

Мальшева А.Г., Самутин Н.М., Козлова Н.Ю., Буторина Н.Н., Юдин С.М., Растянников Е.Г.

ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ДЛЯ ОЦЕНКИ ХИМИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ВЕЩЕСТВ, МИГРИРУЮЩИХ В ВОДНЫЕ СРЕДЫ С ОТХОДАМИ НЕФТЕДОБЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

ФГБУ «Центр стратегического планирования и управления медико-биологическими рисками здоровью» Минздрава России, 119992, Москва

Нефтедобывающая, транспортирующая и перерабатывающая промышленности являются самыми экологически опасными отраслями народного хозяйства, так как увеличение масштабов производств неизбежно приводит к росту объёмов нефтяных загрязнений и отходов. Это сопровождается нарастанием экологической угрозы, уменьшением площадей хозяйственных угодий, снижением плодородия почв и ухудшением состояния здоровья населения. Широкомасштабная эксплуатация недр и увеличение объёмов нефтепереработки способствуют повышению риска загрязнения окружающей среды, начиная от этапа разведки и добычи нефти и заканчивая использованием нефтепродуктов. Загрязнение окружающей среды присутствует при осуществлении процессов бурения скважин и подготовки их к эксплуатации. Бурение скважин сопровождается дисперсным разрушением пород, образованием бурового шлама, удалением его промывочной жидкостью. Образование значительных количеств нефтесодержащих отходов снижает экономическую эффективность предприятий нефтегазовой отрасли из-за необходимости отчуждения территории предприятий под их хранилища, увеличения экологических платежей за хранение отходов и выбросы загрязняющих веществ. Согласно Федеральному закону «Об отходах производства и потребления» любое предприятие должно разрабатывать «паспорта опасных отходов». Изучение химического состава мигрирующих в водные среды с отходами нефтедобычи широкого спектра органических веществ, металлов и элементов современными высокочувствительными методами физико-химического анализа обеспечивает возможность выявить неизвестные и неучтённые ранее при анализе в составе отходов нефтедобычи вещества, способные поступать в водные объекты окружающей среды. Среди веществ, мигрирующих в водные среды, идентифицировано до 100 органических соединений. Спектр обнаруженных органических веществ представлен ароматическими, полициклическими ароматическими, нафтеноароматическими углеводородами, бифенилами и кислородсодержащими соединениями, в том числе спиртами, фенолами, альдегидами, кетонами, сложными эфирами, фуранами и хинонами, а также азот- и серосодержащими соединениями. Анализ неорганической составляющей мигрирующих в водные среды из нефтебуровых отходов неорганических веществ показал, что среди 70 исследованных металлов и элементов наибольшая массовая доля приходилась на щелочноземельные (до 82%) и щелочные (до 33%) металлы. Установлено присутствие серы (до 1%), железа (до 0,25%), а также тяжёлых металлов: меди, олова (суммарно 0,002%). Исследования анионного состава водных вытяжек различных нефтебуровых отходов установили присутствие хлор-, гидрокарбонат- и карбонат-ионов. Концентрация сульфат-иона оказалась ниже уровня чувствительности методов.

Ключевые слова: нефтесодержащие отходы; миграция веществ в воду; состав загрязняющих веществ; водные вытяжки; ацетатно-аммонийные вытяжки; спектр органических соединений; многоэлементный анализ; анионный состав; физико-химические методы анализа; хромато-масс-спектрометрия; идентификация неизвестных соединений.

Для цитирования: Мальшева А.Г., Самутин Н.М., Козлова Н.Ю., Буторина Н.Н., Растянников Е.Г. Химико-аналитические исследования для оценки химической безопасности веществ, мигрирующих в водные среды с отходами нефтедобывающей промышленности. *Гигиена и санитария*. 2017; 96(12): 1208-1215. DOI: <http://dx.doi.org/10.18821/0016-9900-2017-96-12-1208-1215>

Для корреспонденции: Мальшева Алла Георгиевна, д-р биол. наук, проф., рук. лаб. физико-химических исследований ФГБУ «Центр стратегического планирования и управления медико-биологическими рисками здоровью» Минздрава России, 119992, Москва. E-mail: fizhim@yandex.ru

Malysheva A.G., Samutin N.M., Kozlova N.Yu., Butorina N.N., Yudin S.M., Rastyannikov E.G.

CHEMICAL-ANALYTICAL STUDIES FOR THE EVALUATION OF THE CHEMICAL SAFETY OF SUBSTANCES MIGRATING IN WATER ENVIRONMENTS WITH WASTE OF OIL-EXCHANGING INDUSTRY

Centre for Strategic Planning and Management of Biomedical Health Risks, Moscow, 119121, Russian Federation

The oil industry, transporting industry and processing industry is the most hazardous branches of the national economy as an increase of their production inevitably leads to an increase in volumes of petroleum pollution and waste. This is accompanied by an increase in environmental threats, a decrease in the area of economic lands, a decrease of soil fertility and a degradation of human health. The large-scale exploitation of subsoil and the increase in volumes of oil refining contributes to the increased risk of an environmental pollution, beginning from the stage of oil exploration and production and ending with the use of oil products. The pollution of environment takes place with the implementation of drilling processes and preparation of wells for operation. The drilling processes are accompanied by dispersed rock destruction, the formation of drill cuttings and removing it with washing liquid. The formation of significant quantities of oily wastes decreases the economic efficiency of enterprises in oil and gas industry due to the need of alienation of the territory of those enterprises for the oily waste storages, the increase of environmental payments for waste storage and pollutant emissions. According to Federal law "On production and consumption wastes", every enterprise must develop "passports of hazardous waste". The study of the chemical composition of a wide range of organic substances, metals and elements migrating to aquatic environments by modern highly sensitive methods of physical and chemical analysis provides the possibility to identify early unknown and unaccounted matters in oily

wastes, which are capable of entering environmental water bodies. There were identified up to 100 organic compounds among substances that migrate to aquatic environments. The spectrum of detected organic substances is presented by aromatic, polycyclic aromatic, naphthoenaromatic hydrocarbons, biphenyls and oxygen-containing compounds, including alcohols, phenols, aldehydes, ketones, complex ethers, furans, quinones and nitrogen- and sulfur-containing compounds. The analysis of the inorganic component of oily wastes that migrate to aquatic environments showed that among 70 metals and elements studied the largest mass fraction was in alkaline-earth metals (< 82%) and alkali metals (< 33%). There was established the presence of sulfur (< 1%), iron (< 0,25%) and heavy metals: copper and tin (0.002% in total). The studies of the anion composition of oily wastes' water extracts established the presence of chlorine, carbonate and bicarbonate ions. The concentration of sulfate ion was below the method's sensitivity level.

Key words: Oily wastes; migration of substances into water; composition of pollutants; water extracts; acetate ammonium extracts; spectrum of organic compounds; multielemental analysis; anion composition; methods of physical and chemical analysis; chromatography-mass spectrometry; identification of unknown compounds.

For citation: Malysheva A.G., Samutin N.M., Kozlova N.Yu., Butorina N.N., Yudin S.M., Rastyannikov E.G. Chemical-analytical studies for the evaluation of the chemical safety of substances migrating in water environments with waste of oil-exchanging industry. *Gigiena i Sanitaria (Hygiene and Sanitation, Russian journal)* 2017; 96(12): 1208-1215. (In Russ.). DOI: <http://dx.doi.org/10.18821/0016-9900-2017-96-12-1208-1215>

For correspondence: Alla G. Malysheva, MD, PhD, DSci., professor, head of the Laboratory of physical and chemical research of the Centre for Strategic Planning and Management of Biomedical Health Risks, Moscow, 119121, Russian Federation. E-mail: fizhim@yandex.ru

Conflict of interest: The authors declare no conflict of interest.

Acknowledgment: The study had no sponsorship.

Received: 13 June 2017

Accepted: 25 December 2017

Введение

Нефтедобывающая, транспортирующая и перерабатывающая промышленности являются самыми экологически опасными отраслями народного хозяйства, так как увеличение масштабов производств сопровождается ростом объёмов нефтяных загрязнений и отходов [1]. Это сопровождается нарастанием экологической угрозы, уменьшением площадей хозяйственных угодий, снижением плодородия почв и ухудшением здоровья населения [2]. Широкомасштабная эксплуатация недр и увеличение объёмов нефтепереработки способствуют повышению риска загрязнения окружающей среды, начиная от этапа разведки и добычи нефти и заканчивая использованием нефтепродуктов [3]. Загрязнение окружающей среды происходит при осуществлении процессов бурения скважин и при подготовке их к эксплуатации. Бурение скважин сопровождается дисперсным разрушением пород, образованием бурового шлама, удалением его промывочной жидкостью.

Основными видами технологических отходов, образующихся при бурении скважин, являются буровые сточные воды, а именно отработанный буровой раствор, буровой шлам, а также замазученный грунт, металлолом, твёрдые бытовые отходы, использованные бочки, тара и др. На добывающих и эксплуатационных скважинах нефти, газа и конденсата образуются нефтешламы, парафиновая пробка и отработанные масла; на объектах трубопроводного транспорта нефти и газа – нефтешламы, кристаллогидратная пробка, отработанные масляные фильтры и твёрдые фильтрационные материалы. На объектах хранения и переработки нефтепродуктов основными отходами являются нефтешламы, кислый гудрон, отработанные катализаторы, адсорбенты, шлам регенерации масел, продукты очистки технологического оборудования, продукты очистки ёмкостей, отработанные осушители газов и молекулярные сита [4, 5].

Образование значительных количеств нефтесодержащих отходов снижает экономическую эффективность предприятий нефтегазовой отрасли из-за необходимости отчуждения территории предприятий под их хранилища, увеличения экологических платежей за хранение отходов и выбросы загрязняющих веществ [6].

Наибольшей миграционной способностью в буровых растворах обладают солёная вода и водонефтяная эмульсия. На территории месторождений почвы, поверхностные и грунтовые воды загрязняются нефтепродуктами и нефтепромысловыми сточными водами, в результате этого в почвах изменяются гумусное состояние, кислотно-основное равновесие, ферментативная активность, состав и формы элементов [7, 8].

Согласно Федеральному закону «Об отходах производства и потребления» от 30.12.2008 № 309-ФЗ любое предпри-

ятие должно разрабатывать «паспорта опасных отходов». «Паспорт опасного отхода» представляет собой документ, детально описывающий полученный отход: его химический состав, класс опасности, в ходе какого процесса он образуется, какими опасными свойствами обладает, какому предприятию принадлежит и т. д. Разработаны 5 классов опасности для окружающей среды: от наиболее опасного 1-го класса до практически безопасного 5-го. Все отходы должны быть включены в Федеральный классификационный каталог отходов (ФККО), который в настоящее время далеко не закончен. Вне зависимости от того, внесены ли отходы в ФККО, или их там ещё нет, необходима разработка паспортов для отходов 1–4-го классов опасности. Для отходов 5-го класса опасности разработка паспортов не требуется, но для подтверждения 5-го класса опасности выполняется биотестирование отхода. Наиболее сложным и затратным является процесс определения химического состава отходов. На практике применяют два способа: лабораторный и «литературный». При лабораторном способе отбирается проба отхода, и государственная аккредитованная лаборатория определяет состав отхода методами аналитической химии. Способ сложный и достаточно дорогой. При «литературном» способе состав отхода определяется на основании справочников, технических условий производственных процессов, в ходе которых образуется отход, паспортов изделий и т. д. Однако такой способ применим, только когда состав отхода практически постоянен. В настоящее время осуществление утилизации нефтяных шламов сопряжено со многими трудностями из-за их сложного и разнообразного состава. В связи с тем, что отходы нефтедобычи могут иметь разный состав в зависимости от условий нефтедобычи и особенностей технологического процесса нефтедобывающего предприятия, то для таких отходов приходится применять лабораторный способ.

Отметим, что одним из актуальных направлений физико-химических исследований в гигиене к настоящему времени можно считать развитие аналитических исследований, ориентированных на совершенствование контроля качества и химической безопасности объектов окружающей среды. Несмотря на то что анализу объектов окружающей среды и в том числе отходам производства и потребления посвящено значительное число работ [9–12], в то же время химический состав нефтесодержащих отходов остается малоизученным. Вместе с тем применение современных высокочувствительных методов физико-химического анализа обеспечивает возможность выявить неизвестные и учтённые ранее при целевых анализах в составе отходов нефтедобычи вещества, способные поступать в водные и другие объекты окружающей среды.

Целью исследования явилось изучение химического состава органических веществ, металлов и элементов, мигрирующих

в водные среды с отходами нефтедобычи широкого спектра, с помощью современных высокочувствительных методов физико-химического анализа.

Материал и методы

Для исследования использованы водные и ацетатно-аммонийные вытяжки нефтебуровых отходов. Водные вытяжки готовили путем встряхивания 20 г отхода с 200 см³ водопроводной воды при 23 ± 2 °С в течение 5 ч. Водную вытяжку отфильтровывали и хранили в холодильнике при 5 ± 2 °С не более 5 сут.

Приготовление ацетатно-аммонийного буферного раствора проводили в соответствии с документом ПНД Ф 16.2.2.2.3.71–2011. Методика измерений массовых долей металлов в осадках сточных вод, донных отложениях, образцах растительного происхождения выполнялась спектральными методами. В колбу вместимостью 1 дм³ помещали 500 – 600 см³ воды приливали 108 см³ ледяной уксусной кислоты и 75 см³ 25%-го раствора аммония. Объем буферного раствора доводили до метки водой, тщательно перемешивали и по pH-метру устанавливали необходимое значение pH (4,8 ± 0,1). Раствор устойчив в течение 3-х месяцев при комнатной температуре. Ацетатно-аммонийную вытяжку из нефтеотходов готовили путём встряхивания 20 г отхода с 200 см³ ацетатно-аммонийного буферного раствора при 23 ± 2 °С в течение 5 ч. Вытяжку отфильтровывали и хранили в холодильнике при 5 ± 2 °С не более 5 сут.

Исследованы 7 видов водных вытяжек и 6 видов ацетатно-аммонийных вытяжек различных нефтебуровых отходов, в частности, буровых шламов, бурового раствора, отходов от чистки бурового мерника в цехе, песчано-гравийной гранулированной смеси, сухого остатка после термодеструкции шлама, грунта.

Исследования, ориентированные на идентификацию и количественное определение органических веществ в водных вытяжках, выполнены хромато-масс-спектрометрическим методом, позволяющим идентифицировать и количественно определять с чувствительностью на уровне и ниже гигиенических нормативов широкий спектр органических веществ C₁-C₂₀ в объектах окружающей среды с неизменным составом загрязняющих веществ.

Для исследования предварительно полученную водную вытяжку в 10 раз разбавляли водопроводной водой, помещая в мерную колбу ёмкостью 100 см³ 10 см³ водной вытяжки и доводя объём водной пробы до 100 см³ водопроводной водой. Полученную пробу выдерживали при комнатной температуре не менее 2 ч.

Исследования водных вытяжек буровых отходов выполнены с использованием хромато-масс-спектрометрической системы Thermo Fisher Scientific, включающей газовый хроматограф Focus GC с полным электронным контролем газовых потоков и режимом цифрового контроля давления и потоков с автоматическим определением параметров колонки, масс-спектрометрический детектор DSQ II с квадрупольным масс-анализатором, обеспечивающим измерения в диапазоне массовых чисел от 1 до 1050, термодесорбер 9300 ACEM с криофокусированием газовой пробы. Система включает в себя программное обеспечение, контролирующее работу всего прибора, обеспечивающее сбор и хранение всех масс-спектров в процессе проведения хромато-масс-спектрометрического анализа и обработку результатов измерений, количественный анализ, поиск и сравнение с библиотеками масс-спектров, библиотеку масс-спектров NIST 08, включающую более 220 тыс. спектров более 190 тыс. соединений с их химическими структурами.

Многоэлементный анализ водных и ацетатно-аммонийных вытяжек нефтебуровых отходов выполнен на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой Elan-6100 (Perkin Elmer, США) и атомно-эмиссионном масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Optima-4300 DV (Perkin Elmer, США).

Исследования водных и ацетатно-аммонийных вытяжек нефтебуровых отходов проведены по методике НСАМ № 520 АЭС/МС «Определение элементного состава природных, питьевых, сточных и морских вод атомно-эмиссионным и масс-спектральными методами с индуктивно-связанной плазмой».

Исследования анионного состава водных и ацетатно-аммонийных вытяжек нефтебуровых отходов выполнены с использованием ионометра Эксперт 001 («Эконика», Россия) и аналитических весов BP-221S (Sartorius, Германия).

Результаты и обсуждение

Результаты идентификации и измерения концентраций органических соединений в водных вытяжках различных нефтебуровых отходов представлены в таблице.

Из таблицы видно, что всего идентифицировано, включая изомеры, до 100 органических соединений. Спектр обнаруженных веществ представлен ароматическими, полициклическими ароматическими (ПАУ), нафтеноароматическими углеводородами, бифенилами и кислородсодержащими соединениями, в том числе спиртами, фенолами, альдегидами, кетонами, сложными эфирами, фуранами и хинонами. Идентифицированы также азот- и серосодержащие соединения.

Обращает на себя внимание, что водные вытяжки разных нефтеотходов имеют разный качественно-количественный состав (рис. 1). Но характерным для всех отходов является то, что среди идентифицированных веществ, мигрирующих в водные среды, значительную долю составили ароматические, ПАУ и нафтеноароматические углеводороды. Среди исследованных отходов наибольшая концентрация загрязняющих соединений обнаружена в вытяжке отхода от чистки бурового мерника в цехе. В ней идентифицировано 30 органических соединений с суммарной концентрацией 10,58 мг/дм³. Среди идентифицированных веществ преобладали кислородсодержащие соединения, доля которых составила 56,6%. Кислородсодержащие соединения представлены в основном 1-[2-метоксипрокси]-2-пропанолом и монометиловым эфиром дипропиленгликоля. Доля углеводородов составила 42,4%, среди которых преобладали ароматические углеводороды (29,5%). Установлено присутствие ПАУ (3,8%) и нафтено-ароматических углеводородов (9,2%).

Наименьшие концентрации загрязняющих соединений наблюдались в вытяжках из бурового шлама, при этом образцы шлама взяты из разных мест. В разных вытяжках суммарная концентрация загрязняющих соединений составила от 1,3 до 3,25 мг/дм³. В обеих вытяжках наибольший вклад в загрязнение вносили углеводороды (от 93,8 до 98,5%) при значительной доли ароматических соединений (от 45,4 до 30,2%).

Водные вытяжки песчано-гравийной гранулированной смеси и грунта отличались разным качественным составом загрязняющих соединений. Так, в вытяжке песчано-гравийной гранулированной смеси наибольший вклад внесли кислородсодержащие соединения (88,5%), а именно 1-[2-метоксипрокси]-2-пропанол и монометиловый эфир дипропиленгликоля, а в вытяжке грунта вклад углеводородов и кислородсодержащих соединений оказались практически равными и составили 55,3 и 43,2% соответственно. Общее количество загрязняющих соединений в обеих вытяжках составило соответственно 4,31 и 5,03 мг/дм³.

В водной вытяжке бентонита и глины суммарная концентрация загрязняющих соединений составила 3,65 мг/дм³. Для вытяжки этого отхода характерна максимальная доля кислородсодержащих соединений (95,8%), представленных, главным образом, 1-[2-метоксипрокси]-2-пропанолом и монометиловым эфиром дипропиленгликоля, а также меньшее по сравнению с другими отходами содержание ароматических углеводородов (0,6%) и ПАУ (2,0%).

В вытяжке из сухого остатка после термодеструкции шлама идентифицировано 35 органических соединений с суммарной концентрацией загрязняющих соединений 5,22 мг/дм³. В этой вытяжке преобладали углеводороды, доля которых составила 55,8%. Углеводороды представлены ароматическими (35,3%) и нафтено-ароматическими соединениями (13,7%). Кислородсодержащие соединения (43,5%), в основном, представлены 1-[2-метоксипрокси]-2-пропанолом и монометиловым эфиром дипропиленгликоля.

Использование масс-спектрального анализа с индуктивно-связанной плазмой и атомно-эмиссионного анализа с индуктивно-связанной плазмой водных и ацетатно-аммонийных вытяжек буровых отходов в соответствии с методикой НСАМ №520 АЭС/МС позволило выполнить исследования водных и ацетатно-аммонийных вытяжек буровых отходов на содержание 70 металлов и элементов, относящихся к различным группам Периодической системы Д.И. Менделеева, в частности, к щелочным, щелочно-земельным металлам, элементам побочных групп с 1-й по 7-ю, а также к элементам 8-й группы, лантаноидам и другим элементам.

Масс-спектральный анализ с индуктивно-связанной плазмой и атомно-эмиссионный анализ с индуктивно-связанной плазмой водных вытяжек нефтебуровых отходов показали:

В водной вытяжке бурового шлама суммарная концентрация металлов и элементов составила 634,9 мг/дм³. Среди 70 проанализированных элементов концентрация 21 элемента (30%) обнаружена ниже чувствительности метода. Наибольший вклад установлен для щелочноземельных металлов (магний, кальций, стронций, барий) – 65,8% и щелочных металлов (литий, натрий, калий, рубидий) – 32,8%. На долю остальных элементов приходилось 1,4% от массы всех элементов. В малых концентрациях выявлены железо, цинк, кадмий, мышьяк, свинец, уран.

В водной вытяжке бурового шлама после деструкции суммарная концентрация элементов составила 703,4 мг/дм³. Среди 70 исследованных элементов концентрации 29 элементов (41%) определялись ниже нижнего диапазона измерений. Наибольший вклад установлен для щелочноземельных металлов (магний, кальций, стронций, барий) – 70,8% и щелочных металлов (литий, натрий, калий, рубидий) – 28,5%. На долю остальных элементов приходилось 0,7% от массы всех элементов. В малых концентрациях выявлены железо, цинк, кадмий, мышьяк, свинец, уран.

В водной вытяжке грунта суммарная концентрация элементов составила 563,2 мг/дм³. Среди 70 исследованных элементов концентрации 27 элементов (39%) определялись ниже нижнего диапазона измерений. Наибольший вклад установлен для щелочноземельных металлов (барий, магний, кальций, стронций) и щелочных металлов (литий, натрий, калий, рубидий) – 58 и 40,3% соответственно. На долю остальных элементов приходилось 1,7% от массы всех элементов. В малых концентрациях выявлены железо, цинк, кадмий, мышьяк, свинец, уран.

В водной вытяжке бурового раствора суммарная концентрация элементов составила 60,3 мг/дм³. Среди 70 исследованных элементов концентрации 24 элементов (34%) определялись ниже нижнего диапазона измерений. Наибольший вклад установлен для щелочноземельных металлов (магний, кальций, стронций, барий) и щелочных металлов (литий, натрий, калий, рубидий) – 78,3 и 17,9% соответственно. На долю остальных элементов приходилось 3,8% от массы всех элементов. В малых концентрациях выявлены железо, цинк, кадмий, мышьяк, свинец, уран.

В водной вытяжке песчано-гравийной гранулированной смеси суммарная концентрация элементов составила 688,6 мг/дм³. Из 70 исследованных элементов концентрации 26 элементов (37%) определялись ниже нижнего диапазона измерений. Наибольший вклад установлен для щелочноземельных металлов (магний, кальций, стронций, барий) и щелочных металлов (литий, натрий, калий, рубидий) – 79,9 и 19,1% соответственно. На долю остальных элементов приходилось 1% от массы всех элементов. В малых концентрациях выявлены железо, цинк, кадмий, мышьяк, свинец, уран.

В водной вытяжке отхода от чистки мерника суммарная концентрация элементов составила 315,7 мг/дм³. Из 70 исследованных элементов концентрации 22 элемента (31%) определялись ниже нижнего диапазона измерений. Наибольший вклад установлен для щелочноземельных металлов (магний, кальций, стронций, барий) и щелочных металлов (литий, натрий, калий, рубидий) – 81,2 и 17,3% соответственно. На долю остальных элементов приходилось 1,5% от массы всех элементов. В малых концентрациях выявлены железо, цинк, кадмий, мышьяк, свинец, уран.

Таким образом, количественный анализ неорганической составляющей водных вытяжек нефтебуровых отходов показал, что во всех водных вытяжках среди 70 исследованных металлов и элементов наибольшая массовая доля приходилась на щелочноземельные (до 82%) и щелочные (до 33%) металлы. Наименьшая водномиграционная способность наблюдалась у бурового отхода, судя по суммарному содержанию поступивших в водную среду металлов и элементов, а наибольшая – у бурового шлама после деструкции. Установлено присутствие серы (до 1%), железа (до 0,25%), а также тяжёлых металлов: меди, олова (суммарно 0,002%) (рис. 2).

Масс-спектральный анализ с индуктивно-связанной плазмой и атомно-эмиссионный анализ с индуктивно-связанной

плазмой ацетатно-аммонийных вытяжек нефтебуровых отходов показали:

В ацетатно-аммонийной вытяжке бурового шлама суммарная концентрация элементов составила 1673 мг/дм³. Из 69 исследованных элементов концентрации 29 элементов (41%) определялись на уровне чувствительности метода. Наибольший вклад установлен для щелочноземельных металлов (магний, кальций, стронций, барий) и щелочных металлов (литий, натрий, калий, рубидий) – 85,3 и 12,6% соответственно. На долю остальных элементов приходилось 2,1% от массы всех элементов, в т. ч. сера – 1,4%. В малых концентрациях выявлены железо, цинк, кадмий, мышьяк, уран.

В ацетатно-аммонийной вытяжке бурового шлама после деструкции суммарная концентрация элементов составила 1673 мг/дм³. Из 69 изученных элементов концентрации 32 элемента (46%) определялись ниже нижнего диапазона измерений. Наибольший вклад установлен для щелочноземельных металлов (магний, кальций, стронций, барий) – 85,6% и щелочных металлов (литий, натрий, калий, рубидий) – 12,8%. На долю остальных элементов приходилось 1,6% от массы всех элементов, в т. ч. сера – 1,2%. В малых концентрациях выявлены железо, цинк, кадмий, мышьяк, уран.

В ацетатно-аммонийной вытяжке грунта суммарная концентрация элементов составила 1527 мг/дм³. Из 69 изученных элементов концентрации 30 элементов (43%) определялись ниже нижнего диапазона измерений. Наибольший вклад установлен для щелочноземельных металлов (магний, кальций, стронций, барий) – 82,3% и щелочных металлов (литий, натрий, калий, рубидий) – 16%. На долю остальных элементов приходилось 1,7% от массы всех элементов, в том числе сера – 1%. В малых концентрациях выявлены железо, цинк, кадмий, мышьяк, уран.

В ацетатно-аммонийной вытяжке бурового раствора суммарная концентрация элементов составила 967,5 мг/дм³. Из 69 исследованных элементов концентрации 20 элементов (29%) определялись ниже нижнего диапазона измерений. Наибольший вклад установлен для щелочноземельных металлов (магний, кальций, стронций, барий) – 87,6% и щелочных металлов (литий, натрий, калий, рубидий) – 10,5%. На долю остальных элементов приходилось 1,9% от массы всех элементов (в том числе сера – 0,4%). В малых концентрациях выявлены железо, цинк, кадмий, мышьяк, уран.

В ацетатно-аммонийной вытяжке песчано-гравийной гранулированной смеси суммарная концентрация элементов составила 1939 мг/дм³. Из 69 исследованных элементов концентрации 42 элемента (60%) определялись ниже нижнего диапазона измерений. Наибольший вклад установлен для щелочноземельных металлов (магний, кальций, стронций, барий) – 92,8% и щелочных металлов (литий, натрий, калий, рубидий) – 6,7%. На долю остальных элементов приходилось 0,5% от массы всех элементов, в т. ч. сера – 0,4%. В малых концентрациях выявлены кадмий и мышьяк.

В ацетатно-аммонийной вытяжке отхода от чистки мерника суммарная концентрация элементов составила 1381 мг/дм³. Из 69 изученных элементов концентрации 22 элемента (29%) определялись ниже нижнего диапазона измерений. Наибольший вклад установлен для щелочноземельных металлов (магний, кальций, стронций, барий) – 88,6% и щелочных металлов (литий, натрий, калий, рубидий) – 10,2%. На долю остальных элементов приходилось 1,2% от массы всех элементов, в т. ч. сера – 0,5%). В малых концентрациях выявлены кадмий и мышьяк.

Таким образом, количественный анализ ацетатно-аммонийных вытяжек нефтебуровых отходов показал, что во всех вытяжках среди 69 исследованных элементов наибольшая массовая доля приходилась, также как и в водных вытяжках, на щелочноземельные – магний, кальций, стронций, барий (до 93%) и щелочные металлы – литий, натрий, калий, рубидий (до 16%) (рис. 3). Судя по суммарному содержанию поступивших в ацетатно-аммонийные растворы металлов и элементов, наименьшая миграционная способность также выявлена для бурового раствора, наибольшая – для песчано-гравийной гранулированной смеси. Установлено присутствие серы (до 1,4%), железа (до 0,06%), тяжёлых металлов: меди, молибдена (суммарно 0,008%). Сравнительная оценка миграционной способности перехода металлов и элементов в водные среды показала, что возможность миграции

Органические соединения, идентифицированные в водных вытяжках отходов нефтедобычи

Наименование водной вытяжки нефтеотхода	Буровой шлам (из разных мест)		Бентонит, глина	Отход от чистки бурового мерника в цехе	Смесь песчано-гравийная гранулированная	Сухой остаток после термодеструкции шлама	Грунт
	Концентрация, мкг/дм ³						
Углеводороды:	1224	3201	106	4494	435	2911	2776
ароматические:	587	983	21	3119	208	1842	345
толуол	8,4	14,1	5,5	218	12,2	56,1	2,4
этилбензол	–	–	0,8	75,1	3,8	36,8	–
м-, п-ксилолы	8,8	27,0	3,4	644	26,5	319	2,6
о-ксилол	6,8	7,1	2,2	242	15,4	122	2,4
н-пропилбензол	2,8	3,1	–	23,3	1,3	22,5	–
изо-пропилбензол	7,2	5,4	–	14,8	1,0	12,4	–
метилэтилбензолы	26,0	16,2	1,2	280	15,0	170	6,8
триметилбензолы	127	201	4,6	816	37,1	392	29,5
изопропилтолуолы	106	63,4	–	57,0	14,2	47,4	32,8
н-пропилтолуолы	28,0	73,0	–	66,8	6,0	38,4	–
диэтилбензолы	13,6	55,4	–	33,0	–	21,4	16,4
изобутилбензол	–	–	–	–	–	–	2,6
диметилэтилбензолы	70,4	135	–	272	26,8	175	55,8
тетраметилбензолы	109	246	1,6	179	21,2	256	104
метил-втор-бутилбензолы	10,4	38,2	–	–	–	9,6	2,6
метилпропилтолуол	–	–	–	–	–	32,0	–
метилдиэтилбензол	5,6	17,8	–	6,2	–	–	–
пентаметилбензол	4,0	11,6	–	–	–	–	–
циклопентилбензол	–	13,0	–	–	–	–	–
стирол	5,6	10,4	1,8	–	3,4	–	–
диметилстиролы	47,2	–	–	192	23,8	131	72
этилстирол	–	45,0	–	–	–	–	15,2
полициклические ароматические (ПАУ):	131	586	73	399	148	336	1203
нафталин	29,2	206	–	90,2	18,9	85,5	70,6
метилнафталины	43,2	153,5	15,2	133	40,2	113	198
диметилнафталины	59,0	226	58,0	176	89,1	119	792
триметилнафталин	–	–	–	–	–	18,9	65,4
изопропилнафталин	–	–	–	–	–	–	33,6
изопропенилнафталин	–	–	–	–	–	–	43,8
бифенилы:	6	20	–	–	–	18	132
бифенил	6,0	15,0	–	–	–	12,2	46,9
метилбифенил	–	4,6	–	–	–	5,4	23,0
бифенилен С12Н18	–	–	–	–	–	–	62,1
нафтено-ароматические:	500	1612	12	976	79	715	1096
индан С9Н10	11,6	19,8	–	77,0	3,5	33,0	4,1
метилиндан	49,2	211	–	–	12,0	78,0	–
этилиндан	14,4	34,8	–	–	–	–	–
триметилиндан	–	10,8	–	–	–	–	–
диметилинданы С11Н14	123	425	–	55,9	–	31,8	175
триметилфенилиндан	12,0	–	12,3	–	–	–	–
тетралин (тетрагидронафталин) С10Н12	119	324	–	351	26,1	146	94,8
метилтетралины С11Н14	84,0	436	–	444	36,9	342	264

Продолжение табл. на стр. 1213

Наименование водной вытяжки нефтеотхода	Буровой шлам (из разных мест)		Бентонит, глина с органическими веществами	Отход от чистки бурового мерника в цехе	Смесь песчано-гравийная гранулированная	Сухой остаток после термодеструкции шлама	Грунт
	Концентрация, мкг/дм ³						
диметилтетралин C ₁₂ H ₁₆	10,8	140	–	–	–	60,9	512
этилтетралин	–	10,8	–	48,0	–	22,5	46,5
декагидропентаметилнафталин	75,6	–	–	–	–	–	–
Кислородсодержащие соединения:	71	52	3501	5977	3809	2270	2174
спирты:	8	14	1546	2834	1828	1481	965
2-этилгексанол	8,0	13,9	10,2	56,1	20,4	51,3	15,5
1-{2-метоксипропокси}-2-пропанол*)	–	–	1520	2778	1808	1430	949
гексинол	–	–	6,9	–	–	–	–
изопропилциклогексаметанол	–	–	8,5	–	–	–	–
фенолы:	26	8	113	128	111	133	100
фенол	4,8	7,7	–	–	6,4	–	–
2,5-ди-трет-бутилфенол	21,6	–	27,0	–	–	–	–
2,6-ди-трет-бутилкрезол	–	–	85,8	128	105	133	99,8
альдегиды:	37	33	6	–	26	–	4
гексаналь	11,2	–	–	–	6,3	–	–
октаналь	–	–	5,5	–	4,9	–	–
бензальдегид	26,0	33,0	–	–	15,1	–	4,4
кетоны:	–	–	19	–	20	–	21
2-октанон	–	–	–	–	–	–	9,4
6-метил-2-гептанон	–	–	–	–	–	–	11,5
циклогекса-нон(метилциклопентанон)	–	–	14,2	–	8,4	–	–
ацетофенон	–	–	4,4	–	11,3	–	–
сложные эфиры:	–	–	1765	2951	1780	634	1064
монометилловый эфир дипропиленгликоля*	–	–	1760	2951	1780	634	1064
пропиленгликоля метакрилат	–	–	4,5	–	–	–	–
фураны:	–	–	20	30	13	–	–
тетраметилтетрагидрофуран	–	–	–	–	12,7	–	–
тетраметитетрагидрофуран	–	–	20,0	30,3	–	–	–
хиноны:	–	–	32	34	31	22	20
бис-трет-бутилхинон	–	–	31,6	34,3	31,3	22,3	20,3
Азотсодержащие соединения:	6	–	–	–	–	–	–
дифениламин	5,6	–	–	–	–	–	–
Азот- и серосодержащие соединения:	–	–	47	105	61	37	77
бензотиазол (бензонизотиазол) C ₇ H ₅ NS	–	–	47,0	105	61,2	36,7	77,3
Суммарная концентрация за-грязняющих соединений, мг/дм ³	1,30	3,25	3,65	10,58	4,31	5,22	5,03
Всего идентифицировано соединений	36	35	25	30	34	35	37
Доля соединений, %:							
Углеводороды, в т. ч.:	93,8	98,5	3,0	42,4	10,1	55,8	55,3
ароматические	45,4	30,2	0,6	29,5	4,8	35,2	6,9
ПАУ	10,0	18,2	2,0	3,8	3,4	6,5	2,4
кислородсодержащие	5,5	1,5	95,8	56,6	88,5	43,5	43,2
другие	0,7	–	1,2	1,0	1,4	0,7	1,5

Примечание. * – пробоподготовка выполнена с использованием экстракции жидкость – жидкость (экстрагент – хлористый метилен). Остальные соединения проанализированы с использованием пробоподготовки на основе метода газовой экстракции (барботажа).

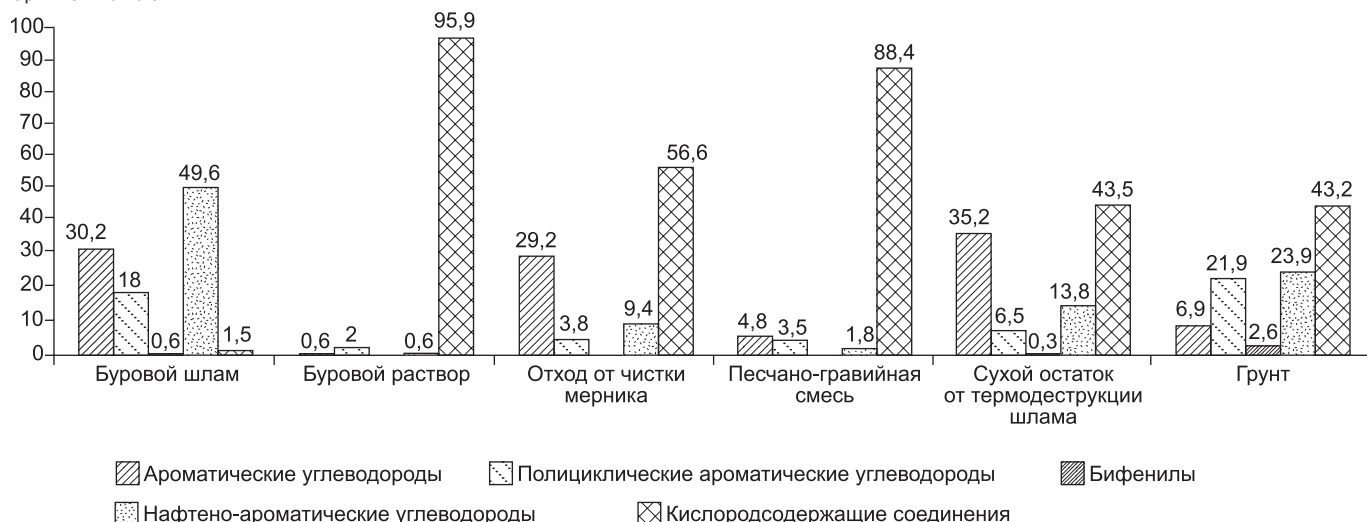


Рис. 1. Групповой состав органических соединений, обнаруженных в водных вытяжках нефтебуровых отходов, % масс.

возрастала практически в 2 раза при использовании ацетатно-аммонийного раствора по сравнению с водной средой.

Титриметрический, гравиметрический и ионометрический анализы водных вытяжек нефтебуровых отходов на содержание хлор-иона (Cl⁻), гидрокарбонат-иона (HCO₃⁻), карбонат-иона (CO₃²⁻) и сульфат-иона (SO₄²⁻) показали:

В водной вытяжке бурового шлама выявлено наличие хлор-, гидрокарбонат и карбонат-ионов, суммарное содержание которых составило 1110 мг/дм³. Концентрация сульфат-иона зафиксирована ниже нижней границы диапазона измерения. Наибольшая массовая доля установлена для хлор-иона (65,2%), массовые доли гидрокарбонат- и карбонат-ионов равны и составили по 17,4%.

В водной вытяжке бурового шлама после термодеструкции выявлено наличие хлор-, гидрокарбонат и карбонат-ионов, суммарное содержание которых составило 1519 мг/дм³. Концентрация сульфат-иона зафиксирована ниже нижней границы диапазона измерения. Наибольшая массовая доля установлена для карбонат-иона (42,3%), массовая доля хлор-иона – 37,3%, гидрокарбонат-иона – 20,4%.

В водной вытяжке грунта выявлено наличие хлор-, гидрокарбонат и карбонат-ионов, суммарное содержание которых составило 1022 мг/дм³. Концентрация сульфат-иона зафиксирована ниже нижней границы диапазона измерения. Наибольшая массовая доля установлена для хлор-иона (55,5%), массовые доли гидрокарбонат- и карбонат-ионов близки и составляют, соответственно, 23,9 и 20,6%.

В водной вытяжке песчано-гравийной гранулированной смеси выявлено наличие хлор-, гидрокарбонат и карбонат-ионов, суммарное содержание которых составило 1977 мг/дм³. Концентрация сульфат-иона зафиксирована ниже нижней границы диапазона измерения. Наибольшая массовая доля установлена для карбонат-иона (83,4%), массовые доли гидрокарбонат-иона – 12,2%, хлор-иона – 4,4%.

В водной вытяжке отхода от чистки мерника выявлено наличие хлор-, гидрокарбонат и карбонат-ионов, суммарное содержание которых составило 452 мг/дм³. Наибольшая массовая доля установлена для хлор-иона (81,2%), массовые доли гидрокарбонат-иона – 16,7%, карбонат-иона – 2,1%.

Таким образом, исследования анионного состава водных вытяжек различных нефтебуровых отходов установили присутствие хлор-, гидрокарбонат- и карбонат-ионов. Концентрация сульфат-иона оказалась ниже уровня чувствительности методов. Суммарное содержание ионов варьировалось от 452 до 1977 мг/дм³. В вытяжках бурового шлама, грунта и отхода от чистки мерника значительную долю (более 81%) суммарного содержания составили хлор-ионы. В вытяжках бурового

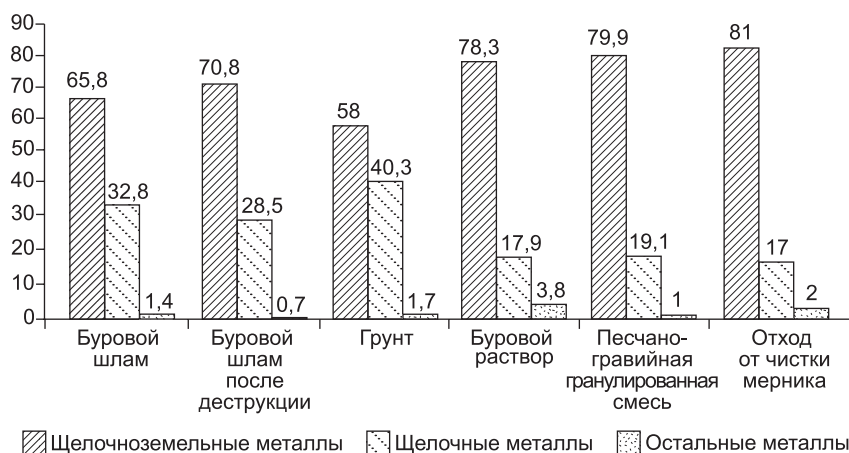


Рис. 2. Групповой состав неорганических соединений, обнаруженных в водных вытяжках нефтебуровых отходов, % масс.



Рис. 3. Групповой состав неорганических соединений, обнаруженных в ацетатно-аммонийных вытяжках нефтебуровых отходов, % масс.

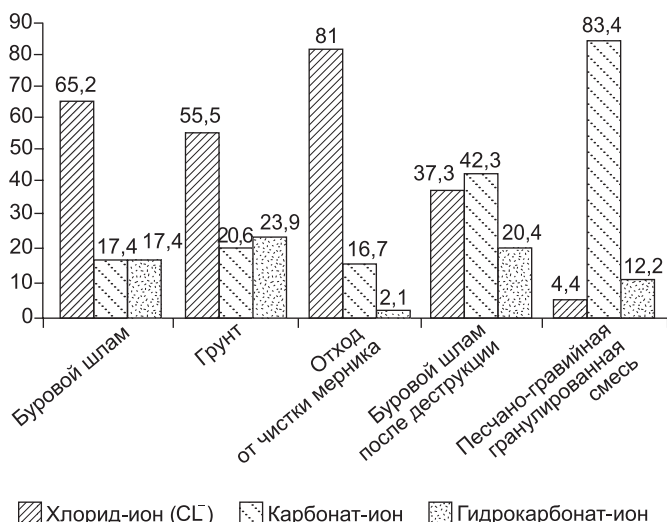


Рис. 4. Анионный состав водных вытяжек нефтебуровых отходов, % масс.

шлама после термодеструкции и песчано-гравийной гранулированной смеси более 83% массового содержания составили карбонат-ионы (рис. 4).

Заключение

Среди веществ, мигрирующих в водные среды, идентифицировано, включая изомеры, до 100 органических соединений. Спектр обнаруженных органических веществ представлен ароматическими, полициклическими ароматическими (ПАУ), нафтеноароматическими углеводородами, бифенилами и кислородсодержащими соединениями, в том числе спиртами, фенолами, альдегидами, кетонами, сложными эфирами, фуранами и хинонами, а также азот- и азот-серосодержащими соединениями. Водные вытяжки разных нефтеотходов имеют разный качественно-количественный состав. Однако характерным для всех нефтяных отходов является то, что среди идентифицированных органических веществ, мигрирующих в водные среды, значительную долю составили ароматические, ПАУ и нафтеноароматические углеводороды.

Анализ неорганической составляющей мигрирующих в водные среды из нефтебуровых отходов неорганических веществ показал, что среди 70 исследованных металлов и элементов наибольшая массовая доля приходилась на щелочноземельные (до 82%) и щелочные (до 33%) металлы. Наименьшая водно-миграционная способность, судя по суммарному содержанию поступивших в водную среду металлов и элементов, наблюдалась у бурового отхода, а наибольшая – у бурового шлама после деструкции. Установлено присутствие серы (до 1%), железа (до 0,25%), а также тяжелых металлов: меди, олова (суммарно 0,002%).

Сравнительная оценка миграционной способности перехода металлов и элементов в водные среды показала, что возможность миграции возрастала практически в 2 раза при использовании ацетатно-аммонийного раствора по сравнению с водной средой.

Исследования анионного состава водных вытяжек различных нефтебуровых отходов установили присутствие хлор-, гидрокарбонат- и карбонат-ионов. Концентрация сульфат-иона оказалась ниже уровня чувствительности методов.

Благодарность. Авторы весьма благодарны С.В. Кордюкову за помощь в проведении многоэлементного анализа с использованием масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

Финансирование. Исследование не имело спонсорской поддержки.
Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Литература

- Иzteleuova M.B. Современные проблемы нефтяной экологии. *Нефть и газ*. 2002; (1): 48-51.
- Глазовская М.А. Почвенно-геохимическое картографирование для оценки экологической устойчивости среды. *Почвоведение*. 1992; (6): 5-14.
- Уразбеков А.К., Бектенов М.Б., Акбасова А.Д. Физико-химические свойства отработанных нефтематериалов в железнодорожном транспорте. *Вестник НИИ развития путей сообщения*. 2007; (4): 42-6.
- Хайров Г.Б. Современные экологические проблемы в нефтяной отрасли Республики Казахстан. *Нефть и газ*. 2001; (3): 93-8.
- Киреев М.А., Надиров Н.К. Экологические проблемы в нефтедобывающей отрасли Казахстана и пути их решения. *Нефть и газ*. 1998; (4): 130-7.
- Баширов В.В., Бриль Д.М., Фердман В.М. *Техника и технология поэтапного утилизации и переработки амбарных шламов*. М.; 1992.
- Ручникова О.И. Экологические технологии: обзор основных направлений использования нефтеотходов в качестве вторичного сырья. *Инженерная экология*. 2004; (1): 2-15
- Бондалетова Л.И., Бондалетов В.Г. *Промышленная экология*. М.: АСВ; 2008.
- Мальшева А.Г., Растяников Е.Г., Беззубов А.А., Козлова Н.Ю., Баева И.В., Абрамов Е.Г. Аналитические исследования при оценке безопасности и эффективности новых технологий в медицине окружающей среды. *Гигиена и санитария*. 2006; 85(1): 32-4.
- Мальшева А.Г., Рахманин Ю.А., Растяников Е.Г., Козлова Н.Ю., Артюшина И.Ю., Шохин В.А. Хромато-масс-спектрометрическое исследование летучих выделений растений для оценки эффективности и химической безопасности применения средоулучшающих фитотехнологий. *Гигиена и санитария*. 2016; 95(6): 501-7.
- Мальшева А.Г. Закономерности трансформации органических соединений в окружающей среде. *Гигиена и санитария*. 1997; 76(3): 5-10.
- Мальшева А.Г., Рахманин Ю.А. Физико-химические исследования и методы контроля веществ в гигиене окружающей среды. СПб.: Профессионал; 2012.

References

- Izteleuova M.B. Modern problems of oil ecology. *Neft' i gaz*. 2002; (1): 48-51. (in Russian)
- Glazovskaya M.A. Soil-geochemical mapping for environmental sustainability assessment. *Pochvovedenie*. 1992; (6): 5-14. (in Russian)
- Urazbekov A.K., Bektenov M.B., Akbasova A.D. Physico-chemical properties of waste oil in railway transport. *Vestnik NII razvitiya putey soobshcheniya*. 2007; (4): 42-6. (in Russian)
- Khayrov G.B. Modern environmental problems in the oil industry of the Republic of Kazakhstan. *Neft' i gaz*. 2001; (3): 93-8. (in Russian)
- Kireev M.A., Nadirov N.K. Ecological problems in the oil industry of Kazakhstan and ways to solve them. *Neft' i gaz*. 1998; (4): 130-7. (in Russian)
- Bashirov V.V., Bril' D.M., Ferdman V.M. *Technique and Technology of Phased Disposal and Processing of Granulated Sludge [Tekhnika i tekhnologiya po etapnoy udaleniya i pererabotki ambarnykh shlamov]*. Moscow; 1992. (in Russian)
- Ruchnikova O.I. Ecological technologies: review of the main directions of using oil waste as a secondary raw material. *Inzhenernaya ekologiya*. 2004; (1): 2-15 (in Russian)
- Bondaletova L.I., Bondaletov V.G. *Industrial Ecology [Promyshlennaya ekologiya]*. Moscow: ASV; 2008. (in Russian)
- Malysheva A.G., Rastyannikov E.G., Bezubov A.A., Kozlova N.Yu., Baeva I.V., Abramov E.G. Analytical studies in assessing the safety and efficacy of new technologies in environmental medicine. *Gigiena i sanitariya*. 2006; 85(1): 32-4. (in Russian)
- Malysheva A.G., Rakhmanin Yu.A., Rastyannikov E.G., Kozlova N.Yu., Artyushina I.Yu., Shokhin V.A. Chromato-mass-spectrometric study of volatile emissions of plants for assessing the efficacy and chemical safety of the use of environment-improving phytotechnologies. *Gigiena i sanitariya*. 2016; 95(6): 501-7. (in Russian)
- Malysheva A.G. Laws of transformation of organic compounds in the environment. *Gigiena i sanitariya*. 1997; 76(3): 5-10. (in Russian)
- Malysheva A.G., Rakhmanin Yu.A. *The Physical and Chemical Studies and Methods of Substances Control in the Environmental Hygiene [Fiziko-khimicheskie issledovaniya i metody kontrolya veshchestv v gigiene okruzhayushchey sredy]*. St. Petersburg: Professional; 2012. (in Russian)

Поступила 13.06.17

Принята к печати 25.12.17