

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и энергетики
(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»
(наименование)

18.04.01 «Химическая технология»
(код и наименование направления подготовки)

Рационально использование природных и сырьевых ресурсов в химической технологии и
нефтехимии
(направленность (профиль))

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ)

на тему: Разработка технологических решений восстановления почв, загрязненных нефтепродуктами

Студент

Е.А. Рапаева
(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Научный
руководитель

к.б.н., Е.П. Загорская
(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

Тольятти 2020

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1 Обзор литературы.....	8
1.1 Химический состав нефтезагрязняющих компонентов.....	8
1.2 Нефтепродукты – источники загрязнения почвы.....	12
1.3 Процессы самоочищения почвы	16
1.4 Воздействие нефтепродуктов на свойства почвы	18
1.5 Нормирование качества почвы.....	20
1.6 Микроорганизмы в нефтезагрязненной почве.....	22
Глава 2 Сорбенты, применяемые для сорбции нефтепродуктов	25
2.1 Характеристика сорбентов.....	25
2.2 Механизм работы сорбентов нефтепродуктов	27
2.3 Сорбент для «модельного» образца.....	30
2.4 Субстрат в «модельном» образце.....	31
Глава 3 Экспериментальная часть.....	35
3.1 Подготовка почвы к эксперименту	35
3.2 Приготовление «модельного» образца	36
3.3 Агрохимические показатели почвы	37
3.4 Определение физико-химических свойств древесных опилок.....	42
3.5 Физико-химические показатели почвы	44
3.6 Субстрат в «модельном» образце.....	46
3.7 Лабораторные исследования «модельного» образца на содержание нефтепродуктов.....	47
3.8 Тяжелые металлы в «модельном» образце	51
3.9 Биотестирование с применением растениям	60
Глава 4 Технологические решения по очистке слабозагрязненной нефтепродуктами почвы.....	63
4.1 Результаты лабораторных исследований и этапы очистки слабозагрязненной нефтепродуктами почвы	63

4.2 Эколого-экономическая эффективность от использования древесных опилок в процессе очистки нефтезагрязнения.....	70
Заключение	74
Список используемой литературы	76
Приложение А – Протокол испытаний отхода	87

Введение

Актуальность и научная значимость настоящего исследования

Нефть является очень важным компонентом и энергоресурсом во всем мире, а почва – главный объект окружающей среды. Нефтепродукты используются при производстве изделий, вещей, в ремонте, и даже в производстве продуктов!

Разливы углеводородов на почве наносят ощутимый вред окружающей среде. Но наибольший вред приходится на почву, которая впитывает в себя нефтепродукты, а это является проблемой, которая требует решений по очистке почвы от загрязнений.

При поступлении в почву нефтепродуктов страдают физические, химические и биологические свойства почвогрунта, почва частично или полностью лишается плодородного слоя. Происходят процессы эрозии и деградации земель. Кроме того, нефтепродукты при трансформации в почве образуют токсичные соединения. Токсичные соединения затрудняют восстановление первоначальных свойств почвы, при попытке их восстановления и создают серьезную угрозу для окружающей среды.

Деградация почв является главной причиной снижения продуктивности сельскохозяйственных угодий и неблагоприятно влияет на состояние природных экосистем. Возобновление загрязненных почв к сельскохозяйственной деятельности в настоящее время является важным шагом, а проблема очистки почвы от нефтепродуктов – актуальной.

Поэтому на сегодняшний день разработка технологических решений восстановления почв, загрязненных нефтепродуктами является актуальной темой для написания магистерской работы.

Объект исследования: сорбент – древесные опилки смешанных древесных пород, «чистый» образец почвы – не загрязненный нефтепродуктами, «модельный» образец – загрязненный нефтепродуктами (минеральным отработанным маслом от автотранспортных средств).

Предмет исследования: «модельный» образец почвы.

Цель исследования: минимизировать антропогенное воздействие загрязнения почв нефтепродуктами за счет применения разработанной технологии по очистки почвы.

Гипотеза исследования: в предположении применения разработанной технологии в качестве сорбента для очистки слабо загрязненной нефтепродуктами почвы.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Разработать технологию по очистки слабозагрязненной нефтепродуктами почвы.
2. Определить эффективность сорбента опилок смешанных древесных пород в применении для очистки слабо загрязнённой нефтепродуктами почвы.
3. Рассчитать эколого-экономические показатели при применении древесных опилок в процессе очистки слабозагрязненной нефтепродуктами почвы.

Теоретико-методологическую основу исследования составили: труды отечественных и зарубежных ученых в области агрономии, химии и почвоведении.

В качестве базовых работ были взяты: Булоновой А.В., Дубинин М.М., Каменщиков Ф.А., Цомбуева Б.В., Тимергазина, И.Ф., патент от 27.01.1947г. SU 79104 A1 «Способ получения эффективного сорбента из древесных опилок», патент от 10.04.2015г. №216.013.3996 «Субстрат для контейнерного выращивания растений».

Методы исследования: отбор проб почв, гранулометрический анализ почвы, лабораторные анализы на количественное содержание нефтепродуктов гравиметрическим методом, определение тяжелых металлов в образцах почвы, ГОСТы, ПНД, СанПиНы, ФЗ.

Опытно-экспериментальные исследования проводились: на базе Тольяттинского государственного университета, кафедры «Химическая технология и ресурсосбережение».

Научная новизна: предложение технологии очистки опилками смешанных древесных пород слабозагрязненной почвы от нефтепродуктов.

Теоретическая значимость исследования заключается в анализе и систематизации научных трудов отечественных и зарубежных ученых, патентной и научной литературы по существующим способам очистки почвы от нефтепродуктов, выборе методик для определения нефтепродуктов в почве, в предложении минеральных удобрений для реанимации нефтезагрязненной почвы.

Практическая значимость исследования: разработанная технология очистки слабозагрязненной нефтепродуктами почвы позволяют рекомендовать применение древесных опилок смешанных пород на предприятиях, где возможны небольшие разливы нефтепродуктов. Результаты работ расширяют представление о воздействии нефтепродуктов на почву и возможности применения древесных опилок смешанных пород, в качестве сорбента и минеральных добавок, для улучшения и восстановления структурного состава почвы, дополняя её микроэлементами и питанием для развития полезных бактерий.

Достоверность и обоснованность результатов исследования: в применении современных, точных методик, позволяющих добиться высокоточных результатов от лабораторных исследований.

Личное участие автора в организации и проведении исследования: состоит в разработке технологии очистки слабозагрязненной нефтепродуктами почвы, постановке и проведении экспериментальных лабораторных исследований в течении трех месяцев.

Апробация и внедрение результатов работы публикация в международном научно-практическом журнале «Форум молодых ученых»

«Применение сорбента природного происхождения в качестве очистителя для почвы, слабозагрязненной нефтепродуктами».

На защиту выносятся: Предположение применения разработанной технологии в очистки слабозагрязненной нефтепродуктами почвы.

Структура магистерской диссертации: В состав диссертации включено: введение, четыре главы, заключение, приложение, список используемых источников, состоящий из 100 наименований, 5 из которых иностранные. Объем работы составляет 87 страниц машинописного текста, 9 рисунков, 21 таблица, приложение А, содержащее 1 рисунок.

Глава 1 Обзор литературы

1.1 Химический состав нефтезагрязняющих компонентов

Нефть и нефтепродукты образуют смесь растворенных жидких и твердых углеводородов. Они представляют смесь алканов (парафиновых или ациклических насыщенных углеводородов), цикланов (нафтенов) и аренов (ароматических углеводородов). Консистенция нефтепродуктов маслянистая, темно-коричневого, бурого или зеленоватого цвета со специфическим запахом [57].

В России принят государственный стандарт, в нем прописаны характеристики видов нефтей, извлекаемых из почв России [15].

Нефть хорошо растворяет газы (такие как воздуха, оксид и диоксид углерода, сероводород, газообразные алканы и так далее). Но в воде нефтепродукты практически не растворимы. Из углеводородов очень плохо в реакцию с водой вступают ароматические [55].

«Из всех соединений серы, входящих в состав нефти наиболее часто преобладают: сероводород, меркаптаны, сульфиды, дисульфиды, свободная сера. Соединения, в состав которых входит сера – оказывают вредное влияние на живые организмы. Особо сильное токсическое действие оказывают сероводород и меркаптаны.» [43].

Нефтепродукты различаются по углеводородному составу в зависимости от их разделения на фракции по молекулярной массе, а также содержанием: кислородными, сернистыми и азотистыми производными углеводородами [57]. Для нефтепродуктов характерны элементы, представленные на рисунке 1. Содержание компонентов, указанных в диаграмме 1 может меняться в зависимости от места и условий добычи нефти [29]. Как видим из диаграммы основные химические нефтеобразующие элементы – углерод и водород.

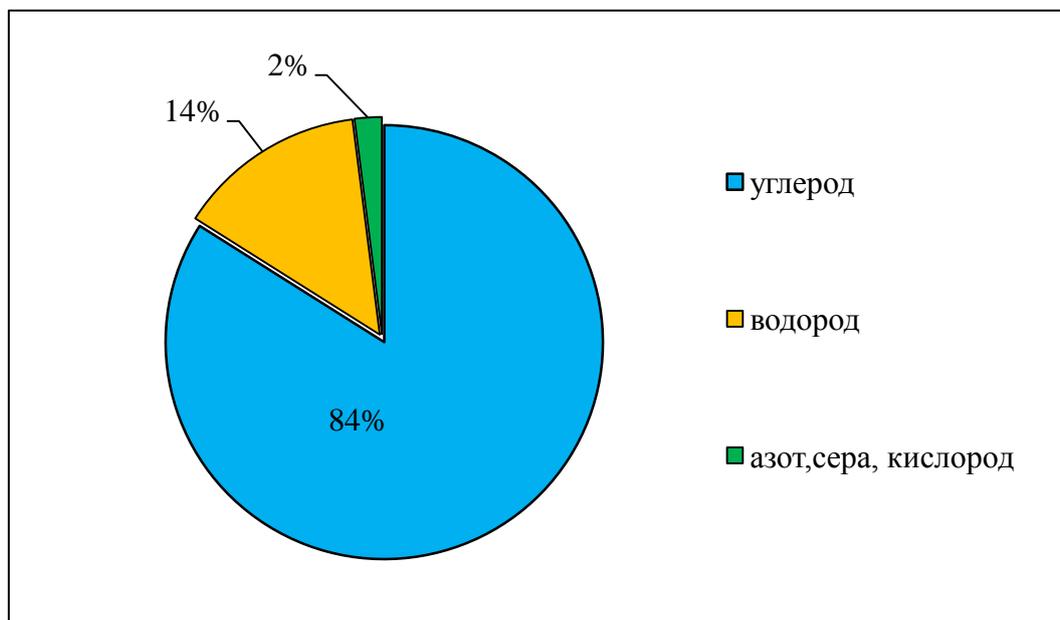


Рисунок 1 – Состав нефти

По структурно-групповому составу нефть разделяют на классы: парафиновые, парафино-нафтяные, нафтяные, парафино-нафтяно-ароматические, нафтяно-ароматические и ароматические нефти. Классы отличаются друг от друга различным составом углеводородов и местом происхождения (месторождением) [39].

Тип нефти зависит от относительного содержания алканов нормального и изостроения. По процентному содержанию в нефти алканов от 2 до 50 % и больше.

«Плотность один из основных и общих показателей свойств нефтепродуктов. Она имеет значение как физическая характеристика, а в ряде случаев и как эксплуатационный показатель качества нефтепродуктов» [51].

По плотности нефть бывает: лёгкая $0,828 \text{ кг/м}^3$, утяжелённая $0,828 - 0,884 \text{ кг/м}^3$, и тяжёлая $0,884 \text{ кг/м}^3$ [93].

Плотность нефти обычно меньше единицы, это обусловлено содержанием в ее составе углеводородов [57].

«Вязкость нефти обуславливается присутствием ароматических или нафтеновых циклов (чем больше их содержание, тем выше вязкость). Вязкость понижается при возрастании лёгких фракций или растворённых газов. Среднее содержание вязкости в пределах 40 – 60 мм²/с» [55].

В составе лёгких нефтей больше бензиновых и керосиновых фракций и меньше серы и смол. Их применяют в производстве смазочного масла высокого качества.

Состав тяжёлых нефтей – это множество смолисто-асфальтеновых веществ, гетероатомных соединений. Они не пригодны для производства масел и топлив.

«Моторное масло (далее – масло) – масло, которое используют для минимизации силы трения между движущимися деталями поршневых и роторных двигателей внутреннего сгорания» [93].

Масло получают из мазута, путем нагрева до 450 °С давлением пятьдесят миллиметров ртутного столба, далее направляют в ректификационную колонну для разделения на легкие, средние и тяжелые фракции.

Согласно международному государственному стандарту ГОСТ 17479.1-2015 «Масла моторные. Классификация и обозначение» масла делятся по эксплуатационным свойствам – на группы и по вязкости – на классы. Каждая из групп и подгрупп предназначена для определенного типа автомобиля.

Главными эксплуатационными характеристиками моторного масла является вязкость (SAE). Её делят на классы: зимние – OW, 5W, 10W, 15W, 20W, 25W, летние (вязкость масел при 100 °С, мм²/с) – 20, 30, 40, 50, 60. Показатель вязкости всесезонного масла = зимнее + летнее, которое получают загущением маловязкой основы макрополимерными присадками. Для каждого сорта и вида ГОСТом 17479.1-2015 предусмотрены свои собственные параметры.

В состав масла входят базовые масла, для повышения свойств добавляют присадки. В качестве базовых масел применяют дистиллятные и остаточные компоненты отличающейся друг от друга вязкости (углеводороды), их смеси, углеводородные компоненты, образованные в процессе гидрокрекинга и гидроизомеризации, синтетические продукты (высокомолекулярные углеводороды, полиальфаолефины, сложные эфиры и другие).

Моющие присадки используют для исключения прилипания смолистых веществ к нагретым деталям двигателя. Существуют 2 типа присадок: зольные и беззольные. Зольные в своем составе имеют сульфонаты бария, кальция, магния, отличаются высокой щелочностью, создающую эффективную нейтрализацию кислых продуктов.

После сгорания зольных присадок остается зола. Зольность товарных масел находится в пределах от 0,5 до 2,6 %. Зола до 0,002 % не наносит негативное воздействие. Чем меньше в масле зольности, тем больше увеличивается срок работы свечей и уменьшается износ двигателя.

Противопенные присадки – для снижения вспениваемости масла. Их содержание в маслах от 0,001 до 0,005 %.

Депрессаторы применяют для снижения температуры, при которой масла теряют подвижность. Добавление 0,5 % депрессорной присадки снижает температуру застывания масла на 15 – 20 °С [58].

Сернистость (сера) в моторном масле при сгорании образует сернистые газы, вредные для металла и окружающей среды. Такая сера в топливе переходит в выплавляемый металл. Содержание серы в моторном масле регулируется европейским стандартом ИСО 4260 «Нефтепродукты и углеводороды. Определение содержания серы. Метод сжигания по Викбольду» [43].

1.2 Нефтепродукты – источники загрязнения почвы

Нефтепродукты оказывают негативное влияние на окружающую среду: почву, воздух, воду. В экологии нефтепродукты рассматриваются как самостоятельные токсиканты [15].

Загрязнение почвы нефтепродуктами бывает длительное и краткосрочное.

Краткосрочное – удаляется быстро, в короткие сроки (обычно это небольшие разливы нефтепродуктов). По мнению авторов Алекперова и др. длительное загрязнение (создается благодаря сырой нефти, добываемой водой и буровым шламом) вызывает изменение геохимических, гидрологических, геофизических и биологических условий экосистемы на всей территории региона.

Сильное загрязнение способствует вымиранию растительного покрова. Если загрязнение не большое (или загрязнение легкими фракциями), то почва может с истечением времени самоочиститься [39].

«Нефть и нефтепродукты в почве могут располагаться в следующих средах:

- в пористой – парообразное или жидкое легко передвигаемое состояние, в первоначальной или растворенном водной, или водноэмульсионной фазе;

- в пористой и трещинах – в независимом и неподвижном состоянии, выражая вязкие или твердые свойства, коагулируя частицы почвы;

- в сорбированном – в присутствии горных пород или почв, включающих органические вещества;

- на верхнем слое почвы или грунта – уплатная органо-минеральная масса» [14].

Свободные и малоподвижные формы нефтепродуктов без труда улетучиваются в атмосферу, а растворимые соединения – в воду. Такой процесс происходит на протяжении всего того времени, пока в почве

присутствуют нефтепродукты. Объясняется это тем, что микробиологические процессы трансформации углеводородов создают летучие и воднорастворимые продукты от своего метаболизма. Скорость испарения, вымывания и возможность крепкого сцепления частиц почвы и нефтепродуктов зависит от тяжелых, легких фракция, входящих в состав нефтепродуктов и присутствии парафина.

Фракции нефти оказывают различное воздействие на живые организмы. Легкие фракции с быстрой скоростью проходят в почвенную систему по капиллярам проникают на глубину до одного метра. Такие фракции имеют малые температуры кипения и быстро испаряются. «В состав фракций входят простые низкомолекулярные метановые (алканы), нафтеновые (циклопарафины) и ароматические углеводороды – наиболее подвижная часть нефти» [55]. «Легкая фракция состоит из метановых углеводородов (число углеводородных атомов от 5 до 11 (пектан, гексан, гептан, октан, нонан, декан, ундекан))» [86]. «Нормальные (неразветвленные) алканы в такой фракции содержат от 50 до 70 %» [39].

Для животных организмов, обитающих в почве метановые углеводороды легкой фракции воздействуют токсично, как наркотик.

«Нормальные алканы (короткая углеводородная цепь), в легких фракциях оказываю быстрое воздействие» [61]. «Они хорошо растворяются в воде, легко проникают в клетки организмов через мембраны, дезорганизуют цитоплазматические мембраны организма. Оказывают токсическое воздействие на микробные сообщества и почвенных животных» [85].

«С содержанием легкой фракции коррелируют другие характеристики нефти: углеводородный состав, количество смол и асфальтенов» [39]. «С уменьшением содержания легкой фракции ее токсичность снижается, но возрастает токсичность ароматических соединений, относительное содержание которых растёт» [39]. «Большая часть легкой фракции нефти на поверхности почвы при поливе смывается водными потоками, разлагается и

выветривается. Испарением из почвы улетучивается от двадцати до сорока процентов легкой фракции» [80].

«Твердые метановые углеводороды (парафин) в нефти (минимальный и до 15-20 %). Они не являются токсичными для живых организмов, но из-за высоких температур застывания (плюс 18 °С и выше) и растворимости нефти (плюс 40 °С) могут изменять агрегатное состояние (в твердое состояние), блокируя подвижность нефти» [80]. «Твердый парафин трудно разрушается и окисляется на воздухе. Он длительное время может «заклеить» все поры почвы, лишив её влагообмена и «дыхания». Что вызывает полную деградацию биоценоза» [80].

Нафтеновые (циклоалканы) и ароматические (арены) в нефти – циклические углеводороды. Общее содержание нафтеновых углеводородов в нефти 35 – 60 %, иногда может быть больше или меньше. Окислительные процессы протекают с трудом. Биodeградацию ухудшает плохая растворимость и отсутствие функциональных групп [31].

«Ароматические углеводороды – самые токсичные. Содержание их в нефти чаще от 20 до 40 %. Наибольшую массу ароматических структур составляют мооядерные углеводороды - гомологи бензола». [83].

«Бензол и его гомологи токсически очень быстро воздействуют на организм, в отличие от полициклических ароматических углеводородов (ПАУ). ПАУ действуют медленнее, с длительным временем, оказываясь хроническими токсикантами. Ароматические углеводороды трудно поддаются разрушению. Окисляются микроорганизмами» [83].

Высокомолекулярные не углеводородные компоненты нефти – смолы и асфальтены. Они определяют физические свойства и химическую активность нефти. «Структурный каркас смол и асфальтенов составляют высококонденсированные полициклические ароматические структуры, состоящие из десятков колец, соединенных между собой гетероатомными структурами, содержащими серу, кислород, азот» [31]. Бывают малосмолистые (от 1 – 2 до 10 % смол и асфальтенов), смолистые (10 – 20 %)

и высокосмолистые (23-40 %) [99]. Смолы и асфальтены содержат главную часть микроэлементов нефти, и почти все металлы. Общее содержание микроэлементов в нефти – сотые, десятые доли процента. Смолистые вещества очень чувствительны к элементарному кислороду и активно присоединяют его. 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 его, уменьшается поровое пространство почвы. Смолисто-асфальтеновые компоненты гидрофобны. В корнях растений перекрывают капилляры и влага к ним не поступает, так растения отмирают.» Вещества почти не доступны микроорганизмам, процесс метаболизма протекает медленно, до десятков лет. Токсическое же влияние оказывают некоторые тяжелые металлы в составе смол и асфальтенов. Последние малодоступны микроорганизмам и обычно остаются в почвах в виде прочного органно-минерального комплекса» [54].

Прокошева М.А. в своей работе разделили содержание нефти и нефтепродуктов на критерии, не учитывая регионально-климатические и другие факторы, негативно действующие на живые организмы.

Таблица 1 – Степень воздействия нефтепродуктов

Степень загрязнения почвы	Содержание нефти, мг/кг
Слабая степень	1 000 - 2 000
Средняя степень	2 000 - 3 000
Сильная степень	3 000 - 5 000
Очень сильная степень	> 5 000

Таким образом, руководствуясь таблицей 1 и зная концентрацию нефтепродуктов в почве, можно определить по количеству содержащихся нефтепродуктов, её степень загрязнения.

1.3 Процессы самоочищения почвы

Исследователи Пиковский Ю.И., Исмаилов Н.М. определяют самоочищение и самовосстановление почвы, загрязненной нефтепродуктами, как биогеохимический процесс перемещения загрязняющих веществ, идущий через стадии восстановления биоценоза [75].

По мнению автора Исмаилов Н.М. длительность стадий для различных природно-климатических зон – различается, так как создаются разные оптимальные условия процесса биодеструкции углеводородов нефтепродуктов [44].

«Бочарникова Е.Д. в своей работе пишет, что срок движения нефти зависит от почвенно-климатических факторов, а также включает промежуток времени от месяца до десятков лет» [9].

Автор Звягинцев Д.Г. с соавторами выделили этапы разложения нефтепродуктов в почве:

- «физико-химическое и микробиологическое разложение алканов;
- микробиологическое разложение низкомолекулярных соединений;
- микробиологическое разложение высокомолекулярных соединений: смол, асфальтенов, полициклических углеводородов» [41].

Три необходимых этапа естественной очистки почв от нефтепродуктов.

Этап первый (один - два года) входят физико-химические процессы: вымывание, выветривание, распределение нефтяных углеводородов по горизонту земель. По истечению трех месяцев в почве остаются пятнадцать процентов от исходной нефти. Из почвы улетучиваются газообразные и легколетучие соединения. Они состоят из низкомолекулярных частиц нефти. Такие фракции для почвы токсичны.

Этап второй (3-4 года) включает биологические факторы, перехода в метанонафтеновые и ароматические углеводороды. На этапе периодов теряется до двадцати процентов остаточной нефти. Разрушение более тяжелой фракции протекает медленно.

Третий этап долгий и малоизученный. В составе почвы имеются полициклические ароматические углеводороды, которые тяжело разлагаются микроорганизмами. Разложение нефти и нефтепродуктов долгий и состоящий из множества стадий процесс. На него влияют физико-химические и биологические факторы.

По мнению Глязнецовой Ю.С, содержание нефтепродуктов (от 6 до 12 г/кг) приводит к длительности процесса самовосстановления от восьми до тридцати четырех лет и более. «В областях, где среднегодовая температура низкая длительность процесса самовосстановления почв увеличивается. Там действие углеводородных загрязнений распространяется на десятилетия» [15].

Проникая в окружающую среду нефтепродукты запускают процесс трансформации, где преобладают абиотические физико - химические процессы [15]. «Определённый процент нефтепродуктов (в особенности низкомолекулярных) может испаряться и выветриваться из загрязненной почвы» [61]. По данным Другова Ю.С. и др., за первые пятнадцать - двадцать суток с верхнего слоя при среднесуточных температурах от 18 до 24 °С может испариться около от двадцать шести до тридцати двух процентов нефтепродуктов. «Нефтепродукты на поверхности почв фотоокисляются» [36]. На высокомолекулярные нефтепродукты ($> C_{20}$) не влияют абиотические и биотические факторы и относительно медленно инфильтрируются в нижние слои почвы. Сорбируются почвой и собираются в её верхнем слое. Частичный процент соединений проходит в нижние слои, оттуда в грунтовые воды. Часто этими соединениями являются простые по строению низкомолекулярные алканы, алкены и ароматические углеводороды нефти. «Именно низкомолекулярная (C_5-C_{20}) фракция нефти имеет максимальную токсичность, но с легко удаляется из-за абиотических факторов смывания водой или улетучивания» [36]. «Высокомолекулярные парафины очень долго разрушаются и с трудом окисляются на воздухе» [15]. Исследователями Пиковским Ю.И. и Исмаиловым Н.М. показано, что за

первые сутки при среднесуточных температурах 18-24 °С из нефтяного загрязнения на поверхности почвы испаряется до 75 % бензина, 24 % керосина, 2-18 % сырой нефти и около 0,4 % летучих компонентов мазута [44]. По данным Ивасишина П.Л., на пятый день нефтезагрязненные почвы теряют около 14 % попавшей в них нефтепродуктов, а через 20 дней этот показатель может составлять уже 36 % [45]. Следующая деструкция нефтепродуктов осуществляется под воздействием биологических факторов, длительность этой стадии устанавливается качественными и количественными свойствами микробиоты.

Таким образом, в процессах самоочищения почв в естественных условиях главное место занимают физико-химические свойства нефти, а также биохимические и физические свойства почвы. «Очистка загрязнённых нефтью почв связана с процессом биохимического окисления углеводов нефти, который происходит только при участии нефтеокисляющих микроорганизмов» [89].

1.4 Воздействие нефтепродуктов на свойства почвы

Загрязнение нефтепродуктами почвы способствует её изменениям в химическом составе, свойствах и структуре. Заметные изменения происходят в гумусовом слое: увеличение количества углерода, ухудшение питательных свойств почвы для растений. Из-за углерода, входящего в состав нефти и нефтепродуктов происходит увеличение содержания нерастворимого гумина. В почве меняются окислительно-восстановительные свойства, увеличивается подвижность гумусовых компонентов, а также микроэлементов.

Гидрофобные частицы нефтепродуктов не дают влаги питать корни растений, а это способствует физиологическим изменениям.

Нефтепродукты, в состав которых входят тяжелые фракции нефти, содержат смолы, асфальтены и тяжелые металлы изменяют воднофизические

свойства почв, ухудшают водно-физические свойства почв из-за цементации порового почвенного пространства.

Парафиновая нефть нарушает влагообмен почвы на долгий срок. Они имеют низкую температуру застывания и прочно закупоривают поры и каналы почвы, препятствуют обмену веществ между почвой и сопредельными средами. При перераспределении и передвижении нефтепродуктов проявляются гидро-атмо-лито-биогеохимические аномалии со сменой сочетаний различных веществ и геохимических обстановок.

Смолисто-асфальтеновые компоненты изменяют изменению физико-химических свойства почвы. Составляющие микроэлементы повышают содержание подвижных соединений таких элементов As, Co, Cu, Pb, Hg, Ni, V, Fe, Mn.

Накопление тяжелых металлов в нефтезагрязненных почвах изучал Водяницкий Ю.Н. и др. Авторы констатировали скопление тяжёлых металлов в торфяных почвах в больших объемах. По их исследованию существуют 2 зоны нефтезагрязнения:

- в зоне № 1 собираются металлы V, Ni, Sr, Ba, Ce и La;
- в зоне № 2 Sr, Ba, Ce, La [3].

В исследованиях Андреевой Т.А. и Мажайский Ю.А. по нейтрализации загрязненных почв, установлено снижение количества обменных катионов в почве и увеличение ёмкости катионного обмена при высоких дозах загрязнения. Кроме этого исследования авторов показали, что кислые почвы подщелачиваются [55].

Просьянникова Е.В. проводила модельный опыт, загрязняя почвенные образцы различной степенью загрязнений. По результатам увеличилось содержание органического углерода (через один год – его снижение), общего азота, снизилось содержание подвижного фосфора, незначительные изменения в первые месяцы произошли с обменным калием [26].

«Плотностью почвы связана с плотностью твердой фазы и объемом порового пространства. Плотность минеральных почв от 1 до 1,6 г/см³, реже

1,8 г/см³, заболоченных оглеенных – до 2 г/см³, торфяных – 0,1-0,2 г/см³» [14].

1.5 Нормирование качества почвы

Нефтепродукты, проникая в почву, являются для нее ксенобиотиком. «Предельно допустимые концентрации (далее – ПДК) загрязнений нефтепродуктов в почвах определяют по типам нефтепродуктов содержащихся в почве» [94]. «ПДК в сумме присутствующих нефтепродуктов в почве не регламентировано» [93]. «ПДК для отдельных нефтепродуктов: бензол – 0,3 мг/кг, толуол – 0,3 мг/кг, ксилол – 0,3 мг/кг» [76].

ПДК ряда веществ, присутствующих в почвах, представлены в таблице 2.

Таблица 2 – ПДК веществ в почве

Наименование вещества	Величина ПДК (мг/кг) с учетом фона (кларка)
Валовое содержание	
Бенз/а/пирен	0,02
Бензин	0,1
Бензол	0,3
Ванадий	150,0
Ванадий+марганец	100+1000
Марганец	1500
Метилбензол	0,3
Ртуть	2,1
Свинец + ртуть	20,0+1,0

Продолжение таблицы 2

Наименование вещества	Величина ПДК (мг/кг) с учетом фона (кларка)
Валовое содержание	
Сера	160,0
Подвижная форма	
Кобальт	5,0
Медь	3,0
Никель	4,0
Свинец	6,0
Фтор	2,8
Цинк	23,0
Водорастворимая форма	
Фтор	10,0

«Наименьшее содержание нефтепродуктов в почвах, выше которых происходит ухудшение качества природной среды, называется верхним безопасным уровнем концентрации (далее – ВБУК)» [95]. «ВБУК нефтепродуктов в почвах зависит от многих факторов, таких как тип, состав и свойства почв и грунтов, климатических условий, состава нефтепродуктов, типа растительности, типа землепользования» [95]. Различие таких норм в климатических условиях и типах почвообразований.

«ВБУК нефтепродукта в почвах принимают за ориентировочный уровень допустимой концентрации (ОДК) в почвах» [95]. «Ориентировочный допустимый уровень загрязнения почвы нефтепродукта – нижний допустимый уровень загрязнения, во время которого почва в течение одного года восстанавливается, а негативные последствия для почвенного биоценоза самопроизвольно предотвращаются. Оценка ОДК как общесанитарного

показателя может быть дана для верхнего гумусо-аккумулятивного горизонта почв (примерно до глубины 20 – 30 см).

«ОДК нефтепродуктов в почве отличается для всех типов почв и природных зон. Он зависит от факторов, определяющих влияние вещества на свойства почв и растений, от потенциала самоочищения почв, от данного вида загрязнения» [95].

1.6 Микроорганизмы в нефтезагрязненной почве

Загрязнение нефтепродуктами почвенном заметно нарушает микробиоценоз. Главный показатель экологического благополучия почвы - сумма биомассы почвенных микроорганизмов.

Отдельные виды углеводородоокисляющих микроорганизмов увеличиваются в численности и повышают свою активность. Нефтепродукты является питательной средой для микромицетов, дрожжей и бактерий. Разложение нефтепродуктов происходит с образованием углекислого газа и воды. По результатам исследования с содержанием на почве 4 л/м² нефти Е.В. Просянников установил прирост биомассы микроорганизмов, а 8-32 л/м² – снизил [73].

Гидрофобные свойства молекулы развивают процессы окисления оксигеназами. Окисление более гидрофильных веществ происходят под действием дегидрогеназа. Гидрофобность углеводородных субстратов и их плохая растворимость в воде не способны транспортировать веществ в клетку [9].

Распространённый процесс ассимиляции, как источник углерода скапливается в качестве промежуточных продуктов в культуральной среде микроорганизмов, которые произрастают растущих за счёт таких субстратов [4].

Существующие адаптивные ферменты у микроорганизмов позволяют им окислять углеводороды. [40]. Этот доказано многими экспериментами по

окислению углеводов клетками микроорганизмов, выращенных на углеводородных субстратах.

В зависимости от типа почвы меняются штаммы бактерий и виды грибов, обитающих в почвах. В темно-серых лесных почвах больше бактерий и меньше грибов и актиномицетов, в оподзоленных преобладают целлюлозоразлагающие бактерии, а в серых лесных почвах – микобактерии и грибы. В процессе своей жизнедеятельности микроорганизмы оказывают окисляющее воздействие на углеводороды. Способность разложения углеродных соединений микроорганизмами в нефтепродуктах зависит от количества содержащихся в органических соединений углеродов [89]. Бактерии имеют способность перерабатывать древесину в полезный субстрат. Разложение субстрата приводит к появлению бактерий и грибов, вытягивающих из грунта не только азот, но другие ценные вещества. Поэтому важно вносить в почву дополнительные минеральные компоненты.

Все микроорганизмы, нуждаются в тепле, молекулярном кислороде, рН, питании, воде, азоте и фосфоре, азоте и металлов, таких как K^+ и Na^+ .

В корнях растений имеются бактерии – ростостимулирующие ризобактерии (*Azospirillum*, *Azotobacter*, *Klebsiella*, *Pseudomonas* и *Bacillus*). Они способны разлагать нефтепродукты и наделять адаптирующими свойствами к нефтепродуктам растений. Такие бактерии живут при небольших загрязнениях на почвенном покрове, соприкасающейся с корнями, где они развиваются.

Выводы к главе 1

В главе 1 рассмотрены литературные источники, которые содержат информацию о воздействии нефти и нефтепродуктов на почву, состав нефти, моторное масло.

Почвы в естественных условиях имеют возможность самоочищаться. Самоочищение напрямую зависит от физико-химических свойств нефти, биохимических и физических – почвы, а также степени загрязнения почвенного покрова. Загрязнение почвы нефтепродуктами может быть

краткосрочным и удаляться в короткие сроки, и длительным – находиться в почве в неподвижном состоянии на протяжении десятилетий.

При испарении разлитых нефтепродуктов на поверхность почвы, они попадают в атмосферный воздух и при выпадении осадков, обратно на почву, повторно её заражая. Особую опасность представляют легкоиспаряющиеся углеводороды. Предельно-допустимые концентрации различных веществ, присутствующих в почве увеличиваются при нефтяном загрязнении, и влияют на сроки очистки почвы от загрязнений.

Очистка загрязнённых нефтепродуктами почв происходит при помощи процесса биохимического окисления углеводородов нефтепродуктов, который выполняется нефтеокисляющими микроорганизмами. Такие микроорганизмы способны увеличивать свою численность при благоприятных условиях и возможности в питании. Для того чтобы процессы очистки почвы от загрязнений произошли быстрее можно активизировать метаболический процесс естественной микрофлоры почв (аборигенной микрофлоры), изменив физико-химические условия среды: агротехническими уходами за почвой. Или добавить в почву специальные биодеструкторукционные препараты, включающие в состав бактерии.

Глава 2 Сорбенты, применяемые для сорбции нефтепродуктов

2.1 Характеристика сорбентов

Очистка почвы от нефтепродуктов сорбентами (далее – нефтяные сорбенты) – наиболее эффективный, не нуждается в больших экономических затратах и быстрый при аварийных разливах нефтепродуктов, способ. Его применяют на предприятиях, работающих с нефтепродуктами. Такой способ основан на применении материалов, образующих контакт с нефтепродуктами, за счет процессов сорбции агломератами.

Характеристики, которыми должны обладать сорбенты:

- нефтеёмкостью (масса нефти, которую способен впитать 1 кг сорбента);
- гидрофобностью;
- плавучестью (после впитывания нефтепродуктов);
- удалением нефтепродуктов из сорбента;
- регенерацией сорбента;
- утилизируемостью;
- низкой влагоемкостью и стоимостью.

Нефтяные сорбенты изготавливают из природных и синтетических материалов, которые различаются между собой видами нефтепродуктов и составом. Характеристика сорбентов представлена в таблице 3.

Таблица 3 – Характеристика сорбентов

Вид сорбента	Материал	Преимущества	Недостатки
Рассыпные сорбенты	Органический: кора, торф, опилки, бумажная масса, пробка, куриное перо, солома, шерсть, человеческие волосы Неорганический: вермикулит и пемза	Существуют в природе или используют побочные продукты промышленных процессов. Дешевые,	Трудно контролируются, поддаются сбору; могут рассеиваться ветром Смесь нефтепродуктов и

Продолжение таблицы 3

Вид сорбента	Материал	Преимущества	Недостатки
	Синтетический: полипропилен	защищают животный мир на местах лежки животных.	сорбента тяжело поддается прокачке. Утилизация смеси нефти и сорбента сложнее, чем утилизация только нефти.
Заклученные в оболочку сорбенты	Все из вышеуказанных материалов, используются в свободном виде, могут заклучаться в сетчатый материал	Простое размещение и сбор. Материал, заклученный в бон, имеет большую площадь поверхности, чем сплошной бон.	Конструктивная прочность. Боны из органического материала могут быстро насыщаться и тонуть. Удерживание нефти ограниченное.
Сплошные сорбенты	Синтетические – главным образом полипропилен	Долгосрочное хранение. Прост в выкладывании и уборки. Высокая степень сбора нефти при использовании полной сорбционной способности.	Ограниченная эффективность для выветрелых или более вязких нефтепродуктов. Трудно поддаются разложению, это усложняет утилизацию отходов.
Волокнистые сорбенты	Синтетические – главным образом полипропилен	Эффективны на выветрелых и более вязких нефтепродуктах.	Менее эффективны на свежеразлитых нефтепродуктах малой и средней вязкости.

Результаты экспериментов по определению нефтеемкости сорбентов, зависят от:

- времени замачивания сорбента;
- стекания нефтепродукта;
- вязкости нефтепродукта;
- температуры;
- конструкции удерживающего устройства [47].

Главный недостаток применения сорбентов – необходимость утилизации отработанного сорбента, способам промывки водой с поверхностно-активными веществами или экстрагентами [47].

2.2 Механизм работы сорбентов нефтепродуктов

В качестве сорбента выбирается материал способный по своим свойствам собирать нефтепродукты, а также должен быть олеофильным и гидрофобным. Сорбенты могут работать по примеру адсорбентов (поверхностно поглощать) или как абсорбент (впитывать).

Адсорбция нефтепродукта происходит избирательно, собирая с поверхности вещества. А абсорбенты впитывают в себя нефтепродукты. Жидкости проходят в твердый абсорбирующий (поглощающий) материал, как по капиллярам, происходит разбухание абсорбента. Жидкости соединяются с материалом так, что они не вытекают и не могут быть выжаты под давлением. Абсорбенты производятся из искусственных полимеров с большой площадью поверхности, для быстрой абсорбции. Абсорбенты могут использоваться с летучими продуктами. Они могут удалять легкие дистиллятные топлива и некоторые виды сырой нефти. Недостаток – время, может быть длительнее обычного, из-за чего они более пригодны для удаления маловязких жидкостей и разлитых химических веществ [33]. Поэтому абсорбенты редко используются при устранении разливов нефтепродуктов, в отличие от адсорбентов.

По типу сбора нефтепродуктов различают нефтесорбенты, у которых имеется большая физическая поверхностная сорбция. Сорбция нефтепродуктов совершается потому что на поверхность частиц нефтяных сорбентов имеется адгезия. Объем впитываемых нефтепродуктов зависит от удельной поверхности материала и ее свойств (гидрофобности и олеофильности). Вышеописанный вариант сорбции нефтепродуктов характерен для олеофильных порошковых и гранулированных материалов, с закрытой пористой структурой и материалы, в которых поры по размеру меньше молекул удаляемого вещества (например, порошковый корбамидоформальдегидная смола (частицы меньше 1 мм), гранулированный полипропилен и пенополистирол).

Другой тип нефтесорбентов, состоящий из материалов, которые способны поглощать нефтепродукты всем объемом. Наилучший результат нефтепоглощения будет при схожести химического материала нефтяного сорбента и поглощаемой жидкости и самой структуры материала. Процесс поглощения нефтепродуктов происходит из-за быстрого смачивания поверхности сорбента нефтепродуктов. Затем нефтепродукты более медленно проходят в пористую структуру материала, наполняя все пустоты при помощи капиллярных сил.

Нефтесорбенты наиболее эффективны при применении комплексно с механическими методами. Методы могут применяться до и после обработки почвы нефтяными сорбентами, поглощающих нефтепродукты.

Авторы В.А. Перистый и другие, в своих работах показали, что цитрогипс отстает в сорбционных свойствах от активированного угля по сорбции вакуумного масла и по эффективности от этого нефтепродукта, авторы рекомендуют этот сорбент только по причине низкой себестоимости. [73].

Синтетические нефтесорбенты применяют в зарубежных странах. Изготавливают их из полимерных материалов, полипропиленовых волокон, которые формуют в нетканые рулонные материалы разной толщины. В состав синтетических сорбентов входят формованный полиэтилен с полимерным наполнителем, губчатые или гранулированный полиуретан и другие виды пластиков.

Природные органические и органоминеральные нефтяные сорбенты являются перспективным нефтесорбентом. К ним относятся: модифицированный торф, щепа древесины и древесные опилки, шерсть, высушенные зернопродукты, макулатура.

Шерсть – сорбент с похожими свойствами торфа. «Показано, что на один килограмм своей массы шерсть способна поглощать от восьми до десяти килограмм нефти, а вследствие природной упругости, которой обладает шерсть, возможно отжать большую часть легких фракций

поглощенной нефти» [92]. Шерсть можно применять в качестве сорбента только несколько раз, так как, после отжима, из-за насыщения шерсти битумом, она теряет свои сорбционные свойства.

В работе Булановой А.В. рассмотрены главные этапы очистки почвы от нефтепродуктов, применяя сорбенты (песок, мох, керамзит и опилки), Результаты её работ указывают, на то, что наилучшие сорбционные свойства у опилок. Кроме этого, они хорошо сорбируют предельные и ароматические углеводороды. При применении мха и керамзита выявлено, что они отлично извлекают ароматические углеводороды, но медленно предельные. Песок одинаково мало сорбирует как предельные, так и ароматические углеводороды [11].

Академик Дубинин М.М. в своей научной и научно-организационной деятельности изучал природные минеральные сорбенты [37]. Делал он это по причине их низкой стоимостью, широкого распространения в природе, и достаточно простым применением, а также высокими сорбционными свойствами. Присущие качества природных сорбентов делает их перспективными для использования в различных отраслях сельского хозяйства и промышленности.

Природные сорбенты можно модифицировать при помощи разных методов обработки (кислотной, термической, солевой и др.). При этом изменяется микроструктура сорбента, увеличивается его пористость и удельная поверхность. Кроме этого обработка повышает ионообменные свойства за счет изменения состава обменных катионов и открывает новые активные центры. Термообработка порождает увеличение адсорбционной емкости за счет удаления адсорбированной воды и некоторых других компонентов [90].

Отработанные сорбенты, часто отправляют на специальные свалки, или помещают в топливные брикеты. Также их применяют в роли смолосодержащих добавок в асфальтовых смесях или кровельных

материалах. Как топливо можно применять только естественные сорбенты органоминерального типа с низким показателем зольности.

2.3 Сорбент для «модельного» образца

В качестве сорбента для сбора нефтепродуктов с поверхности «модельного» образца, исследуемого в магистерской диссертации, применяли свежие подсушенные древесные опилки. Сорбент подготовлен на основании Патента от 27.01.1947 г. SU 79104 A1 «Способ получения эффективного сорбента из древесных опилок».

Древесные опилки (далее – опилки) – отходы в виде мелких частиц, получаемых при распиливании древесины или отходы деревообрабатывающих производств. Баланс их химических веществ: 50 % углеродов, 6 % водорода, 44 % кислорода и около 0,1 % азота. Опилки на 70 % состоят из углеводов (целлюлозы и гемицеллюлозы) и 30 % лигнина [1].

Целлюлоза ($C_6H_{10}O_5$)_n – это клетчатка, главное вещество из которого состоят клетки и стенки древесины. Она имеет атомы углерода, в степени окисления (-1) и (0). Она проявляет восстановительные свойства и обезвреживает агрессивные окислительные ионы ($Cr_2O_7^{2-}$, CrO_4^{2-} , MnO_4^- , ClO^- , ClO_2^- и другие).

Лигнин – вещество, из-за которого в почве замедляется процесс разложения. Он представляет сложные ароматические полимеры, а также придает древесине темный цвет.

В соответствии с ГОСТом 18320-78 «Опилки древесные технологические для гидролиза. Технические условия (с Изменением № 1)» размер фракции опилок может быть от одного до тридцати миллиметров. Допускается меньше одного миллиметра, но в количестве до 10 % и фракции больше тридцати в количестве до 5 % от общей опилочной массы.

Длину опилок регламентируют ГОСТ 23246-78 «Древесина измельченная. Термины и определения» и ГОСТ 18110-72 «Плиты древесно-

стружечные. Технология. Термины и определения», она также зависит от используемого для пиления оборудования.

Насыпная плотность опилок в 220-420 кг/м³ для сухих (8-15 % влажности) и 320-580 кг/м³ – для влажных (от 15 % влажности).

Гранулоподобные древесные частицы получают в результате сухого механического размола древесины. Размер частиц от 0,10 до 0,25 миллиметров. Насыпная плотность регламентируется ГОСТ 16361-87 «Мука древесная. Технические условия» и может быть от 100 до 140 кг/м³. Стандартная влажность древесной муки – до 8 %.

Положительные свойства опилок:

- водоотталкивающие;
- высокая поглотительная способность;
- применяются при любой температуре (в том числе отрицательной);
- подходят под все типы почвы;
- дешевые.

Древесные опилки дают почве дополнительное «дыхание» благодаря увеличению порового пространства. Это способствует большему поступлению кислорода в поры почвы, для дыхания и развития полезных бактерий и микроорганизмов, удаляя из почвы углеводороды.

2.4 Субстрат в «модельном» образце

После сорбции нефтепродуктов древесными опилками с поверхности «модельного» образца почвы, в него внесли субстрат из минеральных добавок.

Один из компонентов минеральных добавок – перепревшие древесные опилки. Такие опилки способствуют улучшению качества почвы и защиты растений от холода, привлекают микроорганизмы и бактерии, которые в свою очередь способствуют переработке нефтепродуктов.

Свежие древесные опилки не приносят почве пользы [81]. Они не содержат в своем составе бактерий, так как имеют природную кислотность и токсичность экстрактивных веществ древесины, а также высокую химическую и биологическую стойкость лигноцеллюлозного комплекса, образующего древесину. Содержащиеся смолы хвойных деревьев и дубильных веществ замедляют процесс разложения опилок.

По отдельности каждый из компонентов древесины, в том числе лигнин разлагается термофильными целлюлозными бактериями, за исключением анаэробных условий, в которых лигнин не разлагается. Термофильные целлюлозные бактерии – бактерии, которые могут сбраживать целлюлозу и гемицеллюлозу (при мелком размоле), входящую в состав древесных пород. Такие бактерии появляются при компостировании, когда происходят процессы нагревания. Кроме того, перепревшие опилки являются питательной средой для других видов бактерий.

На открытом воздухе опилки перегнивают очень медленно (от 10 лет и более). Чтобы они перепрели без дополнительных вмешательств, нужно несколько лет, но для этого еще необходима влага и почвенные микроорганизмы. Перепревшие или полуперепревшие опилки, имеют темно-коричневый или светло-коричневый оттенки. Для того чтобы опилки разложились, нужен азот [1]. Так как этому способствуют бифидобактерии, расщепляющие целлюлозу на глюкозу и другие вещества, а им для питания нужен азот, который получают из воздуха и земли. В воздухе его недостаточно содержится мало для активной деятельности бактерии, поэтому их активность невысока. От его дозирования будет зависеть скорость процесса разложения.

Количество НРК, необходимое для разового внесения на 1 га участка зависит от: типа почвы, обеспеченностью их усвояемых формами азота, фосфора, калия, уровнем остаточного нефтяного загрязнения, степенью увлажнения, интенсивностью водообмена в почве, способом и глубиной

механической обработки почвы, комплексами микроорганизмов, участвующими в разложении нефти, применяемыми фитомелиорантами и др.

Верхний слой опилок образует корку, через которую влага внутрь почвы не проходит. Для перепревания опилок нужна вода, поэтому в опилках нужно всегда поддерживаться постоянный водный режим [99].

Опилки имеют способность закислять почву. Поэтому при их использовании нужно известковать почву. Количество добавленного раскислителя (1 тонна на один гектар в расчете на CaCO_3) – муки известняковой (доломитовой) по ГОСТ 14050 Мука известняковая (доломитовая) зависит от кислотности и механического состава почвы, указано в справочной литературе.

В качестве других компонентов, необходимых для процесса активизации микроорганизмов и удушения свойств почвы, рекомендуется применять:

- аммиачную селитру (NH_4NO_3) – содержит азот (до 35 %) и серу (до 14 %), содержащийся в составе азот – среда питания для бактерий. Этот компонент можно применять в качестве минерального удобрения в любое время года, он подходит для всех видов растений, не меняет состав почвы, активизирует рост зеленой биомассы;

- суперфосфат ($\text{N}+\text{P}_2\text{O}_5$) – в состав входит фосфор (до 48 %), который способствует нормализации роста молодых растений;

- сернокислый калий (K_2SO_4) – содержит до 53 % и по 1 % магния и серы;

- золу древесную – содержит кальций, магний, фосфор и калий. Восполняет нехватку этих веществ, улучшает качества грунта (разрыхляет), регулирует pH-баланс, что крайне необходимо в загрязненной нефтепродуктами почве [69].

Способствует питанию растений и предотвращает заболевание и гниение растений. Подбирается индивидуально под каждый тип грунта.

Выводы к главе 2

Таким образом, среди множества различных типов сорбентов использование древесных отходов пиления – опилок, является рационально правильным решением. При выборе сорбентов для нефтепродуктов особую роль занимает его сорбционная способность: сорбента должно быть малое количество, но он должен вбирать в себя много нефтепродуктов, а также они должны иметь хорошую гидрофобность, возможность удаления нефтепродуктов, регенерацию и низкую стоимость. Сорбенты отличаются друг от друга видами, каждый из которых имеет свои преимущества и недостатки. Рассмотрена сравнительная характеристика сорбционных свойств сорбентов, ГОСТы которым отвечают древесные опилки, и общий принцип работы сорбентов.

Кроме сорбционных свойств, древесные опилки могут выступать в качестве субстрата, который способствует развитию микроорганизмов в почве. Развитию микроорганизмов способствуют только перепревшие опилки. Свежие содержат в составе смолы хвойных деревьев и дубильных веществ, а они замедляют процесс разложения опилок в почве. Минеральные компоненты из древесных опилок улучшают структуру почвы, ее влагообмен, но забирают необходимый компонент для растений – азот, и закисляют почву. В этих целях рекомендовано смешивать опилки с другими минеральными веществами.

Глава 3 Экспериментальная часть

3.1 Подготовка почвы к эксперименту

Подготовка к эксперименту началась со сбора чистой, незагрязненной почвы на территории заповедника «Самарская Лука», по методике «конверта» ГОСТ 17.4.4.02-84 «Отбор и подготовка проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа» или метод «конверта» [15].

Пробы почв собрали в количестве по массе 5 кг.

Отбор почвы производили из (контрольных) точек участка. Из каждой точки отобрали 1 кг (по объему не менее 0,5 л).

Почвенные образцы помещали в полиэтиленовые пакеты с этикетками (сопроводительными талонами). Количество точечных проб соответствует ГОСТу 17.4.3.01-83 «Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб» [22].

Точечные пробы отбирались ножом из прикопок. Далее из проб составили объединенную пробу смешивая точечные пробы, отобранные на одном пробном месте. Собранную почву высушили на солнце, раскладывая ее на ровной чистой поверхности - доске в течение 48 ч.

Чистые образцы почвы разложили в емкости массой 500 г на 6 емкостей. В промежуточный слой образцов почвы, на глубине 4 см нанесли изоляционный глиняный экран толщиной 0,5 см, для предотвращения миграции нефтепродуктов на нижний слой почвы [26].

Эксперимент по очистки почвы проводился в течении 90 календарных дней в лабораторных условиях, при постоянной температуре воздуха в помещении на базе Тольяттинского государственного университета, кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение».

3.2 Приготовление «модельного» образца

В целях проведения эксперимента 6 емкостей с почвой распределили на «модельный» (3×500 г. почвы в каждой емкости) и «чистый» (по массе аналогично «модельному») образцы. «Чистый» образец нефтепродуктами не загрязняли.

«Модельный» образец – это искусственно загрязненный нефтепродуктами образец почвы. В качестве загрязнителя применяли нефтепродукты – масло автомобильное отработанное. В эксперименте использовалось отработанное минеральное трансмиссионное масло от производителя «Лукойл». Масла, после истечения их эксплуатационных сроков являются отходами для окружающей среды. Отход масла «Отходы минеральных масел трансмиссионных» относится к 3 классу опасности. Отход состоит из 95,15 % – нефтепродуктов, 4,30 % – влаги и 0,55 % – механических примесей. Согласно протоколу испытания, приложение А.

Состав отхода:

- углеводороды (предельные / непредельные) - 93,4 %,
- сера - 3,0 %,
- фосфор - 0,1 %,
- хлор - 0,5 %,
- вода - 2,0 %,
- механические примеси - 1,0 % [52].

«Модельный» образец приготовили следующим образом: на поверхность почвы путем распыления нанесли суспензию, состоящую из 40 грамм нефтепродуктов с дистиллированной водой (вода нужна для тщательного распределения и удобства работы). Получили водонефтяную эмульсию. Такую операцию провели с шестью «модельными» образцами.

Количество нефтепродуктов, приходящихся на 1 см³ почвы при известной концентрации в 500 грамм почвы определили по формуле 1:

$$V_{\text{нефтепр./почва}} = \frac{C}{\rho_{\text{нефтепрод.}} \cdot m_{\text{почвы}}}, \quad (1)$$

где $V_{\text{нефтепрод./почва}}$ – количество нефтепродуктов, приходящихся на 1 см^3 почвы, г/см^3 ;

C – содержание нефтепродукта в «модельном» образце г/кг ;

$\rho_{\text{нефтепрод.}}$ – плотность нефтепродукта;

$m_{\text{почвы}}$ – масса «модельного» образца.

Плотность отработанного масла принималась равной $0,900 \text{ г/см}^3$.

Таким образом, на 1 см^3 почвы «модельного» образца приходится $0,09 \text{ г/см}^3$ нефтепродуктов.

3.3 Агрохимические показатели почвы

В качестве агрохимических показателей определяли: гранулометрический состав, структуру, массовую влажность и плотность в «чистом» и «модельном» образцах почвы.

Для определения содержания влаги в почве применяли методику по ГОСТ 20915-75. Сельскохозяйственная техника. Методы определения условий испытаний и ГОСТ Р ИСО 11465-2011. Качество почвы. Определение массовой доли сухого вещества и массового отношения влаги гравиметрическим методом.

Почву сушили в термостате при температуре равной сто пять градусов по Цельсию, в течении трех часов, затем по полученным данным рассчитывали процент содержания влаги по формуле 2:

$$W = 100 \cdot \frac{m_1 - m_0}{m_0 - m}, \quad (2)$$

где W – процент содержания влаги в образце почвы, %;

m_1 – масса влажной почвы, г;

m_0 – масса сухой почвы, г;

m – масса бюкса, г.

Результат записали в таблицу 7.

Гранулометрический состав почвы определяли по методу Н.А. Качинского. Этот показатель в «модельном» образце будет давать понятие о необходимом уходе за загрязненной нефтепродуктами почвой.

«Для приготовления четырехпроцентного раствора пиррофосфата натрия брали сорок грамм прокаленного при плюс сто пяти градусах по Цельсию реактива $\text{CNa}_4\text{P}_2\text{O}_7$, помещали в мерную колбу на один литр и доводили дистиллированной водой до метки» [34].

«Навеску воздушно-сухой почвы десять грамм (с точностью до 0,01 г), просеянную через сито (с отверстием в один миллиметр), поместили в фарфоровую чашку и смочили по каплям десять миллилитров четырехпроцентным раствором $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ » [34].

«Растирали почву десять минут без нажима до суспензии. Суспензию почвы слили в цилиндр (1 литр) через сито с диаметром ячеек 0,25 миллиметров, которое установили заранее на стеклянной воронке. Почву на сите слегка протерли пальцем и промыли водой. Когда вся почва оказалась перенесенной в цилиндр, суспензию довели до одного литра» [34].

Отстаивать суспензию следует согласно таблице 4.

Таблица 4 – Пробы и время отстаивания

№ отбора	Диаметр частиц, мм	Глубина взимания пробы, см	Время отстаивания и температура		
			20°C	21°C	22°C
1.	До 0,05	25	Две минуты, пятнадцать секунд	Две минуты, двенадцать секунд	Две минуты, девять секунд
2.	До 0,01	10	Двадцать две минуты, тридцать	Двадцать две минуты, одна	Двадцать одна минута,

Продолжение таблицы 4

№ отбора	Диаметр частиц, мм	Глубина взимания пробы, см	Время отстаивания и температура		
			20°С	21°С	22°С
			одна секунда	секунда	тридцать секунд
3.	До 0,005	10	Один час тридцать минут, пять секунд	Один час двадцать восемь минут, три секунды	Один час двадцать шесть минут, одна секунда
4.	До 0,001	7	Двадцать шесть часов шестнадцать минут, двадцать пять секунд	Двадцать пять часов двадцать восемь минут, сорок восемь секунд	Двадцать пять часов пять минут, двенадцать секунд

Частицы (1 - 0,25 мм), которые остались на сите смыли в бюкс (заранее его взвесили), а затем высушили в сушильном шкафу до постоянного веса при плюс сто пяти градусах по Цельсию. Из цилиндра взяли пипеткой пробу (её объем 25 мл).

Необходимо перед отбором проб перемешивать суспензию в течении 1 минуты. За одну минуту до завершения отстаивания, пробу набирали в пипетку (в течение от двадцати до тридцати секунд). Слили из пипетки во взвешенный бюкс пробу, промыли (дистиллированной водой) пипетку и перенести ее в тот же бюкс. Выпарили содержимое при температуре плюс сто пять градусов по Цельсию. Друг за другом взяли все фракции. Время отстаивания отсчитывали после каждого перемешивания. Далее определяем:

- 1) Крупный и средний песок (1 - 0,25 мм) по формуле 3:

$$P = \frac{100 \cdot V \cdot КГВ}{d}, \quad (3)$$

где P – количество крупного и среднего песка, %;

V – масса частиц, оставшихся на сите (диаметр отверстия 0,25 мм), г;

d – навеска воздушно-сухой почвы, г;

КГВ – коэффициент гигроскопичности для пересчета на абсолютно сухую почву ($K = 100 / (100 - H_2O)$);

100 – коэффициент пересчета на 100 г. почвы.

Количество крупного и среднего песка по результатам вычисления 71,5%.

2) Содержание фракций, взятых из цилиндра пипеткой ($X < 0,05$, $X < 0,01$, $X < 0,005$, $X < 0,001$), по формуле 4:

$$X = \frac{a \cdot V \cdot 100 \cdot \text{КГВ}}{d \cdot V_1}, \quad (4)$$

где X – содержание искомой фракции, %;

a – масса фракции, определенная после высушивания, г;

V – объем цилиндра, см;

d – навеска воздушно-сухой почвы, взятая для анализа, г;

V_1 – объем взятой пробы, см³.

3) Число частиц размера (получают вычитанием процентных содержаний каждой последующей фракции из предыдущей).

Таблица 5 – Процентное соотношение фракций

Наименование фракции	Расчет	Результат, %
Мелкий песок – 0,25 - 0,05 мм	$100 - (P + X < 0,05)$, %;	$100 - (P+X) = 100 - (71,5 + 6,5) = 22$
Крупная пыль – 0,05 - 0,01 мм	$(X < 0,05 - X < 0,01)$, %;	$\Pi_1 - \Pi_2 = 9,60 - 7,1 = 3,05$
Средняя пыль – 0,01 - 0,005 мм	$(X < 0,01 - X < 0,005)$, %;	$\Pi_2 - \Pi_3 = 7,1 - 5,1 = 2,0$
Мелкая пыль – 0,005 - 0,001 мм	$(X < 0,005 - X < 0,001)$, %;	$\Pi_3 - \Pi_4 = 5,1 - 4,1 = 1$
Ил – < 0,001 мм	$X < 0,001$, %.	$\Pi_4 = 1$

где Π_1 – первая проба в %;

Π_2 – вторая проба в %.

П₃ – третья проба в %;

П₄ – четвертая проба в %;

В состав четвертой пробы входят одни илистые частицы, поэтому вес четвертой пробы соответствует содержанию илистой фракции (П₄): менее 0,001 мм.

По таблице 6 определили гранулометрический состав образцов почвы по классификации Н.А. Качинского.

Таблица 6 – Классификация почв и пород по гранулометрическому составу

Краткое название по гранулометрическому составу	Содержание физической глины (<0,01 мм), %		
	Почвы		
	Подзолистого типа почвообразования	Степного типа почвообразования, а также красноземы и желтоземы	Солонцы и солонцеватые почвы
Песчаная			
Рыхло-песчаная	0 - 5	0 - 5	0 - 5
Связно-песчаная	5 - 10	5 - 10	5 - 10
Супесчаная	10 - 20	10 - 20	10 - 15
Суглинистая			
Легкосуглинистая	20 - 30	20 - 30	15 - 20
Среднесуглинистая	30 - 40	30 - 45	20 - 30
Тяжелосуглинистая	40 - 50	45 - 60	30 - 40
Глинистая			
Легкоглинистая	50 - 65	60 - 75	40 - 50
Среднеглинистая	65 - 80	75 - 85	50 - 65
Тяжелоглинистая	>80	>85	>65

Результаты агрохимических показателей представлены в таблице 7.

Таблица 7 - Результаты агрохимических показателей

Показатель	Размер фракций (мм)	%	Образец
Гранулометрический состав	Крупный и средний песок 1 - 0,25	71,5	«Модельный» и «чистый»
	Мелкий песок» 0,25 - 0,05	22	
	Крупная пыль 0,05 - 0,01	3,05	
	Средняя пыль 0,01 - 0,005	2,0	
	Мелкая пыль 0,005 - 0,001	1	
	Ил <0,001	1	
	Физическая глина (< 0,01 мм)	–	
Цвет	Темно-серый	–	«Модельный» и «чистый»
Влажность	–	25	«модельный»
	–	34	«чистый»

В «модельном» образце состав менялся не слишком сильно. Наблюдалось повышение в песочной и ило-полевой фракциях. Нефтепродукты действовали коагулирующим образом. Через месяц, в «модельном» образце размер частиц увеличился до 15 раз.

3.4 Определение физико-химических свойств древесных опилок

Физико-химические свойства определяли древесных опилок по показателям:

1. Сорбционной емкости сорбента, которая определяется по формуле 5:

$$A = \frac{m_n}{m_c}, \quad (5)$$

где A – сорбционная емкость, г/г;

m_n – масса нефтепродукта, г;

m_c – масса сорбента, г.

Для нахождения сорбционной емкости, сорбент (опилки) помещали на аналитические весы, для установления веса. Сорбционный материал массой 35 грамм уложили на ровную поверхность и искусственно загрязняли нефтепродуктами до полного насыщения. Далее опилки взвешивали, и определяли массу нефтепродуктов, сорбированных опилками.

Результаты вычисления сорбционной емкости представлены в таблице 8.

2. Насыпную плотность находили взвешиванием древесных опилок в мерном стаканчике на аналитических весах. Её определяли в состоянии естественной влажности, и в сухом состоянии.

3. Влажность древесных опилок находили гравиметрическим методом. Навеску древесных опилок 10 г поместили в керамические бюксы, предварительно определив их вес. В сушильном шкафу сушили при температуре плюс сто пять градусов по Цельсию в течении 3х часов.

Влажность определяли по разности бюксов до сушки и после. Далее вели расчет по формуле 6.

Итоги эксперимента указаны в таблице 8.

$$W = \frac{(m_2 - m_1)}{m}, \quad (6)$$

где m_1 – масса бюкса с нефтезагрязненной почвой после высушивания, г;

m_2 – масса бюксы с нефтезагрязненной почвой до высушивания, г;

m – масса навески, г.

Таблица 8 – Сорбционные свойства опилок

Сорбент	Насыпная плотность, г/см ³	Кислотность (рН)	Водопоглощение, г/г	Нефтеемкость, г/г
Древесные опилки	6,00 ± 0,2	7,40	3,03 ± 0,2	4,10 ± 0,2

В целях проведения эксперимента на протяжении одной недели с промежутком в 3 дня проводили расчет сорбента на степень извлечения нефтепродуктов, по формуле 7:

$$S = \frac{(C_{\text{нач.}} - [C]) \cdot 100}{C_{\text{нач.}}}, \quad (7)$$

где S – степень извлечения, %;

$C_{\text{нач.}}$ – начальная концентрация нефтепродуктов в «модельном» образце, г/кг;

[C] – остаточная концентрация нефтепродуктов, после извлечения с поверхности «модельного» образца нефтепродуктов сорбентом (указывается по итогам проведения лабораторных замеров), г/кг.

Результат извлечения опилками нефтепродуктов представлен в таблице 9.

Таблица 9 – Результаты сорбции нефтепродуктов

Сорбент	Степень извлечения нефтепродуктов (S), % / день		
	1	3	7
Опилки древесные	10,03 ± 3,0	16,7 ± 3,0	21,66 ± 3,0

В результате проделанного экспериментального опыта определили, что опилки смешанных древесных пород за семь календарных дней способны поглотить до 21,66 % нефтепродуктов с «модельного» образца.

3.5 Физико-химические показатели почвы

В качестве физико-химических показателей почвы были выбраны и исследованы лабораторным путем следующие показатели: кислотность и плотность.

Кислотность почвы измеряли на рН-метре. Это маленький прибор, который помещается в почву, и показывает результат. Также определяли рН почвы при помощи универсальной индикаторной полоски и рН потенциометрическим методом.

Плотность почвы определяли лабораторным путем в «чистом» и «модельном» образцах.

Проведение лабораторных исследований плотности образцов почвы. Взвесили мерный цилиндр. Насыпали почву до отметки 50 см³, уплотнили. Взвесили стаканчик с почвой. Плотность нашли по формуле 8:

$$d = \frac{m}{V}, \quad (8)$$

где d - плотность, г/см³;

m - масса сухой почвы, г;

V - объем почвы, см³ (использовали 50 см³).

Результаты эксперимента физико-химических показателей почвы представлены в таблице 10.

Таблица 10 – Результаты физико-химических показателей почвы

Вид исследования	Ед. измерения	Результаты	
		«Чистый образец	«Модельный» образец
рН	-	5,8	5,2
Плотность почвы	г/см ³	1,3	1,6

В «модельном» образце произошло изменение кислотности. Это объясняется тем, что в нефтепродуктах кислая среда. В «модельных» почвах увеличился показатель плотности. Что влечет за собой ухудшение режима аэрации, снижение активности микроорганизмов.

3.6 Субстрат в «модельном» образце

На основании патента от 10.04.2015г. №216.013.3996 «Субстрат для контейнерного выращивания растений» приготовили субстрат для 500 г исследуемой почвы в пропорциях, указанных в таблице 11. Смесь нужно настаивать 2 недели для выделения необходимых элементов и проведения химических реакций. После этого смесь добавляют в «модельный» образец и перемешивают. Субстрат из минеральных добавок будет способствовать восстановлению первоначальных свойств почвы.

Расчет количества необходимых почве удобрений по количеству действующего вещества производят по следующей формуле:

$$X = \frac{a \cdot 100}{b}, \quad (8)$$

где X – вес удобрения, кг;

a – рекомендуемая доза действующего вещества на 1 га, кг;

b – содержание действующего вещества в данном удобрении, кг.

Расчет компонентного состава минеральных добавок, вносимых в «модельный» образец представлен в таблице 11.

Таблица 11 – Компонентный состав минеральных добавок

Компонент	Вносимая доза, г, для «модельного» образца
Аммиачная селитра	1,25
Суперфосфат	1,5
Сернокислый калий	0,75
Зола древесная	3,5
Доломитовая мука	10
Опилки древесные	20

На основании расчетов, приведенных в таблице 11, в качестве минеральных добавок для слабозагрязненной нефтепродуктами почвы рекомендуется применять минеральный состав в следующих процентных соотношениях: 4:4:2:9:27:54.

3.7 Лабораторные исследования «модельного» образца на содержание нефтепродуктов

Анализы на содержание нефтепродуктов в «модельном» образце проводили ежемесячно, на протяжении всего эксперимента.

Количество нефтепродуктов в «модельном» образце находили по методике ПНД Ф 16.1.41-04 Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах почв гравиметрическим методом.

Метод включает в себя извлечение эмульгированных, растворённых и сорбированных на взвешенных частицах нефтепродуктов четырёххлористым углеродом, изолировании нефтепродуктов от полярных органических веществ на хроматографической колонке, заполненной оксидом алюминия, глубоком испарении растворителя и количественном нахождении нефтепродуктов при помощи взвешивания.

Лабораторные исследования «модельного» образца включают следующие операции:

- вытягивание нефтепродуктов из проб «модельного» образца почвы путем их извлечением хлороформом;
- очищение экстракта колоночной хроматографией на оксиде алюминия после замены растворителя на гексан;
- нахождение массовой доли нефтепродуктов в «модельном» образце взвешиванием после упаривания растворителя.

Подготовка к эксперименту.

Один килограмм «модельного» образца высушили при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния. Удалили механические включения, измельчили. Просеяли через сито с диаметром один миллиметр.

Оксид алюминия прокаливали в муфельной печи 4 часа с температурой 600 °С. Охладили в эксикаторе. Добавили дистиллированную воду (3 % от массы сорбента).

Все ингредиенты перемешивали в течении тридцати минут. Смесь настаивали в течении суток.

В нижнюю часть хроматографической колонки (высота 12 см, диаметр 1 см, нижний диаметр оттянут до 2 мм) поместили слой стеклянной ваты (далее – вата) (толщина 1 см), далее заполнили слоем 8 см оксидом алюминия, заготовленного ранее, и покрыли это слоем ваты.

Колонку установили на штатив, содержимое смочили пипеткой 5 см³ гексана. Под колонку поставили пустой стаканчик, с известным весом, емкость которого 50 см³.

Из образца отобрали сто грамм навески. Навеску с почвой поместили в колбу вместимостью сто пятьдесят сантиметров кубических, смочили хлороформом до влажного состояния.

Провели экстракцию, добавив пятнадцать сантиметров кубических хлороформа, получили бесцветный экстракт. Экстракцию проводили 3 раза по 5 минут.

Экстракты фильтруют. Остаток почвы, где проводилась экстракция, промыли пять сантиметров кубических хлороформа. Экстракт для выпаривания на водяной бане налили в колбу двести пятьдесят сантиметров кубических, до остаточной жидкости пятнадцать сантиметров кубических. Содержимое слили в стакан пятьдесят сантиметров кубических.

Хлороформ поместили для испарения в вытяжной шкаф.

Остаток осадка после испарения растворили в пяти сантиметрах кубических гексана.

Раствор пропустили через хроматографическую колонку. После остатка над оксидом алюминия слоя 2 см колонку промыли 3 порциями гексана.

Гексан испарили в токе воздуха, при комнатной температуре. После того, как гексан удалился, стакан взвесили. Выдержали в течении 0,5 часа в лаборатории, далее взвесили повторно до получения постоянной массы.

Массу нефтепродуктов определили по массе стаканчика и массе нефтепродукта, по формуле 12:

$$X = \frac{A}{B} \cdot 100, \quad (12)$$

где A – определенное количество нефтепродуктов в «модельном» образце, мг,

B – навеска «модельного» образца, г.

За результат анализа $X_{\text{ср}}$ приняли среднее арифметическое значение 2 параллельных определений X_1 и X_2 , формула 13:

$$X_{\text{ср}} = \frac{X_1 + X_2}{2}, \quad (13)$$

Для этих результатов выполняются следующие условия, формула 14:

$$\frac{|X_1 - X_2| \leq r (X_1 + X_2)}{200}, \quad (14)$$

где r предел повторяемости, значения которого в таблице 12.

Таблица 12 – Значение предела повторяемости при вероятности $P=0,95$

Диапазон измерений, мг/кг	Предел повторяемости, г, %
От 20 до 100 включительно	53
Свыше 100 до 50000 включительно	39

Расхождение между результатами анализов, не должны превышать предела воспроизводимости, указанного в таблице 13. При выполнении условия, в качестве окончательного можно использовать среднее арифметическое значение.

Таблица 13 – Значение предела воспроизводимости при вероятности $P=0,95$

Диапазон измерений, мг/кг	Предел воспроизводимости, R, %
От 20 до 100 включительно	73
Свыше 100 до 50000 включительно	56

Результаты эксперимента.

По результатам лабораторных исследований была построена диаграмма рисунок 2.



Рисунок 2 – Результаты лабораторных исследований

Из рисунка 2 следует, что содержание нефтепродуктов в «модельном» образце по состоянию на 18.01.2020 г. (второй месяц эксперимента) составлял 26,78 мг. По состоянию на 18.02.2020 г. (третий месяц эксперимента) концентрация нефтепродуктов снизилась до 21,42 мг.

3.8 Тяжелые металлы в «модельном» образце

Нефтепродукты, проникая в почву вносят в нее тяжелые металлы, негативно воздействующие на её обитателей и растительный покров.

Содержание выборочных тяжелых металлов – Рb и Сu в образцах почвы определяли экстракционным методом с применением диэтилдитиокарбамата свинца. Суть метода в создании окрашенного соединения меди (II) с диэтилдитиокарбаматом натрия и экстрагирования его хлороформом и измерением оптической плотности экстракта при длине волны 420-440 нм.

Приготовление раствора.

Раствор А (один см³ содержит 0,0001 г меди)

0,1000 г металлической меди растворили в десяти кубических сантиметрах азотной кислоты (разбавили 1:1), прокипятили до удаления окислов азота. Охладили, добавили десять кубических сантиметров серной кислоты (разбавили 1:1). Выпарили до паров серного ангидрида. Охладили. Добавили пятьдесят кубических сантиметров воды. В процессе нагревания растворили соли. Охладили и перелили в мерную колбу на тысячу кубических сантиметров, добавили воду до метки и перемешали.

Раствор Б (1 см³ меди содержит 0,000004 г меди).

Десять кубических сантиметров приготовленного раствора – А перелили в мерную колбу, довели пятьдесят кубических сантиметров. Добавили до метки воды, перемешали.

Выполнение анализа

«Навеску положили в стакан объемом триста кубических сантиметров. Увлажнили водой. Добавили десять кубических сантиметров HCl, растворили нагреванием. Далее добавили 2 см³ азотной кислоты. Прокипятили до тех пор, пока не удалились окислы азота, далее – выпарили раствор до сухого состояния. К высушенному остатку добавили десять кубических сантиметров HCl» [25]. Выпарили до сухого состояния. Остаток

растворяют в десяти кубических сантиметрах HCl во время нагревания. Добавили сорок кубических сантиметров горячей воды, все профильтровали через бумажный фильтр средней плотности. Остаток на фильтре промыли четыре раза HCl (разбавили 5:95), и еще четыре раза горячей водой. Далее фильтрат будем использовать в качестве основного раствора.

Фильтр с остатком поместили в платиновый тигель, высушили, озолили, прокалили при температуре шестьсот градусов Цельсия. Тигель охладили. Смочили остаток несколькими каплями воды, прибавили 4 капли H₂SO₄ (1:1) и семь кубических сантиметров HF, выпарили досуха и прокололи остаток при температуре шестьсот градусов Цельсия, пока полностью не удалились пары серного ангидрида. Остаток сплавляли с одним граммом углекислого натрия в муфельной печи при температуре плюс девятьсот пятьдесят градусов по Цельсию. После охлаждения плав выщелочили в 20 см³ HCl (1:4), раствор добавили к основному раствору.

Объединенный раствор, перелили в мерную колбу объемом сто кубических сантиметров, добавили воды до метки и перемешали.

Аликвотную часть основного раствора перелили в стакан объемом сто кубических сантиметров. Добавили пять сантиметров раствора лимоннокислого аммония, десять кубических сантиметров раствора трилона Б, все перемешали. Раствором аммиака и универсальной индикаторной бумаги определили pH раствора. Далее раствор перелили в делительную воронку объемом двести кубических сантиметров, разбавили водой до семидесяти кубических сантиметров, добавили пять кубических сантиметров раствора диэтилдитиокарбамата натрия, десять кубических сантиметров хлороформа, перемешали встряхиванием в течении двух минут. После разделения фаз органический слой слили в мерную колбу объемом двадцать пять кубических сантиметров.

«Добавили к водной фазе дополнительно десять сантиметров кубических хлороформа и провели экстракцию. Органический слой добавили

к первому экстракту, доводят объем экстракта до метки хлороформом или четыреххлористым углеродом и перемешивают» [25].

Экстракт фильтруют через сухой фильтр средней плотности в кювете и померили его оптическую плотность на спектрофотометре при длине волны 436 нм или на фотоэлектроколориметре при длине волны 420-440 нм. В качестве раствора сравнения используют хлороформ или четыреххлористый углерод.

Массу меди находят по градуировочному графику по величине оптической плотности экстракта анализируемого раствора за вычетом оптической плотности экстракта контрольного опыта.

Для построения градуировочного графика в 6 из 7 стаканов объемом сто кубических сантиметров каждый поместили 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 см³ стандартного раствора Б, это 0,000004; 0,000008; 0,000012; 0,000016; 0,000020; 0,000024 г меди. Во все стаканы налили по пять кубических сантиметров раствора лимоннокислого аммония, десять кубических сантиметров раствора трилона Б и двадцать кубических сантиметров воды. Все перемешали и раствором аммиака с помощью универсальной индикаторной бумаги установили рН растворов от 8 до 9. Переместили раствор в делительную воронку и затем провели экстракцию и измерение оптической плотности экстрактов.

Раствор стакана № 7, не имеющий стандартного раствора меди – раствор контрольного опыта для градуировочного графика.

По полученным значениям оптической плотности экстрактов за вычетом оптической плотности экстракта раствора контрольного опыта и соответствующим им содержаниям меди строят градуировочный график.

Обработка результатов.

1. Массовую долю меди X_{Cu}

$$X_{Cu} = \frac{m_1 \cdot K \cdot 100}{m}, \quad (15)$$

где m_1 - масса меди в растворе пробы, найденная по градуировочному графику, г;

m - масса навески, соответствующая аликвотной части основного раствора, г;

K - коэффициент пересчета содержания меди на содержание ее в сухом материале, вычисленный по формуле.

$$K = \frac{100}{100 - W_r}, \quad (16)$$

где W_r - массовая доля гигроскопической влаги в анализируемой пробе, %.

Результаты эксперимента представлены в таблице 14.

Таблица 14 – Результаты эксперимента определения меди в «модельном» образце

Свинец	Справочник	Исследуемый образец		
Частота поглощения	0,680	0,280	0,282	0,112
Концентрация, мг/кг	25,6	6,5	10,3	10,8

Таблица 15 – Данные для построения графика «модельный» образец

Значение С	Значение А
2	0,037
5	0,075
8	0,213
15	0,409
20	0,540

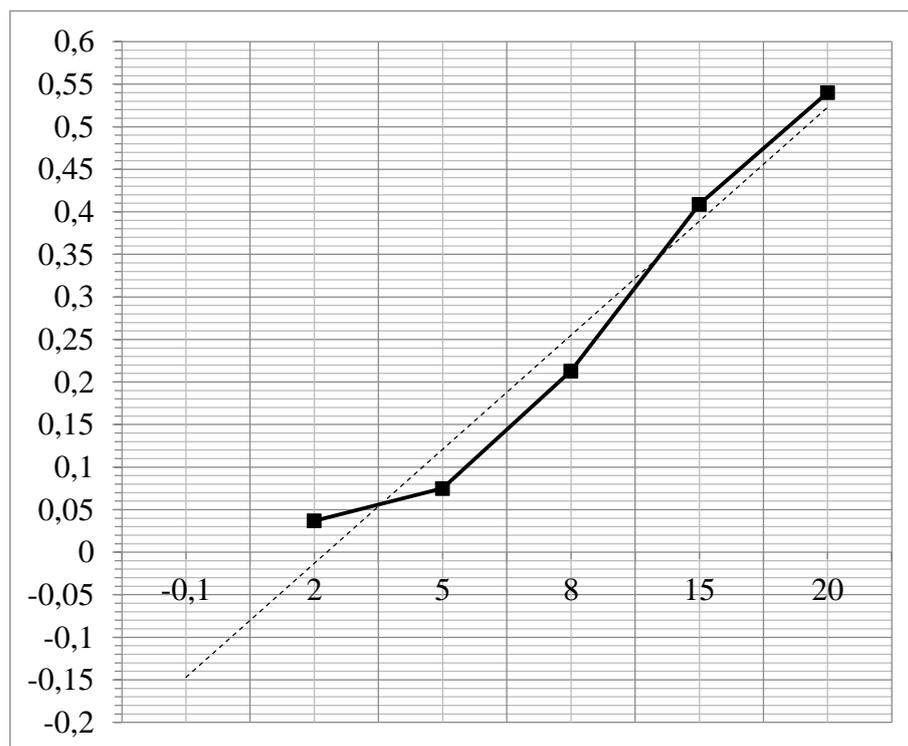


Рисунок 3 – Содержание меди в «модельном» образце

$$C_1 = 100 \cdot 2 : 25 = 8$$

$$C_2 = 100 \cdot 5 : 25 = 20$$

$$C_3 = 100 \cdot 8 : 25 = 32$$

$$C_4 = 100 \cdot 15 : 25 = 60$$

$$C_5 = 100 \cdot 20 : 25 = 80$$

Определили среднее арифметическое значение $C_{\text{иссл. ср.}}$, мг/кг по формуле 17:

$$C_{\text{иссл. ср.}} = (8 + 20 + 32 + 60 + 80) : 5 = 40 \text{ мг/кг} \quad (17)$$

По результатам эксперимента модельного образца получили концентрацию меди в «модельном» образце 40 мг/кг, что в соответствии с таблицей 16, является допустимой нормой ПДК в серых лесных почвах.

Таблица 16 – Предельно-допустимые концентрации химических веществ в почвах

Тип почвы	ПДК элемента, мг/кг	
	Pb	Cu
Серые лесные	30	55

Опыт 2. Определение свинца.

Свинец в почве определяли фотометрическим методом. Сущность метода в экстракции свинца из щелочной среды хлороформом в виде диэтилдитиокарбамината, замещении в экстракте свинца медью, встряхивании экстракта с избытком водного раствора сернокислой меди и измерений оптической плотности полученного хлороформного раствора диэтилдитиокарбамината меди.

Заготовка раствора – А.

«0,1 г свинца растворили в двадцати кубических сантиметрах азотной кислоты (1:1) в процессе нагревания. После удаления окислов азота кипячением раствор переместили в мерную колбу объемом один кубический сантиметр» [22].

Раствора – А включает в себя 0,0001 г свинца.

Раствор – Б: перемещают десять кубических сантиметров раствора – А в мерную колбу объемом сто миллилитров, добавляют воды до метки и перемешивают.

1 см³ раствора – Б содержит 0,00001 г свинца.

«Раствор азотнокислого железа приготовили, растворив 1,005 г стандартного образца № 126 в пятнадцати кубических сантиметрах концентрированной азотной кислоты с последующим разбавлением раствора водой до одного кубического дециметра» [22].

Раствора состоит из 0,001 г железа.

Рецепт смеси для растворения: объединили бромистоводородную кислоту с бромом в соотношении 9:1.

Процесс анализа.

Навеску сплава массой один грамм положили в стакан объемом двести пятьдесят кубических сантиметров. Растворили в двадцати кубических сантиметрах азотной кислоты (разбавили 1:1) и два кубических сантиметра соляной кислоты. Раствор разбавили водой до ста пятидесяти сантиметров кубических, добавили пять грамм хлористого аммония и тридцать кубических сантиметров раствора азотнокислого железа (для сплавов с массовой долей менее 0,5 % железа)» [22]. Нагрели до девяноста градусов Цельсия и добавили аммиак до перехода всей меди в растворимый аммиачный комплекс. Когда осадок скоагулирован (для этого его поместили в теплое место на тридцать минут), его отфильтровали (для этого взяли фильтр средней плотности) и отмыли от меди горячим раствором аммиака (разбавили должен быть 1:50). Осадок растворили в десяти кубических сантиметрах горячей азотной кислоты (1:1). Повторили осаждение гидроокисей, растворение и промывание осадка до исчезновения ионов меди в фильтрате.

Аликвотную часть раствора двадцать пять сантиметров кубических – перелили в делительную воронку объемом двести пятьдесят кубических сантиметров. В раствор по воронке добавили воды до ста сантиметров кубических, и пятнадцать кубических сантиметров раствора винной кислоты, нейтрализовали раствором гидроокиси натрия по фенолфталеину до появления розовой окраски и сверх этого добавили еще пять кубических сантиметров раствора гидроокиси натрия. Далее добавили пять кубических сантиметров раствора диэтилдитиокарбамината натрия, пятнадцать кубических сантиметров хлороформа, проэкстрагировали свинец в виде диэтилдитиокарбамината, встряхиванием в течении пяти минут.

Нижний хлороформный слой перелили в другую делительную воронку, исключая попадания воды. К оставшейся водной фазе добавили пять

кубических сантиметров хлороформа и встряхнули в течении трех минут. Хлороформный слой присоединили к основному экстракту и добавили двадцать кубических сантиметров раствора сернокислой меди и встряхнули в течении пяти минут. Окрашенный хлороформный слой перелили в мерную колбу объемом двадцать пять кубических сантиметров в которую заранее добавили 0,2 г сернокислого натрия. Хлороформный раствор в мерной колбе долили хлороформом до метки. Измерили оптическую плотность раствора на спектрофотометре в кювете с толщиной слоя один сантиметр при длине волны 435 нм. Раствор сравнения – раствор контрольного опыта.

При массовой доле олова в сплаве свыше 0,1 % навеску пробы массой один грамм переместили в стакан объемом триста сантиметров кубических. Для растворения во время нагрева прибавили двадцать кубических сантиметров смеси.

После охлаждения стенки стакана прополоскали водой, нагрели до растворения солей, раствор разбавили водой до объема сто пятьдесят кубических сантиметров, прибавили пять грамм хлористого аммония.

В делительные воронки объемом по двести пятьдесят сантиметров кубических добавили 0; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0; 7,0 и 10,0 кубических сантиметров стандартного раствора – Б. Разбавили водой до ста кубических сантиметров, добавили по пятнадцать кубических сантиметров раствора винной кислоты.

Обработка результатов

Построение градуировочного графика

$$X_2 = \frac{m \cdot 100}{m_1} \quad (18)$$

m – масса свинца, найденная по градуировочному графику, г;

m_1 – масса навески сплава, г.

Таблица 17 – Данные для построения графика «модельный» образец

Значение С	Значение А
18,2	0,231
23,4	0,425
27,6	0,703
30,0	0,854
38,2	0,946

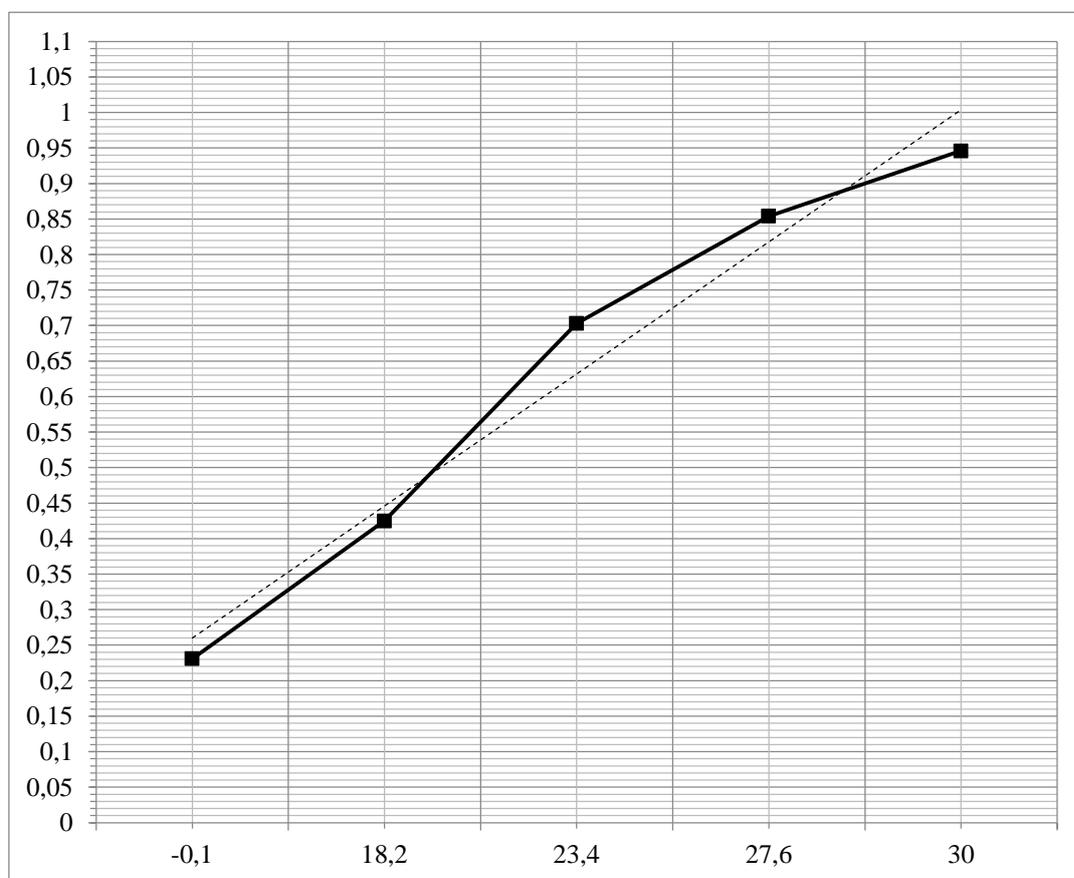


Рисунок 4 – Определение свинца в «модельном» образце

$$C_1=100 \cdot 18,2:25=72,8$$

$$C_2=100 \cdot 23,4:25=93,6$$

$$C_3=100 \cdot 27,6:25=110,4$$

$$C_4=100 \cdot 30,0:25=120,0$$

$$C_5=100 \cdot 38,2:25=152,8$$

Определили среднее арифметическое значение $C_{\text{иссл. ср.}}$, мг/кг по формуле 19

$$C_{\text{иссл. ср.}}=(72,8+93,6+110,4+120,0+152,8):5=109,92 \text{ мг/кг} \quad (19)$$

Таким образом, сравнивая результаты проведенных лабораторных анализов по содержанию свинца в «модельном» образце и нормы ПДК, делаем выводы, что содержание свинца в «модельном» образце 109,92 мг/ кг, в соответствии с таблицей 16 это превышение ПДК в 3 раза.

3.9 Биотестирование с применением растениям

Самый быстрый способ получения информации о фитотоксичности почвы - это применение тест-объектов (семена и проростки растений). В качестве таких растений, применяют семена: редиса, кресс-салата, кукурузы, зерновых. Семена выбирают с учетом размеров и скорости их прорастания. В качестве тест - функции у растений всхожесть семян, дружность, время появления всходов, скорость удлинения проростков.

В данной работе в качестве биоиндикации применяли тест-объект – растение – Кресс-салата (засевали семена в количестве 30 штук на один образец). Посев растений осуществлялся в одинаковое время в «модельный» и «чистый» образец: в первый день загрязнения и по завершению эксперимента. Растение поместили при естественном освещении на подоконнике в осеннее и зимнее время. Дополнительное искусственное освещение не использовалось. Температура окружающей среды в течении всего эксперимента поддерживалась в пределах 25 °С.

Загрязнение почвы нефтепродуктами проводилось до посева сельскохозяйственных культур. Эксперимент по очистки слабозагрязненной почвы от нефтепродуктов проводился в течение 90 календарных дней.

Семена используемого в эксперименте растения проверили на степень всхожести, поместив их в отдельные емкости. Оценивали всхожесть по количеству проросших семян в процентах к числу засеянных [30].

Для определения степени загрязнения «модельного» образца семена Кресс-салата поместили в «модельный» образец, в «чистый» – для сравнения, в одинаковое время. Реакцию растений в «модельном» образце оценивали визуально.

В лабораторных условиях приняли систему орошения почвы (использовали дистиллированную воду). Орошение производилось с периодичностью 2 раза в неделю в одинаковом количестве для двух различных образцов. Также применяли рыхление. Такое мероприятие позволяет снизить концентрацию нефтепродуктов в верхних слоях субстрата таким образом, увеличивается поверхность соприкосновения остаточных нефтепродуктов с биологически активной средой, улучшается водно-воздушный режим почв, равномерно распределяются по слою почвы вносимые удобрения. Тест-объекты в «чистом» и «модельном» образцах выращивались при одинаковых внешних факторах.

Этапы эксперимента с тест-объектам указаны в таблице 18.

Таблица 18 – Этапы эксперимента

Наименование образца	Дата	Количество семян	Операция	Результат	
«Чистый», «Модельный»	18.11.2019г	30	Посадка семян, до добавления минеральных компонентов	–	
«Чистый»	22.11.2019г	28	Появление первого ростка, развитие растений	28 ростков	

Продолжение таблицы 18

Наименование образца	Дата	Количество семян	Операция	Результат	
«Модельный»	25.11.2019г	1	Появление первого ростка, развитие растений	1 росток	

Растениями-сигнализаторами определяли степень загрязнения углеводородами почвы по следующим критериям:

- загрязнения нет: всхожесть семян 90–100 %: проростки дружные, крепкие, ровные, при сравнении с «чистым» образцом;
- слабое загрязнение: всход 60 – 90 %. Проростки почти нормальной длины, крепкие, ровные;
- среднее загрязнение: всход 20 – 60 %. Проростки по сравнению с контролем короче и тоньше. Некоторые проростки имеют уродства;
- сильное загрязнение: всход семян очень слабый (менее 20 %), проростки мелкие и уродливые.

Выводы к главе 3

В магистерской работе рассмотрен сорбент – древесные опилки смешанных древесных пород для сбора нефтепродуктов с «модельного» образца. Экспериментальным путем установлено, что нефтеемкость таких древесных опилок составляет 4,10 г. Использование сорбента позволяет очистить верхний слой почвы на 21,66 % за 7 дней. При проведении биотестирования всхожесть растения Кресс-салата к завершению эксперимента имело результат 60 % всхожести.

Глава 4 Технологические решения по очистке слабозагрязненной нефтепродуктами почвы

4.1 Результаты лабораторных исследований и этапы очистки слабозагрязненной нефтепродуктами почвы

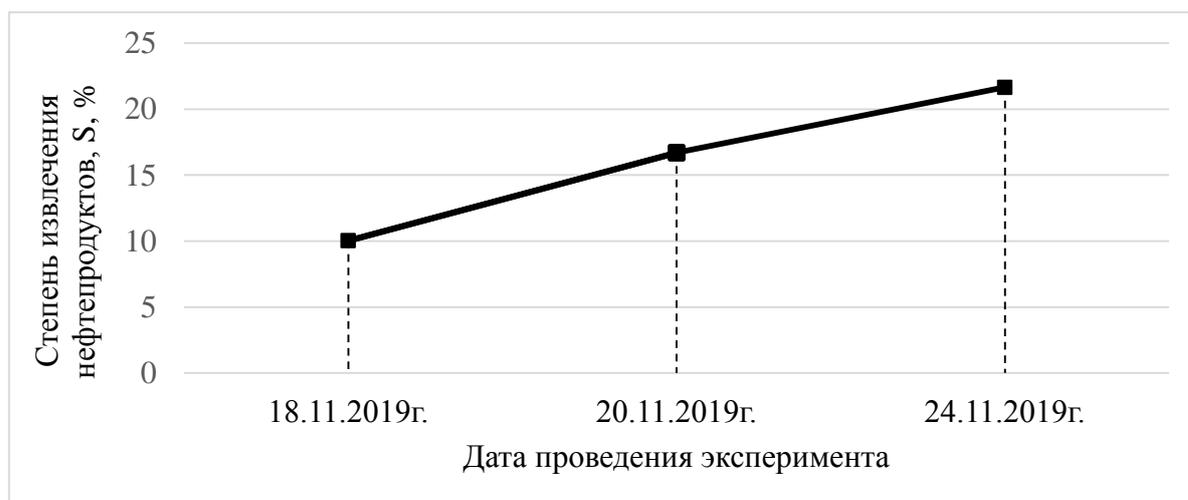
Длительность эксперимента по очистке почвы от нефтепродуктов составляла 90 календарных дней. В течении этого времени были проведены ежемесячные лабораторные исследования «модельного» образца на количественное содержание нефтепродуктов, лабораторные исследования на содержание тяжелых металлов, а также подтверждение наличия загрязнения биотестированием на примере растения – в первый и последний экспериментальные месяца.

Начальная концентрация нефтепродуктов в образце почвы известна 40 г нефтепродуктов на 500 г почвы, что составляет 8 % загрязнения от общего объема почвы. Почва в «модельном» образце является слабозагрязненной, поэтому в качестве очистителей от нефтепродуктов можно рассмотреть отхода производства природного происхождения. В целях рационального использования природных ресурсов в магистерской работе разработаны технологические решения восстановления почв, загрязненных нефтепродуктами. В качестве таких решений предлагается применять отход деревоперерабатывающей промышленности – древесные опилки. Технологические решения включают в себя 2 этапа.

Этап I – очистка почвы с помощью природных сорбентов (опилок различных древесных пород) – сбор нефтепродуктов с почвенного покрова сразу же после их разлива.

Сорбент предлагается наносить на загрязненную почву на 7 календарных дней, затем сорбент собирается. Дальнейшее его использование в качестве топлива на предприятиях. Проведенными лабораторными

исследованиями, на примере «модельного» образца на рисунке 5 доказано, что опилки способны сорбировать до 21,66 % нефтепродуктов с почвы.



1 – первый день эксперимента, 3 – третий день эксперимента, 7 – седьмой день эксперимента.

Рисунок 5 – Сорбция нефтепродуктов опилками

На рисунке 5 зависимая кривая отображает количество вбираемых сорбентом (древесными опилками) нефтепродуктов – отработанного масла. Сорбент накладывали на поверхность «модельного» образца в соотношении 35:500 (опилки: почва) на 7 календарных дней. Далее сорбент убирали.

Зная начальную концентрацию загрязнения нефтепродуктами (40 г), найдем методом пропорции количество поглощённых нефтепродуктов с поверхности «модельного» образца в граммах. За первый день сорбент извлек из модельного образца 10,03 %, что соответствует 4,012 г нефтепродуктов, за 3 дня эксперимента - 16,7 %, это 6,68 г, а по завершению эксперимента - 21,66 %. Таким образом за 7 дней эксперимента сорбент удалил с почвы 8,664 грамм нефтепродуктов. Кроме хорошей сорбционной способности сорбента, его можно применять при отрицательных температурах окружающей среды.

Опилки – биоразлагаемый материал, поэтому их можно применять в местах разлива углеводородов, где возможно обитание животных, так как опилки не навредят животному миру.

На этапе II в «модельный» образец вносили минеральные удобрения. На данном этапе, после внесения удобрений «модельный» образец накрыли полиэтиленовой пленкой (ПП). Паровой эффект ПП поможет быстрее перепреть опилкам и как следствие деструктировать углеводороды. В течении второго этапа поддерживалась постоянная температура 25 °С, водно-воздушный режим, производилось рыхление. Перечисленные операции ускоряют деструкцию углеводородов. ПП поддерживает температурный режим на загрязненной нефтепродуктами территории. ПП убиралась с загрязненного участка по достижении третьего месяца эксперимента. После снятия ПП, уход за почвой (полив и рыхление) продолжили.

На этапе 2 был подведен итог трехмесячным лабораторным исследованиям.

Нефтепродукты в почве увеличивают содержание тяжелых металлов. Поэтому в эксперименте было принято решение определить лабораторным путем и провести сравнительный анализ содержания тяжелых металлов Pb и Cu в «чистом» и «модельном» образцах (таблица 19).

Таблица 19 – Тяжелые металлы в образцах

Образец	Дата эксперимента	Определяемый компонент	Результат, мг/кг
«чистый»	29.09.2019г.	Pb	28,76
		Cu	50,0
«модельный»	19.11.2019г.	Pb	40,0
		Cu	110,56
	26.02.2020г.	Pb	38,77
		Cu	105,0

В таблице 19 показано, что содержание свинца увеличилось на 11,24 мг/кг («чистый» - «модельный» образцы) после загрязнения образца, по окончании эксперимента произошло снижение показателей в «модельном» образце на 1,23 мг. Медь в процессе эксперимента в «модельном» образце увеличилась на 2,21 раза (60,56 мг/кг). А по завершению эксперимента произошло снижение на 5,56 мг/кг. В качестве рекомендации, для снижения тяжелых металлов, присутствующих в почвах необходимо применять фиторемедиацию, используя растение бобовых культур.

По результатам количественных лабораторных исследований «модельного» образца, на содержание нефтепродуктов на рисунке 6 представлено наблюдение снижения нефтепродуктов от начала эксперимента и по завершению на 18,57 мг/кг, что составляет 46 %.



18.11.2019г. – приготовление «модельного» образца 24.11.2019г. – результаты сорбции нефтепродуктов опилками с поверхности «модельного» образца; 18.01.2020г. – результаты лабораторных количественных анализов на показатель нефтепродуктов гравиметрическим методом; 18.02.2020г. – завершающие результаты лабораторных количественных анализов на показатель нефтепродуктов гравиметрическим методом.

Рисунок 6 – Результаты снижения нефтепродуктов в «модельном» образце

Для того чтобы можно было в дальнейшем использовать предлагаемые в магистерской работе технологические решения в реальных условиях при небольших разливах нефтепродуктов (до 10 %), эксперимент с «модельным» образцом в лабораторных условиях был приближен к естественным условиям.

В качестве примера полное технологическое решение по восстановлению почв, загрязненных нефтепродуктами, предлагаемое в магистерской работе, отображает рисунок 7.

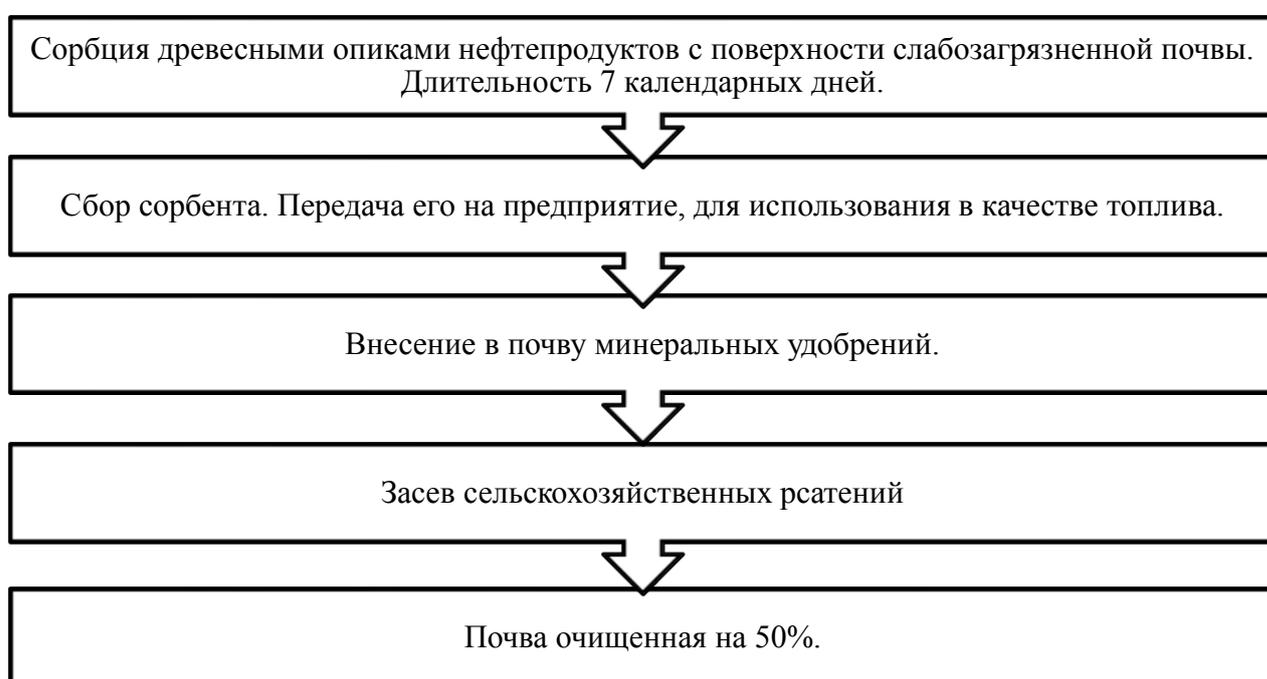


Рисунок 7 – Технологическое решение по очистке почвы, слабозагрязненной нефтепродуктами «сорбент – минеральные добавки»

На основании экспериментально полученных данных по биотестированию растениями была построена диаграмма, рисунок 8.

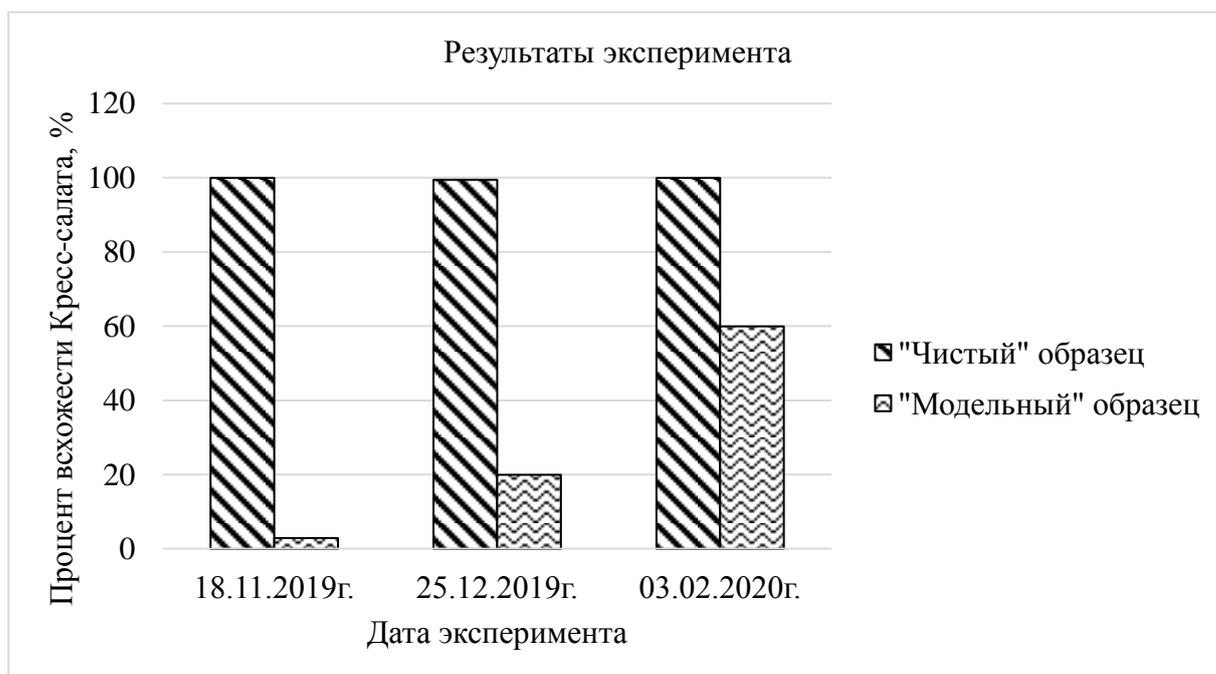


Рисунок 8 – Всход семян

В процессе эксперимента в «чистом» образце наблюдали всхожесть семян 100 %, во второй месяц (рисунок 8, дата 25.12.2019 г.) отмечалось снижение всхожести на 0,5 %, предположительно это произошло за счет изменения естественного светового освещения, зависящего от времени года. Растения у образца были крепкими и развивались без отклонений.

В «модельном» образце в первый месяц загрязнения появился только один проросток, что составило 3 % от общего числа семян (Рисунок 8, столбец 18.11.2019 г.), остальные семена не взошли по причине их гниения, а также из-за повышенного содержания тяжёлых металлов. По внешним признакам в растениях «модельного» образца прослеживалось замедленное развитие и появление проростка на 3 календарных дня позже, по сравнению с «чистым» образцом. Растение было слабым и после достижения высоты в 2 см – погибло. Это объясняется тем что, поступая в клетки и сосуды растений, нефтепродукты вызывали токсические эффекты. Они быстро повреждали, разрушали и вызвали отмирание живых, активно функционирующих тканей растений в вегетирующем состоянии.

Завершение эксперимента состоялось 03.02.2020 года. Посадка растений в образцы осуществлялась аналогично предыдущим месяцам. Результат указывает на то, что степень всхожести у «модельного» образца возросла до 60 %, это соответствует удовлетворительному результату. Растения были крепкими, но имели измененные внешние физиологические признаки, представленные на рисунке 9: наросты, наплывы, утолщения, нарушение нормальных пропорций во внешнем облике растений (появление гигантских форм), создающий уродливый внешний вид.



а) растение «чистый» образец, б) растение «модельный» образец

Рисунок 9 – Сравнение образцов

Таким образом, эксперимент по биотестированию почвы после нефтезагрязнения показал, что использование древесных опилок смешанных пород древесины и минеральных добавок, основным компонентом которых являются перепревшие древесные опилки позволяет снизить степень загрязненности слабозагрязненной нефтепродуктами почвы.

4.2 Эколого-экономическая эффективность от использования древесных опилок в процессе очистки нефтезагрязнения

Технико-экономическую эффективность рассчитывали по методике [78].

Древесные опилки укладывали на поверхность «модельного» образца, помещенного в емкость с размерами 17×11,5 см. Таким образом, в эксперименте 35 грамм сорбента накладывали на 57 см² почвы. Если учитывать, что на 1 см² приходится 0,614 грамм сорбента, количество сорбента необходимого для использования на территории в 1 м² – 6,14 килограмм.

Рассчитаем затраты на покупку древесных опилок для м², при стоимости 1 килограмм древесных опилок 25 рублей по формуле 20:

$$Z=m \cdot Ц, \quad (20)$$

где Z – затраты на сорбент для 1 м², руб./м²;

m – масса сорбента необходимого для использования на территории в 1 м²;

$Ц$ – примерная стоимость 1 кг древесных опилок.

Таким образом, примерные затраты для сорбции нефтепродуктов с 1 м² составят 122,80 руб.

В таблице 20 экономические затраты на предлагаемую технологию очистки почвы от нефтепродуктов для 1 м².

Таблица 20 – Экономические затраты на предлагаемую технологию очистки почвы от нефтепродуктов

Затраты	Вносимая доза, г	Цена за 1 кг, руб.	Рублей на 1 м ²
Ресурсы:			
Аммиачная селитра/м ²	25	90	2,25
Суперфосфат/м ²	30	130	3,90
Сернокислый калий/м ²	15	160	2,40
Зола/ м ²	70	95	6,65
Доломитовая мука/м ²	200	20	4
Опилки древесные/м ²	40	25	1
Транспорт на 1 км			40
Погрузочные/разгрузочные работы (на 1 час работ)			3000
Технологические затраты:			
Техника (1 час работы)	–	–	5000
Экологический контроль (инструментальный)	–	–	1000
Лабораторный контроль	–	–	750
Итого затраты, руб. ¹ :			6 310,20

Для проведения оценки эколого-экономического эффекта определим ущерб, причинённый почве загрязнением нефтепродуктов по формуле 21:

$$Y_H = N_{\text{лимит}} \cdot K_3 \cdot K_B \cdot K_9 \cdot K_T \cdot S, \quad (21)$$

где $N_{\text{лимит}}$ - нормативный лимит от загрязнения почв нефтепродуктами 34,6 тыс. руб./га;

¹ При использовании техники и выполнении погрузо / разгрузочных работ в течении 20 минут.

K_3 - коэффициент загрязнителя, равняется 2 для концентрации нефти более 5 %;

$K_в$ - коэффициент восстановления почв, равен 5,6 т.к. после разлива нефти почвенный покров восстанавливается в течение 8-10 лет;

$K_э$ - коэффициент экологического состояния лесов, прочей растительности и т.д. составляет 1,9 для Поволжского региона;

$K_г$ - коэффициент пересчета в зависимости от глубины загрязнения почвы, равный 0,5;

S - площадь загрязнения 0,001 Га.

Таким образом, ущерб от загрязнения 1 м² земель нефтепродуктами составит $Y_n = 358,14$ руб.

Ущерб в ходе реализации природоохранных мероприятий, который предупредили, найдем по формуле 22:

$$Y_n = Y_n - Y_i \quad (22)$$

где Y_i - остаточный ущерб после применения предлагаемой технологий.

Эколого-экономической эффективность технологий очистки земель от нефтепродуктов определяли по формуле 23:

$$\mathcal{E} = Y_n : (C + E_n K) \quad (23)$$

Результаты расчетов эколого-экономической оценки внедрения технологий по очистке 1 м² нефтезагрязненной почвы с содержанием нефтепродуктов 8 % в течение одного года представлены в таблице 21:

Таблица 21 – Результаты расчета остаточного ущерба после применения технологий по очистке нефтезагрязненной почвы в течение одного года

Остаточный ущерб, руб.	36,40
Ущерб предотвращенный, руб.	200,04
Эколого-экономическая эффективность	1,30

Из таблицы 21 следует, что применение древесных опилок в качестве сорбента является эффективной технологией и недорогой технологией по очистке нефтезагрязненной почвы.

Выводы к главе 4

Для очистка слабозагрязненной нефтепродуктами почвы на основании проведенных лабораторных экспериментов была разработана технология по очистке слабозагрязненной нефтепродуктами почвы «Сорбент – минеральные добавки», состоящую из двух этапов. Технологию рекомендуется применять при загрязнении нефтепродуктами почвы до 8 %.

Из-за низкой себестоимости отходов деревоперерабатывающих предприятий – древесных опилок, можно с наименьшими экономическими затратами использовать на различных предприятиях технологию «Сорбент – минеральные добавки». Стоимость 1 килограмма древесных опилок в 25 рублей, позволяет применить технологию «Сорбент – минеральные добавки» по небольшим затратам на 1 м² за 6 310,20 рублей в год. Таким образом, в местах разлива нефтепродуктов с содержанием до 8 % нефтепродуктов, можно сэкономить бюджет предприятий, применяя для сорбции и восстановления структуры почвы отходы деревоперерабатывающих предприятий.

Заключение

Основным антропогенным фактором, оказывающим стрессовое воздействие на живые организмы, является нефтяное загрязнение. Повсеместно в промышленности используют различные нефтесодержащие продукты, которые в процессе их пользования могут частично пролиться на почву. Почва под воздействием нефтепродуктов истощается, деградирует и является непригодной для сельскохозяйственной деятельности.

Для сбора нефтепродуктов с почв применяют различные виды сорбентов. В целях рационального использования сырья и отходов в магистерской работе рассмотрен сорбент – древесные опилки смешанных древесных пород для сбора нефтепродуктов с «модельного» образца. Древесные опилки – экологически безопасный отход для окружающей среды и животного мира применяя такой материал в местах обитания животных, он не нанесет им вреда. Экспериментальным путем установлено, что нефтеемкость таких древесных опилок составляет 4,10 г. Преимущества применения природных сорбентов в дешевой и вместе с тем эффективной технологией очистки почвы, воды и воздуха от антропогенных загрязнителей.

Экспериментальным методом доказана эффективность сорбента для очистки слабо загрязнённой нефтепродуктами почвы. Применение сорбента (древесных опилок смешанных пород древесины) позволяет произвести очистку верхнего слоя почвы на 21,66 % за 7 дней, что обуславливает эффективность сорбента.

Перепревший древесный опил является хорошим минеральным удобрением, который распространяет свое действие на почву в течении 10 лет. Применение 54 % перепревших древесных опилок в качестве основного минерального компонента позволяет частично вернуть почве первоначальные свойства, так как улучшает физико-химические свойства почв.

Лабораторным путем установлено снижение количественного содержания нефтепродуктов в «модельном» образце на 53,55 % при применении ступенчатой технологии очистки «сорбент-минеральные удобрения». В подтверждение этому проведено биотестирование, при котором всхожесть растения Кресс-салата к завершению эксперимента имело результат 60 % всхожести.

На основании проведенных лабораторных экспериментов была разработана технология по очистке слабозагрязненной нефтепродуктами почвы «Сорбент – минеральные добавки». Такую технологию рекомендуется применять при загрязнении нефтепродуктами почвы до 8 %. Технология включает в себя 2 этапа:

- сорбцию нефтепродуктов древесными опилками (смешанные породы древесины);
- удобрение почвы минеральными добавками, основным компонентом которых являются перепревшие древесные опилки.

Низкая себестоимость отходов деревоперерабатывающих предприятий - древесных опилок, позволяет применять технологию «Сорбент – минеральные добавки». Низкая стоимость 1 килограмма древесных опилок в 25 рублей, позволяет применить технологию «Сорбент – минеральные добавки» по небольшим затратам на 1 м² за 6 310,20 рублей в год. Таким образом, в местах разлива нефтепродуктов с содержанием до 8 % нефтепродуктов, можно сэкономить бюджет предприятий, применяя для сорбции и восстановления структуры почвы отходы деревоперерабатывающих предприятий.

Список используемой литературы

1. Алиев Р. Г., Павлова Е. А., Удовенко Н. К. Химия древесины и синтетических полимеров: учебно-методическое пособие: Часть 2: Строение и химия древесины и ее компонентов. СПбГТУРП. СПб. 2011. 37 с.
2. Андреева Т. А., Середина В. П. Изменение гумусного состояния почв под влиянием нефтяного загрязнения // Вестник Томского государственного университета. Приложение. Материалы III Всероссийской научной конференции «Современные проблемы почвоведения и оценки земель Сибири» 13-15 сентября г. Томск. 2000. № 15. С. 174 – 175.
3. Баженова О. К., Бурлин Ю. К. Соколов Б. А. Геология и геохимия нефти и газа. / М.: МГУ. 2012. 432 с.
4. Бабаев Э. Р., Мовсумзаде М. Э. Преобразование нефти в процессе её микробиологической деградации в почве / Башкирский химический журнал, 2009. Т.16. №3. С. 80-87.
5. Бакина Л. Г., Бардина Т. В., Маячкина Н. В. Методика фитотестирования техногеннозагрязненных почв и грунтов // Мат. Межд. конф. «Экологические проблемы северных регионов и пути их решения». Апатиты, 31 августа – 3 сентября 2004 г. Апатиты: Изд-во Кольского научного центра РАН, 2004. Ч. 1. С. 167–169.
6. Биологический контроль окружающей среды: биоиндикация и биотестирование: Учеб. пос. / Под ред. О. П. Мелеховой, Е. И. Егоровой. М.:Академия, 2007. 288 с.
7. Бобкович Б. Б., Девяткин В. В. Переработка отходов производства и потребления. М: Интермет Инжиниринг, 2004. 496 с.
8. Бойко Е. В. Химия нефти и топлив. Учебное пособие. – Ульяновск: Ульяновский гос. техн. ун-т, 2007. 60 с.
9. Бочарникова, Е. А. Влияние нефтяного загрязнения на свойства серо-бурых почв Апшерона и серых лесных почв Башкирии : автореферат

дис. кандидата биологических наук : 03.00.27 / МГУ им. М. В. Ломоносова. Москва, 1990. 23 с.

10. Булгаков Н. Г. Контроль природной среды как совокупность методов биоиндикации, экологической диагностики и нормирования // Проблемы окружающей среды и природных ресурсов: Обзорная информация. ВИНТИ. 2003. № 4. С. 33–70.

11. Буланова А. В., Грецкова И. В., Муратова О. В. Исследование сорбционных свойств сорбентов, применяемых для очистки почв от нефтяных загрязнений // Вестник СамГУ. Естественнонаучная серия. 2005. № 3 (37). С. 150-158.

12. Водяницкий, Ю. Н. Загрязнение почв тяжелыми металлами и металлоидами: Монография. Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова. - Москва: АПР. 2017. 191 с.

13. Васильев А. В., Заболотских В. В., Тупицына О. В., Штеренберг А.М. Экологический мониторинг токсического загрязнения почвы нефтепродуктами с использованием методов биотестирования. Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». 2012. № 4. С. 242-249.

14. Вальков В. Ф. Почвоведение: Учебник для вузов.-Москва: ИКЦ «МарТ», Ростов н/Д: Издательский центр «МарТ». 2004. 496 с.

15. Глянцева, Ю. С. Нефтезагрязнение почвогрунтов и донных отложений на территории Якутии (состав, распространение, трансформация) / Ю. С. Глянцева, И. Н. Зуева, О. Н. Чалая, С. Х. Лифшиц; [отв. ред. А. Ф. Сафронов]; Учреждение Российской академии наук Институт проблем нефти и газа Сибирского отделения РАН. - Якутск: Ахсаан, 2010. С. 9. 36.

16. Грецкова, И. В. Очистка и восстановление почв после загрязнения их нефтью и нефтепродуктами: дис. канд. хим. наук / Грецкова Ирина Викторовна. Самара, 2004. 135 с.

17. ГН 2.1.7.2041-06. Почва, очистка населенных мест, отходы производства и потребления, санитарная охрана почвы. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве.

Гигиенические нормативы. (взамен гигиенических нормативов «Перечень предельно допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно-допустимых количеств (ОДК) химических веществ в почве» № 6229-91 и ГН 2.1.7.020-94 (дополнение 1 к № 6229-91).

18. ГОСТ 17.4.1.02-83 Охрана природы. Почвы. Классификация химических веществ для контроля загрязнения [Электронный ресурс] <http://www.consultant.ru/cons/cgi/online.cgi?req=doc&base=OTN&n=1496#08713314070001872> (Дата обращения 15.02.2020 г.).

19. ГОСТ Р 51858-2002* Нефть. Общие технические условия. [Электронный ресурс] <http://www.consultant.ru/cons/cgi/online.cgi?base=OTN&dst=&n=15247&req=doc> (Дата обращения 15.02.2020 г.).

20. ГОСТ 20915-75. Сельскохозяйственная техника. Методы определения условий испытаний. [Электронный ресурс] <http://docs.cntd.ru/document/1200023892> (Дата обращения 15.02.2020 г.).

21. ГОСТ Р ИСО 11465- 2011. Качество почвы. Определение массовой доли сухого вещества и массового отношения влаги гравиметрическим методом. [Электронный ресурс] <http://docs.cntd.ru/document/1200092637> (Дата обращения 15.02.2020 г.).

22. ГОСТ 17.4.4.02-84 Отбор и подготовка проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа [Электронный ресурс] <http://docs.cntd.ru/document/1200005920> (Дата обращения 15.02.2020 г.).

23. ГОСТ 17.4.3.01-83 Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб [Электронный ресурс] <http://docs.cntd.ru/document/1200012800> (Дата обращения 15.02.2020 г.).

24. ГОСТ 1652.2-77 Сплавы медно-цинковые. Методы определения свинца (с Изменениями № 1, 2, 3) [Электронный ресурс] <http://docs.cntd.ru/document/1200009887> (Дата обращения 15.02.2020 г.).

25. ГОСТ 13938.1-78 Медь. Методы определения меди (с Изменениями № 1, 2, 3, 4) [Электронный ресурс] <http://docs.cntd.ru/document/1200010414> (Дата обращения 15.02.2020 г.).

26. ГОСТ 17479.1-2015 Масла моторные. Классификация и обозначение [Электронный ресурс] <http://docs.cntd.ru/document/1200128312> (Дата обращения 15.02.2020 г.).

27. ГОСТ 17.4.3.03-85 Охрана природы. Почвы. Общие требования к методам определения загрязняющих веществ [Электронный ресурс] <http://docs.cntd.ru/document/1200005921> (Дата обращения 15.02.2020 г.).

28. ГОСТ 27593-88 Межгосударственный стандарт. Почвы. Термины и определения [Электронный ресурс] <http://docs.cntd.ru/document/1200007341> (Дата обращения 15.02.2020 г.).

29. ГОСТ Р ИСО 22030-2009, Качество почвы. Биологические методы. Хроническая фитотоксичность в отношении высших растений [Электронный ресурс] <http://docs.cntd.ru/document/1200077669> (Дата обращения 15.02.2020 г.).

30. ГОСТ 12038-84 Межгосударственный стандарт. Семена сельскохозяйственных культур. Методы определения всхожести [Электронный ресурс] <http://docs.cntd.ru/document/1200077669> (Дата обращения 15.02.2020 г.).

31. Давыдова С. Л., Тагасов В. И. Нефть и нефтепродукты в окружающей среде: Учеб. пособие. М.: Изд-во РУДН, 2004. 163 с.

32. Денисова Т. Р., Шайхиев И. Г., Сиппель И. Я., Кузнецова Н. П., Мубаракшина А. Ю. Влияние кислотной обработки опилок липы на нефтеемкость // Вестник Казанского технологического университета. 2015. № 20. С. 275–277.

33. Документ Федерации ИТОРФ «Ликвидация морских разливов химических продуктов», 2011.

34. Доспехов Б. А. «Методика полевого опыта (с основами статистической обработки результатов исследований)». М.: Книга по Требованию, 2012. 352 с
35. Другов Ю. С., Родин А. А. Анализ загрязненной почвы и опасных отходов: Практическое руководство. – М.: Бином. Лаборатория знаний. 2007. 424 с.
36. Другов Ю. С., Родин А. А. Экологические анализы при разливах нефти и нефтепродуктов. Практическое руководство. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2009. 270 с.
37. Дубинин М. М. Природные минеральные сорбенты. М.: Наука, 1988. 224 с.
38. Ежелев З. С. Свойства и режимы рекультивированных после разливов нефти почв Усинского района Республики Коми: дис. на соискание учен. степени канд. биол. наук. – М.: МГУ им. М. В. Ломоносова, 2015. 142 с.
39. Еременко Н. А. Геология нефти и газа. М., 1968. 385 с.
40. Житин Ю. И., Захаров А. В. Изменение токсичности почвы, загрязненной нефтью: Аграрная наука. 2009. С. 11-12.
41. Звягинцев Д. Г., Гузев В. С., Левин С. В., Оборин А. А. Диагностические признаки различных уровней загрязнения почв нефтью: Почвоведение. 1989. № 1. С.72-78.
42. Иваненко Н. В. Экологическая токсикология. Учебное пособие. Владивосток: Изд-во ВГУЭС, 2006. 108 с.
43. ИСО 4260 «Нефтепродукты и углеводороды. Определение содержания серы. Метод сжигания по Викбольду»
44. Исмаилов, Н. И. Современное состояние методов рекультивации нефтезагрязненных земель / Н. И. Исмаилов, Ю. И. Пиковский // Восстановление нефтезагрязненных почвенных экосистем. - М.: Наука, 1988. С. 222-236. 32.

45. Ивасишин, П. Л. Рекультивация нефтезагрязненных земель и водоемов при помощи биоразлагающих сорбентов: Бурение и нефть. 2012. №6/7. С. 94.
46. Карасева Э. В., Гирич И. Е., Худокормов А. А., Алешина Н. Ю., Карасев С.Г. Биоремедиация черноземной почвы, загрязненной нефтью. Биотехнология. 2. 2009.
47. Каменщиков Ф. А., Богомольный Е. И. Нефтяные сорбенты. М.: Регулярная и хаотическая динамика, 2005. С. 265–267.
48. Колесников, С. И. Использование углеводородокисляющих бактерий при биоремедиации нефтезагрязненных почв и вод. Монография; Южный федеральный университет / Кирий О. А., Колесников С. И., Зинчук А. Н., Казеев К. Ш. - Ростов-на-Дону: Издательство Южного федерального университета. 2013. 140 с.
49. Коновалова Е. В. Влияние цеолитов и фитомелиоранта на агроэкологические показатели нефтезагрязненных почв в криоаридных условиях забайкалья: автореф. дис. канд. биол. наук: 06.01.03 /Коновалова Елена Викторовна. Улан-Удэ: 2009
50. Костин А. А. Популярная нефтехимия. Увлекательный мир химических процессов. М.: Ломоносовъ, 2013. 176 с.
51. Кирсанов Ю. Г., Шишов М. Г., Коняева А. П. Анализ нефти и нефтепродуктов: учеб.-метод. пособие; [науч. ред. О. А. Белоусова] ; М-во образования и науки Рос. Федерации, Урал. федер. ун-т. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2016. 88 с.]
52. Кузьмин Р. С. Компонентный состав отходов. Часть 1: Монография. Казань: Дом печати, 2007. 156 с.
53. Леффер Уильям Л. Переработка нефти, 2019. с.224.
54. Левин С. В. Эколого-микробиологическое нормирование содержания нефти в почве / С. В. Левин, Э. М. Халимов, В. С. Гузев // Токсикологический вестник. 1995. №1. с. 11-15.

55. Мажайский Ю. А. Нейтрализация загрязненных почв. Рязань, 2008. с.528.
56. Магеррамов А. М., Ахмедова Р. А., Ахмедова Н. Ф. Нефтехимия и нефтепереработка: Учебник для высших учебных заведений. Баку: Издательство «Баки Университети», 2009. 660 с.
57. Магеррамов А. М., Ахмедова Р. А., Ахмедова Н. Ф. Нефтехимия и нефтепереработка: Учебник для высших учебных заведений. Баку: Издательство «Баки Университети», 2009. 660 с.
58. Макушев Ю. П. Автомобильные эксплуатационные материалы: Учебное пособие. Омск: Изд-во СибАДИ, 2006. 58 с.
59. Мамонтов, В. Г. Химический анализ почв и использование аналитических данных. Лабораторный практикум: учебное пособие. Санкт-Петербург: Лань, 2019. 328 с.
60. Мухамедова, Н. С. Изучение влияния органоминеральных удобрений на очистку почв с разной степенью нефтезагрязнения в лабораторных условиях / Мухамедова Н. С. и др. // Современные проблемы науки и образования. 2014. №6. с. 36-44.
61. Мартынова Н. А. Химия почв: органическое вещество почв: учеб.-метод. пособие / Н. А. Мартынова. – Иркутск: Изд-во ИГУ, 2011. 255 с.
62. Маячкина Н. В., Чугунова М. В. Особенности биотестирования почв с целью их экотоксикологической оценки: Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. Биология, 2009. № 1. с. 84–93.
63. Мотузова Г. В., Безуглова О. С. Экологический мониторинг почв: учебник. М.: Академический Проект; Гаудеамус, 2007. 237 с.
64. Методические указания по оценке степени опасности загрязнения почвы химическими веществами. Министерство здравоохранения СССР. Главное санитарно-эпидемиологическое управление. Москва, 1987.
65. Методика определения токсичности воды и водных вытяжек из почв, осадков сточных вод, отходов по смертности и изменению плодовитости дафний. ФР.1.39.2001.00283. М.: Акварос, 2001. 47 с.

66. Никитин Е. Е. Нефтяное товароведение: учебное пособие: Федеральное агентство по образованию, Гос. образовательное учреждение высш. проф. образования «Санкт-Петербургский гос. инженерно-экономический ун-т» ИНЖЭКОН. - Санкт-Петербург: ИНЖЭКОН, 2008. с. 81.
67. Околелова А. А., Желтобрюхов В. Ф. Нефтепродукты в почвах и методы их анализа. Волгоград, ВолгГТУ, 2013. с.132.
68. Околелова А. А., Желтобрюхов В. Ф. Нефтепродукты в почвах и методы их анализа. Волгоград. ВолгГТУ. 2013. 132 с.
69. Орлов Д. С., Садовникова Л. К., Суханова Н. И. Химия почв. Москва. 2005. с. 558.
70. Патента от 10.04.2015г. №216.013.3996 «Субстрат для контейнерного выращивания растений».
71. Просянников Е. В. Воздействие различного загрязнения нефтью на химические и физико-химические свойства серых лесных почв в условиях юго-запада России. VI съезд общества почвоведов им. В.В. Докучаева. Петрозаводск: 2012. с. 286-287.
72. Патента от 27.01.1947г. SU 79104 A1 «Способ получения эффективного сорбента из древесных опилок».
73. Пашаян А. А., Нестеров А. В., Экология и промышленность России, 5, 32-35. 2008.
74. ПНД Ф 16.1:2.21-98. Определение нефтепродуктов в почве. – М.: Федерал. центр анализа и оценки техногенного воздействия, 2012. 44 с.
75. Пиковский, Ю. И., Исмаилов Н. М., Дорохова М. Ф. Основы нефтегазовой геоэкологии: Учебное пособие. Москва : НИЦ ИНФРА-М, 2015. 400 с.
76. Постановление Главного государственного санитарного врача РФ от 23.01.2006 №1 (ред. От 26.06.2017) «О введении в действие гигиенических нормативов ГН 2.1.7.2041 – 06» (вместе с «ГН 2.1.7.2041-06.2.1.7. Почва, очистка населенных мест, отходы производства и потребления, санитарная

охрана почвы. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве. Гигиенические нормативы», утв. Главным санитарным врачом РФ 19.01.2006) (зарегистрировано в Минюсте России 07.02.2006 №7470).

77. ПНД Ф 16.1.41-04 «Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах почв гравиметрическим методом».

78. Расчет ущерба, причиненного окружающей природной среде на объектах нефтяной промышленности: Метод. указания / Казан гос. технол. ун-т; Сост.: Андрияшина Т. В., Гасилов В. С., Осипова Л. Э., Чепегин И. В., Антонова С. А. Казань, 2005. 64 с.

79. РД 52.18.647-2003 Методические указания. Определение массовой доли нефтепродуктов в почвах. Методика выполнения измерений гравиметрическим методом.

80. Салангинас Л. А. Изменение свойств почв под воздействием нефтезагрязнения и разработка системы мер по их реабилитации :Дис. д- ра биол. наук : 06.01.03 : / Салангинас Людмила Алексеевна. Екатеринбург, 2003. 486 с.

81. Самофалова, И. А. Влияние минеральных удобрений на показатели устойчивости микробоценоза в почвах, загрязненных свинцом / Самофалова И. А., Мудрых Н. М., Каменщикова В. И., Лысова О. С. // Вестник ОГУ. 2011. №12. С. 346-348.

82. Спейт Джеймс Г. Анализ нефти: Справочник, 2010. 492 с.

83. Справочник. Технологии восстановления почв, загрязненных нефтью и нефтепродуктами. М.: РЭФИА НИА-Природа, 2001. 185 с.

84. Технология восстановления почв, загрязненных нефтью и нефтепродуктами. Справочник. М.: РЭФИА. НИА. Природа, 2003. 258 с.

85. Тимергазина, И. Ф. К проблеме биологического окисления нефти и нефтепродуктов углеводородокисляющими микроорганизмами / Тимергазина И. Ф., Переходова Л. С. // Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2012. №1. с. 4-22.

86. Фахрутдинов А. И. Микробиологическая и ферментативная активность почв и грунтов при рекультивации нефтезагрязненных территорий: диссер. канд. биол. наук.: 03.00.07 / Фахрутдинов Айвар Инталович - Санкт-Петербург, 2005. 125 с.

87. Федеральный закон от 10 января 2002 г. № 7-ФЗ «Об охране окружающей среды».

88. Халилова Д. И. Экономическая эффективность методов ликвидации нефтяных загрязнений почвы / Д. И. Халилова, Е. Н. Елизарьева // Форум молодых ученых. 2016. № 4 (4). с. 996–999.

89. Хомякова Д. В. Состав углеводородокисляющих микроорганизмов нефтезагрязненных почв Усинского района Республики Коми: диссер. канд. биол. наук.: 03.00.07 / Хомякова Дина Викторовна - М., 2003. - 113 с.

90. Цомбуева Б. В. Применение природных материалов в качестве сорбентов для очистки почв от нефтяного загрязнения // Современные проблемы науки и образования. 2014. № 6. С. 1800.

91. Шаркова С. Ю. Агрохимические свойства серых лесных почв при загрязнении их нефтью / С. Ю. Шаркова Е. В. Надежкина // Плодородие. 2008. №4.-с.45.

92. Цомбуева Б. В. Применение природных материалов в качестве сорбентов для очистки почв от нефтяного загрязнения [Электронный ресурс] // Современные проблемы науки и образования. 2014. № 6. Режим доступа: www.science-education.ru/120-15695 (дата обращения: 14.08.2018).

93. Чубинский А. Н., Варанкина Г. С. Утилизация древесных отходов. СПб.: СПб ГЛТУ, 2015 -28 с.

94. Чернова О. В., Бекецкая О. В. Допустимые и фоновые концентрации загрязняющих веществ в экологическом нормировании (тяжелые металлы и другие химические элементы). Почвоведение. 2011. №9. С. 1102 – 1113.

95. Яковлев А. С., Никулина Ю. Г. Экологическое нормирование допустимого остаточного содержания нефти в почвах земель разного хозяйственного значения. Почвоведение. 2013. № 2. С. 234-239.
96. Toren, S. Navon-Venezia, E. Z. Ron, E. Rosenberg. (2001). Emulsifying Activities of Purified Alasin Proteins from *Acinetobacter radioresistens* KA53. *Applied and Environmental Microbiology*. 67, 1102-1106.
97. Panicker G., Aislabie J., Saul D., Bej A.K. Cold tolerance of *Pseudomonas* sp. 30-3 isolated from oil-contaminated soil, Antarctica // *Polar Biol*, 2002, 25, P 5-11.
98. Jensen W.B. The Origin of the Soxhlet Extractor // *J. Chem. Educ.* – 2007. – V. 84, No 12. – P. 1913-1914.
99. Jones R., Sun W., Tang C.S., Robert F.M. Phytoremediation of petroleum hydrocarbons in tropical coastal soils. Microbial response to plant roots and contaminant // *Environ, Sci. Pollut, Res.*, 2004, v. 11, pp. 340–346.
100. Sahasrabudhe, S.R. Microbial degradation of chlorinated azomatic compounds // *Microbiol. Sci.* - 1987 - V.82. - P. 300-303.

Приложение А

Протокол испытаний отхода

Министерство лесного хозяйства, охраны окружающей среды и природопользования Самарской области
Государственное бюджетное учреждение Самарской области «Природоохранный центр»
443068, г. Самара, ул. Ново-Садовая, д. 106, корп.106, Тел./факс (846) 255-69-95

Лицензия федеральной службы по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды № Р/2012/2085/100/Л от 20.06.2012 г.

Свидетельство об аккредитации в сфере государственного надзора в сфере природопользования

№ РОСС RU.0001.410040 от 14.09.2012 г. Срок действия до 14.09.2017 г.

Аккредитация от «18» декабря 2014 г. Аттестат аккредитации RA.RU.517580



ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЙ № 727

от 22 июля 2015г.

Заказчик ООО «Газпром газораспределение Самара»
Юридический адрес 445350, Самарская обл., городской округ Жигулевск, г. Жигулевск, ул. Никитинская, д.1
68-15/Л от 06.04.2015г.

Договор
Наименование анализируемого объекта Отходы минеральных масел трансмиссионных
Наименование анализа Морфологический состав
Место отбора 445350, Самарская обл., городской округ Жигулевск, г. Жигулевск, ул. Никитинская, д.1

Количество проб 1 объединенная
Акт отбора № 746 от 20.07.2015г.
Отбор проб произведен в соответствии с ПНД Ф 16.3.55-08, ПНД Ф 12.1:2:2:2:2.3.2-03
Дата и время получения (отбора) проб 20.07.2015г. 10⁰⁰
Дата проведения анализа 20.07.2015г.-22.07.2015г.
Ответственный за проведение анализа ведущий инженер Герасимова Т.В.

РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗА

№ п/п	Анализируемый компонент	Содержание анализируемого компонента		НТД на метод испытания
		мг/кг	% (по массе) ± относительная погрешность	
1	Нефтепродукты	951500	95,15 ±33,30	ПНД Ф 16.1:2:2.2:2.3:3.64-10
2	Влага	43000	4,30 ±0,43	ПНД Ф 16.1:2:2.2:2.3:3.58-08
3	Механические примеси	5500	0,55 ±0,17	ПНД Ф 16.3.55-08
-	ИТОГО	1000000	100,00	-

Примечание: частичная перепечатка или копирование протокола без разрешения испытательной лаборатории запрещена

Директор _____ И.В. Бардинова
Начальник лаборатории _____ Г.Ф. Еранова
Исполнитель _____ Т.В. Герасимова

