень низкой тепловой способностью угля при соотношении углерода и водорода (C:H).

Замена тяжелых мазутов импортным углем раньше привлекалась для ослабления зависимости от нефти. Да и географическое распределение запасов угля более равномерное, чем распределение и нефти, и природного газа. Страны, наиболее богатые залежами угля, расположены в самых разных местах планеты (США, Россия, Китай, Австралия, ЮАР, Польша, Индонезия), а стоимость транспортировки угля морем достаточно низка. Но снабжение углем тормозится из-за штрафов за загрязнение окружающей среды. Уголь - пока одно из главных ископаемых в мировых масштабах (30 и 40% потребления энергии и производства электроэнергии соответственно), и любое сокращение его использования сказывается на других источниках энергии, например, при замедлении развития атомной энергетики повлечет за собой повышение спроса на нефть и природный газ.

Итак, в последнюю четверть века, по экономическим и экологическим причинам, ископаемые источники энергии часто становились причиной конфликтов, однако их глобальные позиции в мировом энергетическом балансе все еще остаются сильными. При ограничениях использования ядерной энергии, замедленном развитии гидроэнергетики и новых источников энергии, ископаемые источники сохраняют в течение ближайших 20 лет свою роль для мировых энергетических потребностей, особенно на транспорте, в производстве электроэнергии, как сырье для органической и нефтехимии.

По причине защиты окружающей среды чаще всего мишенью для критики служат именно ископаемые источники энергии и их загрязняющие

выбросы. Специализация в промышленных отраслях энергетики (нефть - газ, газ - электричество), постепенное сокращение географической изолированности, ослабление противоречий между странами-производителями и потребителями поощряют развитие нефтяной области. По материалам «Мировой экономической политики» («МЭП») за 2003 г., роль нефти как источника энергии, от которого сегодня зависит экономическое развитие отдельных стран и политическая ситуация во всем мире, изменится уже в первой половине XXI в. Это будет происходить при истощении нефтяных и газовых ресурсов, что неизбежно приведет к поиску и развитию новых источников. Важная роль в этом отводится возобновляемым энергетическим ресурсам и водородным топливным элементам, способным изменить всю энергетическую систему. Замена нефти и газа приведет к использованию возобновляемых энергетических ресурсов, но как будет решена проблема сохранения энергии (из-за нестабильности источников - солнце, вода, ветер), пока не совсем ясно, и зависит от трех основных факторов развития: демографии, урбанизации, уровня благосостояния и здоровья населения.

Литература

- Акопова Т.П. Экология. Нефть и газ. - М.: Высшая школа, 1995.
- Булатов В.И. Экология и армия. - Новосибирск: ЦЭРИС, 1999.
- Давыдова С.Л., Ситникова Г.Ю. Микроэлементы нефтей // Нефтехимия. - 1992. - Т. 32.-№ 5.
- Давыдова С.Л. Химические токсиканты в окружающей среде. - М.: РАУ, 1994.
- Давыдова С.Л., Милаева Е.Р., Пименов Ю.Л. Hg, Sn, Pb - органические соединения в окружающей среде. - Астрахань: АГТУ, 2001.
- Давыдова С.Л., Тагасов В.И. Тяжелые металлы как супертоксиканты XXI века. - М.: Изд-во РУДН, 2002.
- Данилов А.М. Применение присадок в топливах для автомобилей. - М.: Химия, 2000.
- Емельянов А.М. Разработка бензинов с улучшенными экологическими свойствами: Докт. дис. - М., 1998.
- Мазур И.И., Молдованов О.И., Шишов В.Н. Инженерная экология. Т. 1, 2. - М.: Высшая школа, 1996.
- Мановян А.К. Технология первичной переработки нефти. - М.: Химия, 2001.
- Москва, геоэкология и город / Под ред. В.М. Осипова. - М.: Учебники и картография, 1997.
- Паренного О.П., Давыдова С.Л. Экологические проблемы химии нефти (обзор) // Нефтехимия. - 1998. -Т. 38.-№ 1
- Терещенко Т.Ф., Владимиров А.И., Мещеряков СВ. Новые технологии для очистки нефтезагрязненных вод и почв, утилизации и переработки нефтешламов. -М.: Ноосфера, 2001.
- Хефлшг Г. Тревога в 2000 году. - М.: Мир, 1990.
- Экологический энциклопедический словарь / Под ред. А.С. Монша. -М.: Ноосфера, 2001.

Полвека интенсивного нефтяного загрязнения

Литосфера. Уже в середине прошлого столетия появились первые настораживающие симптомы беды на нефтяном месторождении Уилмингтон (Калифорния, США) вблизи одноименного курортного города, где к 1968 г. из недр уже было выкачано 160 млн. т нефти и 24 млрд. м³ газа. Само расположение месторождения в центре высокоиндустриальной и густонаселенной области Южной Калифорнии, а также близость его к крупным нефтеперерабатывающим заводам Лос-Анджелеса имело важное значение в развитии экономики. Поэтому с начала эксплуатации постоянно поддерживался наивысший уровень добычи по сравнению с другими нефтяными месторождениями. Но уже с 50-х гг. XX в. здесь зафиксировано пять довольно сильных землетрясений, были разрушены пристани, трубопроводы, городские строения, шоссе, дороги, мосты и нефтяные скважины (на восстановительные работы потрачено 150 млн. долл.). Но когда скорость проседания достигла максимума (80 см/год) и возникла угроза затопления суши, городские власти прекратили разработку месторождения.

К 1954 г. было доказано, что наиболее эффективным средством борьбы с проседанием является закачка в пласт воды, что дает также увеличение коэффициента нефтеотдачи. Интенсивность закачки тогда довели до 120 тыс. м³/сут., и проседание практически прекратилось. Месторождение вновь вступило в эксплуатацию, при этом на каждую тонну отобранной нефти нагнетали около 1500 л воды. Поддержание пластового давления дает в настоящее время до 70 % суточной добычи нефти, всего на месторождении добывают 13 700 т/сут. нефти. Гораздо позже появились сообщения о проседании дна Северного моря в месторождении Экофиск, оно сопровождалось деформациями стволов скважин и самих морских платформ. Последствия проседания вообще заранее трудно предсказать, но их катастрофический характер очевиден.

Проседание грунта и землетрясения происходили и в старых нефтедобывающих районах России, особенно на Старогрозненском месторождении. Слабые землетрясения как результат интенсивного отбора нефти из недр ощущались здесь с 1971 г., когда наконец произошло землетрясение интенсивностью 7 баллов с эпицентром в 16 км от г. Грозного. В результате пострадали жилые и административные здания поселка нефтяников и самого города. На старых месторождениях Азербайджана (Балаханы, Сабунчи, Романы близ Баку) тоже происходили оседания поверхности и горизонтальные подвижки по причине смятия и поломки обсадных труб эксплуатационных нефтяных скважин. Недавние отголоски интенсивных нефтяных разработок имели место и в Татарии, где в 1989 г. было зарегистрировано землетрясение силой до 6 баллов (г. Менделеевск). По мнению специалистов, существует прямая зависимость между усилением откачки нефти из недр и активизацией мелких землетрясений, при этом зафиксированы случаи обрыва стволов скважин и смятия колонн. Одной из действенных мер является нагнетание в продуктивный пласт воды,

компенсирующей отбор нефти. Начав эксплуатацию месторождений нефти и газа, человек «выпустил джина из бутылки». Поначалу казалось, что нефть приносит только выгоду, но постепенно выяснилось, что имеется и обратная сторона, причем в любой из сфер окружающей среды.

Атмосфера. Большую опасность таит в себе использование нефти и газа в качестве топлива: при сгорании в атмосферу выделяются в больших количествах углекислый (CO_2) и угарный (CO) газ, различные сернистые соединения SO_2 и SO_3 , оксиды азота N_xO_y и т. д. От сжигания всех видов топлива (в том числе и каменного угля) за последние полвека содержание диоксида углерода CO_2 в атмосфере увеличилось почти на 300 млрд. т, израсходовано более 300 млрд. т кислорода. С момента первых костров первобытного человека атмосфера потеряла около 0,02 % кислорода, а приобрела до 12 % углекислого газа! В настоящее время ежегодно человечество сжигает 7 млрд. т топлива, на что потребляется более 10 млрд. т кислорода, а прибавка диоксида углерода в атмосфере доходит до 14 млрд. т. В ближайшие годы эти цифры будут расти в связи с общим увеличением добычи горючих полезных ископаемых и их сжиганием. К 2020 г. в атмосфере исчезнет около 12 000 млрд. т кислорода (0,77 %), а через 100 лет состав атмосферы существенно изменится в еще более опасную сторону.

Уменьшение количества кислорода и рост содержания углекислого газа, в свою очередь, повлияют на изменение климата: молекулы CO_2 способствуют коротковолновому солнечному излучению проникать сквозь атмосферу Земли и задерживают инфракрасное излучение, испускаемое земной поверхностью. Возникает «парниковый эффект», средняя температура планеты повышается и должна прогрессивно нарастать. Загрязнение атмосферы таит в себе и Другую опасность - оно снижает количество солнечной радиации, достигающей поверхности Земли. По данным Национального центра США по изучению океана и атмосферы, над территорией этой страны с 1950 по 1972 г. солнечная радиация уменьшалась осенью на 8 % и увеличивалась весной на 3 %. В среднем она упала на 1,3 %, что эквивалентно потере 10 мин. солнечного дня в сутки, а это может иметь самые серьезные климатологические последствия.

Загрязнение атмосферы приводит и к увеличению количества озона O_3 в атмосфере. Известно, что озон образуется в атмосфере при взаимодействии углеводородов с кислородом воздуха, и в больших количествах он даже более ядовит, чем угарный газ CO . Большая роль в загрязнении атмосферы принадлежит реактивным самолетам. Чтобы пересечь Атлантический океан, современный реактивный лайнер поглощает 35 т кислорода и оставляет инверсионные следы от выхлопа двигателя. Значительно загрязняют атмосферу и автомашины, а они «размножаются» в 7 раз быстрее людей. Именно им принадлежит более половины доли участия в отравлении атмосферы. Появляются различные проекты создания двигателей, работающих на других видах топлива. Электромобили уже не новость во многих странах мира, но пока их внедрение сдерживается из-за малой мощности аккумуляторов.

К реализации идеи автомобиля с инерционным двигателем приступили ряд американских компаний. Он снабжен двумя тяжелыми маховиками, работающими в вакууме, а для их раскручивания перед выездом предусмотрен электромотор, питающийся от бытовой сети. Запасенная кинетическая энергия маховиков через коробку передач поступает на ведущие колеса, одной зарядки хватает на 80 км пробега со скоростью 90 км/ч. Это автомобиль, которому не нужен ни бензин, ни другое горючее и который не производит никаких выхлопных газов.

Средней мощности электростанция, работающая на мазуте, выбрасывает ежедневно в окружающую среду до 500 т серы в виде серного ангидрида SO_2 , который с водой дает серную кислоту. Тепловая электростанция компании «Электрисите де Франс» ежедневно выбрасывает в атмосферу из своих труб 33 т серного ангидрида, который превращается в 50 т серной кислоты, а кислотный дождь охватывает территорию вокруг станции в радиусе до 5 км. Такие дожди обладают большой химической активностью, они разъедают цемент, не говоря об известняке или мраморе. Всемирно известным памятникам Франции угрожает опасность, химическое загрязнение атмосферы постепенно их разрушает, а пока частицы дыма, выбрасываемые в воздух промышленными предприятиями, вместе с водой оставляют на них бесчисленное количество еле заметных оспин. Чтобы сохранить для потомков творения древних, наиболее пострадавшие произведения архитектуры, теперь покрывают защитой из пластика.

Загрязнение атмосферы автовывхлопом и твердыми частицами приводит к тому, что воздух крупных городов становится опасным для жизни людей. В некоторых городах США, Японии, Германии регулировщики уличного движения дышат баллонным кислородом. В России с увеличением автопарка обычными заболеваниями стали раздражение слизистой оболочки глаз, аллергические заболевания, переходящие в хронический бронхит и астму.

Во время сильного смога в летние месяцы 2002 г. жителям Московской, Ленинградской, Нижегородской областей и Дальнего Востока были рекомендованы многослойные повязки и респираторы. Чтобы вовремя принять защитные меры от смога, в Кентском университете (США) был сконструирован даже мини-противогаз. Если загрязнение воздуха принимает угрожающие размеры и на приборе вспыхивает лампочка, то достают портативную маску. В Японии выведен специальный сорт бегонии, который служит индикатором фотохимического смога: под действием солнечных лучей при превышении концентрации смога на листьях растений через (5 часов появляются белые пятна.

Гидросфера. Человек загрязняет нефтью и воды планеты, ежегодно сбрасывая в Мировой океан до 10 млн. т нефти. Аэрофотосъемкой со спутников зафиксировано, что почти треть поверхности океана покрыта нефтяной пленкой, особенно загрязнены воды Средиземного моря, Атлантического океана и их берега. Литр нефти лишает рыб необходимого кислорода, тонна нефти загрязняет 12 км² поверхности океана. При концентрации нефти в морской воде 0,1-0,01 мл/л икринки погибают за

несколько суток. На 1 га морской поверхности может погибнуть более 100 млн. икринок рыб, для этого достаточно 1 л нефти.

Как сказано выше, источников поступления нефти в моря и океаны довольно много. Это аварии танкеров и буровых платформ, сброс балластных и льяльных вод, вынос нефти реками. В настоящее время 8 т нефти (из каждых 10 т, добываемых в море) доставляется потребителю морским транспортом. Количество танкерных судов велико, особенно оно возросло в 70-80-е гг. Только в 1975 г. утонуло танкеров общим водоизмещением в 815 тыс. т, и почти каждый год случаются крупные катастрофы. Первая произошла в 1967 г., когда у берегов Западной Европы потерпел аварию «Торри Каньон» и в море попало 120 тыс. т нефти у берегов Франции и Англии. Дальнейшие катастрофы крупных танкеров приносили в моря и океаны все новые порции нефти.

В 1974 г. потерпел аварию американский танкер «Трансхерон», имевший на борту 25 000 т нефти. Огромное нефтяное пятно площадью в несколько десятков квадратных километров у побережья южно-индийского штата Керала уничтожило всех морских обитателей.

В 1976 г. в залив Бантри (Ирландия) из танкера «Афран зодиак» водоизмещением 210 тыс. т вылилось 450 т нефти, загрязненными оказались вся северная часть залива и побережье на протяжении 35 км.

В том же году на танкере «Сан-Петер» с 33 тыс. т нефти на борту вспыхнул пожар, судно затонуло, и нефть вылилась в море. Тогда же у берегов Бретани потерпел крушение «Олимпик Брейвери» водоизмещением 275 тыс. т, мазут затопил французские берега. Для очистки побережья были привлечены военно-морские силы и саперы, растительности и животному миру был нанесен непоправимый ущерб.

В 1977 г. танкер «Арго Мерчент» сел на мель у берегов (штат Массачусетс), волны раскололи его, и 129 млн. л нефти вылились в океан, образовав пятно размером 240 x 60 км.

В 1977 г. в катастрофе с танкером «Айринз Челленджер» 20 млн. л нефти попало в акваторию Гавайских островов, а в результате пожара на борту танкера «Хэвайан патриот» в Тихом океане пролито 90 тыс. т нефти.

В 1978 г. при самой крупной танкерной катастрофе у берегов Бретани супертанкер «Амоко Кадис» вылил в море 230 тыс. т нефти.

Наиболее крупной аварией 1979 г. явилось столкновение танкеров «Атлантик Импресс» и «Иджен Кэптэн» в Карибском заливе, когда в море вылилось 300 тыс. т нефти.

Ноябрьский шторм 1981 г. выбросил у Клайпеды греческий танкер «Глобус Асини», из образовавшейся пробоины в море вытекло 10 тыс. т нефти.

В 1983 г. недалеко от европейского побережья Атлантики загорелся танкер «Кастилло де Бельвер», судно затонуло, выпустив 250 тыс. т нефти.

У побережья Антарктиды в 1989 г. потерпел крушение танкер «Баия параисо» с 1 тыс. т дизельного масла на борту; затем - трагедия в арктических водах Аляски, где из танкера «Экссон валдиз» вытекло 40 тыс. т

нефти, образовалось нефтяное пятно площадью 800 км². Ряд стран (в том числе и Россия) пришли на помощь, тем не менее эта авария явилась настоящей экологической катастрофой.

В 1989 г. голландский речной танкер сел на мель у района Бад-Хоннефа, в реку вылилось около 1 тыс. т нефти на протяжении 7 км. В том же году индийский танкер «Канченджунга» налетел на рифы в Красном море в водах Саудовской Аравии, из пробоин вытекло более 10 тыс. т нефти.

В конце 2002 г. случилось несколько аварий танкерного флота, упомянем только одну из них. В ноябре этого года танкер с неподходящим именем «Престиж» затонул в 120 км от Пиренейского полуострова. Из его пробоин в течение нескольких месяцев постепенно вытекали 77 тыс. т мазута, загубившего море и берега Испании, Франции и Португалии. Виновники аварии до сих пор не понесли должного наказания за содеянное.

Список танкерных аварий можно было бы продолжить, но все же их доля в нефтяном загрязнении моря сравнительно невелика. В три раза больше поступает нефти в акватории за счет промывки цистерн танкеров и сброса льяльных вод. В четыре раза интенсивнее загрязняют моря и океаны нефтехимические заводы, почти столько же нефти от аварий на морских буровых. Рекорд по загрязнению морских вод принадлежит нефтяной скважине «Иксток-1» у п-ва Юкатан в Мексиканском заливе. Авария случилась в 1979 г., ежедневно в акваторию выливалось 4 тыс. т нефти; скважина фонтанировала более месяца, вылив почти 0,3 млн. т нефти.

Для спасения океанов и морей во Франции создана специальная центрифуга «Циклонет». Она устанавливается на самоходной барже вместе с насосами, которые собирают с поверхности воду вместе с пленкой нефти, на вращающихся барабанах смесь быстро разделяется. Для очистки морских вод от нефти используют старые газеты и обертку, обрезки бумаги; всё это измельчается на полосы длиной 3 мм. Они способны впитать в себя 28-кратное количество нефти по сравнению с собственной массой, затем нефть из них легко извлекается прессованием. Такая бумага в больших нейлоновых сетках используется для сбора нефти в море на месте катастрофы танкеров. Применяют также диспергаторы, связывающие нефть, или обработку нефтяных пленок железным порошком с последующим сбором опилок магнитом. Большие надежды возлагаются на биологическую защиту, поскольку фирмой «Дженерал электрик» (США) создан штамм, способный расщеплять молекулы углеводов.

По данным российских ученых, некоторые жители морей вовсе не страдают от нефтяного загрязнения. Например, на Каспии моллюск кардиум, получивший свое название за сердцевидную форму раковинки, играет важную роль в очистке морской воды, добывая себе таким образом пищу и кислород для дыхания. Следовательно, природа «планировала» необходимость очистки морей и океанов, поскольку известно и естественное поступление нефти в водоемы. Проникновение нефти из земли имело место, например, у берегов США, Австралии, Канады, Мексики, Венесуэлы, в Персидском заливе. На одном из участков дна Калифорнийского залива

зафиксирована естественная утечка нефти из недр с дебитом полутонны в сутки; предполагается, что этот процесс протекает здесь уже тысячи лет, хотя зарегистрирован в 1973 г.

По недавним оценкам годовое поступление нефти в Мировой океан (при естественном просачивании) составляет от 200 тыс. т до 2 млн. т, и первая цифра наиболее вероятна около 6 % от общего объема нефти, поступающей в моря и океаны планеты. При упоминавшейся уже аварии танкера «Торри Каньон» в океан вылилось столько же нефти, сколько просачивается в воду из калифорнийских месторождений за десятки лет.

В 90-е гг. был совершен настоящий акт вандализма, когда несколько тысяч литров отработанного мазута было слито в р. Рейн у Дюссельдорфа (Германия). Поверхность воды на протяжении 7 км оказалась покрыта нефтяной пленкой, несущей гибель речным обитателям, под угрозой было поставлено снабжение водой жителей прирейнских городов. В биологическом смысле едва не погибли Великие озера Северной Америки, лишь титанические усилия (обошедшиеся США в 17 млрд. долл.) спасли эти уникальные водоемы.

Варварское отношение к природе при освоении нефтяных месторождений. По различным причинам при добыче и транспортировке нефти в России часть сырья выливается прямо на земную поверхность и в водоемы. Только за 1988 г. при прорывах нефтепроводов на Самотлорском месторождении в озеро попало 110 тыс. т нефти. Известны случаи слива мазута и сырой нефти в Обь и другие главные водные артерии страны.

Как перспективный путь ограждения окружающей среды от нефтяного загрязнения является создание комплексной автоматизации процессов добычи, транспортировки и хранения нефти. В нашей стране такая система впервые была применена в 70-е гг. в районах Западной Сибири, для чего потребовалась новая унифицированная технология добычи нефти. Раньше на промыслах нефть и попутный газ совместно пускали по одной системе трубопроводов; с этой целью сооружались специальные нефтяные и газовые коммуникации на обширных территориях. Промыслы состояли из сотен объектов, и в каждом нефтяном районе строили по-своему, что не позволяло связать их в единую систему. При такой технологии добычи и транспортировке многие продукты терялись за счёт испарения и утечки. Когда, используя глубинные насосы, смогли обеспечить подачу нефти от скважины к центральным нефтесборным пунктам без промежуточных технологических операций, число промысловых объектов сократилось в 12-15 раз!

По пути герметизации систем сбора, транспортировки и подготовки нефти идут и другие крупные нефтедобывающие страны. В США построены четыре искусственных острова, связанных сетью трубопроводов длиной 40 км и электрокабелем в 16,5 км; площадь каждого острова 40 тыс. м², где можно разместить до 200 эксплуатационных скважин с комплектом необходимого оборудования.

В настоящее время нефтяная отрасль является главной для мировой

экономики, в России эта зависимость особенно велика. Поэтому нельзя продолжать хищническую эксплуатацию месторождений, с большими потерями при транспортировке и нефтепереработке. Дальнейшее экстенсивное развитие нефтяной промышленности уже невозможно: например, большие объемы нефти Восточной Сибири труднодоступны из-за их сложной геологии и огромных инвестиций. Эффект выше в Западной Сибири, однако в этом регионе высокопродуктивные месторождения уже значительно истощены. По этим причинам России необходимо полностью реформировать свою нефтяную промышленность.

Это создало бы интерес к приобретению нового нефтеперерабатывающего оборудования. Стимул к развитию получила бы не только нефтяная промышленность, но и машиностроительные предприятия, нефтехимическая, химическая, металлургическая и другие отрасли, связанные с нефтью.

Сплошь и рядом загрязнение окружающей среды осуществляется без определенного умысла! Большой вред природе наносится, например, от потери нефтепродуктов при их транспортировке: до последнего времени считалось допустимым, что до 5 % от добытой нефти естественным путем теряется при ее хранении и перевозке. Это означает, что в среднем в год попадает в окружающую среду до 150 млн. т нефти (не считая различных катастроф с танкерами или нефтепроводами).

Охрана окружающей среды должна стать главной государственной проблемой в стране. Рациональное использование ресурсов биосферы, минеральных ресурсов Земли, бережное отношение к природе - вот единственно возможный путь спасения окружающей среды и самого человечества.

Оглавление

Введение

Глава 1. О составе сырой нефти

Глава 2. Пути попадания нефти в биосферу

Глава 3. Превращение нефтепродуктов в разных сферах

Глава 4. «Черное золото» как загрязнитель

Глава 5. Старые проблемы нефтепереработки в новом веке

Глава 6. О микроэлементах нефтей

Глава 7. Экотоксикология соединений нефти

Глава 8. Особенности загрязнения нефтепродуктами

Глава 9. Ликвидация нефтезагрязнений и утилизация отходов

Заключение

Литература

Приложение. Полвека интенсивного нефтяного загрязнения