

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)

18.03.02 Энерго – и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии
и биотехнологии

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Рациональное природопользование, рециклинг и утилизация отходов

(направленность (профиль) / специализация)

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)

на тему Разработка технологии биоремедиации почвы загрязненной отходами
нефтешамов

Студент

Р.К. Кулиев

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

к.п.н., доцент, М.В. Кравцова

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

Аннотация

Тема выпускной квалификационной работы: Разработка технологии биоремедиации почвы, загрязненной отходами нефтешламов.

Актуальность выбранной темы обусловлена наличием нефтезагрязненных земель и острой необходимостью возврата их в хозяйственный оборот после проведения рекультивации.

Цель работы – снижение негативного воздействия на окружающую среду в местах накопления отходов нефтешламов за счет ремедиации почв.

Задачи:

1. Провести анализ негативного воздействия накопления нефтешламов на почву.
2. Провести оценку воздействия на почву отходов нефтешламов в местах их накопления.
3. Предложить технологию ремедиации почвы в местах разливов отходов нефтешламов.

Выпускная квалификационная работа изложена на 75 листах, включает 20 таблиц, 17 рисунков, список из 35 используемых источников, в том числе 5 иностранных источников. Выпускная квалификационная работа состоит из введения, трех разделов, заключения, списка используемых. В первом разделе проведены анализ проблемы образования нефтесодержащих отходов и анализ экологического ущерба. Рассмотрены теоретические основы влияния нефтепродуктов на почву.

Во втором разделе приведены анализ способов очистки нефтезагрязненной почвы, описание особенности проведения технологии биоремедиации, и проведен лабораторный анализ влияния сорбента на очищение почвы.

В третьем разделе предложена технология биоремедиации и сорбент, сделан сравнительный анализ существующей и предлагаемой технологий.

В заключении приведены основные выводы о проделанной работе.

Abstract

The title of the graduation work is «The development of technology for bioremediation of soil contaminated by oil sludge waste».

The graduation work consists of an explanatory note on 75 pages, 20 tables, an introduction 17 figures, the list of 35 references including 5 foreign sources.

The aim of the work is to give some information about the methods of bioremediation technology by selecting the optimal bioremediation technology.

The object of the graduation work is oil-contaminated soil and treatment technologies.

The subject of the graduation work is the development of bioremediation technology for oil-contaminated soils.

The graduation work may be divided into several logically connected parts which are a theoretical part, an experimental part, a calculation part.

The first part of the project gives some information about problems of oil-containing waste formation and analysis of ecological damage to the soil. Much attention is paid to the impact of petroleum products on the soil.

The second part of the project is devoted to the research of the existing technology of bioremediation, calculation of its economic efficiency development and interpretation of the sorbent impact model on soil purification.

The results of the study showed that that the choice of mobile complex for oil-contaminated soil treatment is the optimal improvement in the technology of bioremediation of oil-contaminated soils.

Содержание

Введение.....	6
1 Литературный обзор.....	7
1.1 Процесс образования нефтесодержащих отходов и их воздействие на почву.....	7
1.2 Нормирование качества почвы.....	12
1.3 Процессы деструкции углеводородов в нефтезагрязненной почве.....	14
1.4 Самоочищение почвы от нефтепродуктов.....	14
1.5 Ответственность за рекультивацию земель.....	17
1.6 Экспериментальное исследование состава нефтешлама.....	18
1.7 Оценка ущерба почвенной среде при разливах из нефтешламовых амбаров.....	22
1.7.1 Факторы, определяющие величину ущерба.....	22
1.7.2 Оценка степени загрязнения земель.....	22
1.7.3 Масса нефти, для расчета платы при разливах из амбара.....	24
1.7.4 Оценка ущерба, подлежащего компенсации, окружающей природной среде от загрязнения земель.....	25
2 Разработка технологии ремедиации нефтезагрязненных земель.....	27
2.1 Способы очистки нефтезагрязненной почвы.....	27
2.1.1 Механические методы.....	28
2.1.2 Физико-химические методы.....	29
2.1.3 Биологические методы.....	30
2.2 Технологические особенности процесса биоремедиации.....	33
2.3 Существующая технология ремедиации нефтезагрязненных почв в АО «Самаранефтегаз».....	36
2.4 Лабораторные исследования деструкцию нефти.....	43
3 Предлагаемая модернизация технологии биоремедиации для АО «Самаранефтегаз».....	49
3.1 Предлагаемая технологическая схема биоремедиации.....	49

3.2 Предлагаемый сорбент для проведения ремедиации с использованием мобильного комплекса	50
3.3 Описание предлагаемого технологического процесса ремедиации	51
3.4 Расчет экономической эффективности существующей технологии ремедиации	61
3.5 Расчет экономической эффективности предлагаемой технологии ремедиации	65
3.6 Сравнительный анализ существующей и предлагаемой технологий ремедиации нефтезагрязненных почв.....	67
Заключение	70
Список использованных источников	72

Введение

В настоящее время в Самарской области существует несколько нефтедобывающих объектов, где расположены предприятия, осуществляющие деятельность, связанную с добычей нефти и газа, разработкой и обустройством нефтяных месторождений. Удельный вес Самарской области по России в запасах нефти составляет 1,5 % и добыче нефти 3,0 % соответственно. Деятельность данных предприятий приводит к загрязнению используемых территорий продуктами нефтедобычи, которые в дальнейшем должны быть очищены.

Актуальность выбранной темы обусловлена наличием нефтезагрязненных земель и острой необходимостью возврата их в хозяйственный оборот после проведения рекультивации.

Объектом исследования в настоящей работе является нефтезагрязненная почва и технологии ее очистки.

Цель работы – снижение негативного воздействия на окружающую среду в местах накопления отходов нефтешламов за счет ремедиации почв.

Задачи работы:

1. Провести анализ негативного воздействия накопления отходов нефтешламов в шламовых амбарах и разливов нефтешлама на почву.
2. Провести оценку воздействия на почву отходов нефтешламов в местах их накопления и разливов на территории предприятия АО «Самаранефтегаз».
3. Предложить технологию ремедиации почвы в местах разливов отходов нефтешламов.

1 Литературный обзор

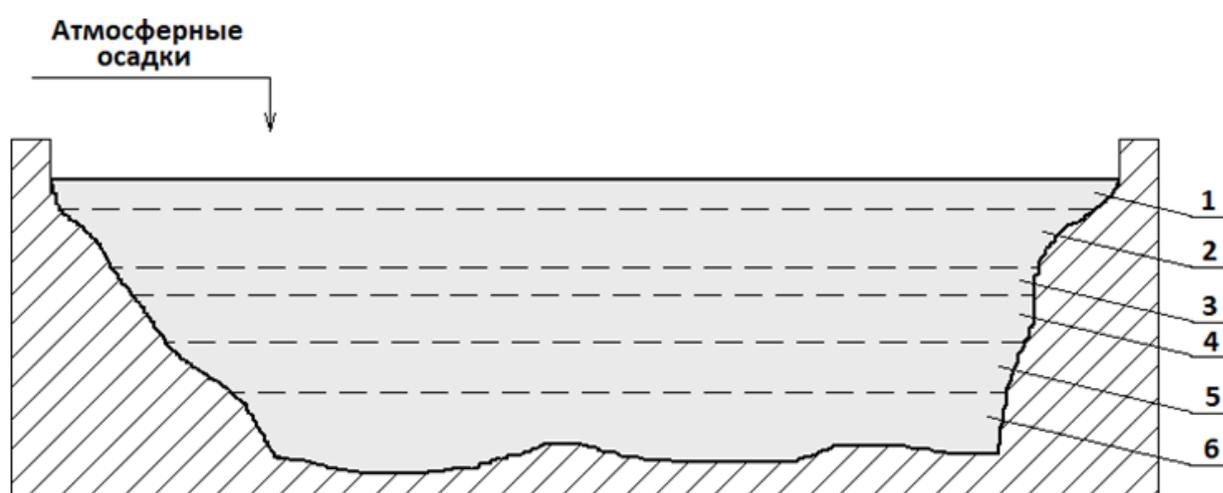
1.1 Процесс образования нефтесодержащих отходов и их воздействие на почву

«Нефтяные амбары сооружались для сброса в специально отведенные накопители или пруды минерализованных вод, нефтесодержащих отходов подготовки нефти, продуктов зачистки резервуаров, некондиционной нефти и других органосодержащих и минеральных отходов» [12]. В таблице 1 представлен перечень источников образования и загрязнений от отходов нефтецламов.

Таблица 1- Источники загрязнения нефтепродуктами

Источники загрязнений	Виды загрязнений	Состояние
Добыча и подготовка	Проливы	«Смесь грунта и нефтепродукта с содержанием воды до 20 % масс., механических примесей от 80 % масс.» [12].
Транспортировка	Морским транспортом	«Водонефтяная эмульсия с содержанием воды до 95 %, в случае загрязнения побережья - до 80 %, грунта до 30 %, нефтепродукта до 20 %» [12].
	Сухопутным транспортом	«Смесь грунта и нефтепродукта с содержанием воды до 20 % масс. Содержание механических примесей от 80 % масс. » [12].
	Трубопроводным транспортом	
	Разливы	
Переработка	Зачистка резервуаров	«Нефтепродукт с содержанием механических примесей до 5 %, эмульгированной воды до 10 %» [12].
	Очистные сооружения, пруды - отстойники и нефтешламокопители	«В зависимости от уровня пруда изменяется состав продуктов: поверхность — до 80 % нефтепродукта, до 20 % воды, до 5 % механических примесей, высокая концентрация флокулянта; середина — до 90 % воды, до 10 % механических примесей, до 10 % нефтепродукта; дно — илистое с содержанием нефтепродукта до 1 % » [12].
Использование и хранение	Разливы на автозаправках, нефтебазах	«Смесь грунта и нефтепродукта с содержанием воды до 20% масс., механических примесей от 80 % масс.» [12].

«В результате хранения нефтешламов в амбарах схема нефтешламового амбара представлена на рисунке 1 происходит загрязнение почвы и воздуха углеводородами, поверхностных и грунтовых вод – солеными растворами. Длительное хранения отходов в этих объектах представляет потенциальную экологическую опасность, потому что при разрушении обваловки, при переполнении амбаров талыми и ливневыми водами, при эрозионных процессах дна и стенок происходит загрязнение природной среды нефтешламами» [12].



1 – нефтемасляный слой; 2- водный слой; 3 – свежешламовый черный слой; 4 – эмульсионно-шламовый слой; 5 – суспензионно-шламовый слой; 6 – битумно-шламовый слой

Рисунок 1 - Схема нефтешламового амбара

«Органическая часть загрязнений нефтью чрезвычайно разнообразна по составу, состоит из углеводородов и их производных, преимущественно алканов и циклоалканов, непредельных и ароматических углеводородов, сернистых, кислородных и азотистых соединений, смол и асфальтенов- в большинстве гетеро- и полициклических соединений, во многом состав шлама определяется составом исходной нефти, однако может сильно изменяться вследствие естественных процессов окисления, биологической деструкции

вследствие обсеменения микроорганизмами, испарения легких фракций углеводов» [15].

В таблице 2 представлена характеристика воздействия на окружающую среду шламовых амбаров.

Таблица 2 – Воздействие шламовых амбаров на компоненты окружающей среды

Компоненты окружающей среды, на которые оказывается воздействие	Характеристика воздействия
Атмосферный воздух	- испарение легких фракций нефтепродуктов с поверхности шламового амбара;
Подземные (грунтовые) и поверхностные воды	- контакт шлама с атмосферными осадками, подтоплении территории буровой в период интенсивного снеготаяния; - при атмосферных осадках и снеготаяния происходит переход растворимых солей из шлама в водные растворы с миграцией этих веществ в водоносные горизонты;
Почвы	- подавление самоочищения почвы; - нарушение биологического равновесия; - изменение pH; - токсическое воздействие на экосистему; - сокращение количества гумуса, ухудшение плодородия; - изменение физико-химических свойств почвы - снижение содержания микроорганизмов;
Растительный покров	- угнетение корневой системы; - снижение количества микроорганизмов; - сокращение почвенных бактерий в несколько десятков раз; - накопление в растениях токсичных углеводов;
Животный мир	- нарушение биоты; - изменение условий жизни вплоть до исчезновения отдельных видов животных и растений; - вынужденная миграция животных; - угнетение и подавление нормальной органической жизни, изменение состава биоценозов, заморы рыбы и гибель нерестилищ»

«Под переработкой нефтезагрязненной почвы подразумевают выполнение результатов нормативных показателей содержания нефтепродукта в почве. В то время как под восстановлением нарушенных почв достижение в процессе очистки всего комплекса показателей, не нарушенных

природных почв: агрохимических, физико-химических, биологических и так далее.

Рассмотрим состав нефтешлама таблица 3. Углеводороды относят к неспецифическим компонентам почвенного гумуса, молекулярные нелетучие углеводороды входят в состав почвенных липидов органических соединений» [18].

Таблица 3 – Химический состав нефтешлама

Название компонента	Количество, масс %			
	Органические составляющие	Влага	Сера	Минеральная часть
Нефтешлам	72	10,2	1,8	16

«Углеводороды, образуемые в почве в результате природных процессов, не приводят к негативным воздействиям на почвенный биоценоз, в отличие от углеводородов, поступающих в окружающую среду в результате антропогенной деятельности, вносящей существенный вклад в нарушение биологических экосистем» [18].

В «состав нефти, добываемой человеком, входят множество видов смолисто-углеводородных систем, свойства которых существенным образом различаются, из-за этого нефть не обладает строго определенным химическим составом» [21].

При изучении процессов восстановления нефтезагрязненных земель главенствующими свойствами являются гидрофобность и токсичность нефти.

Для понимания процессов, происходящих под воздействием углеводородов, необходимо анализировать свойства почвы ненарушенных земель, сохранивших комплекс почвенных характеристик в равновесном состоянии. Перечень рассматриваемых отходов в таблице 4.

Таблица 4 – Перечень отходов рассматриваемых в работе

Наименование отхода	Код ФККО
Грунт, загрязненный нефтью или нефтепродуктами	9 31 100 00 00 0
Грунт, загрязненный нефтью или нефтепродуктами (содержание нефти или нефтепродуктов 15 % и более)	9 31 100 01 39 3
Грунт, загрязненный нефтью или нефтепродуктами (содержание нефти или нефтепродуктов менее 15 %)	9 31 100 03 39 4

«При попадании нефти в почву происходят геохимические компонентные изменения. Нефть, которая по своей природе обладает вязкостью» [19], при попадании на грунт, обволакивает частицы почвы, порождает анаэробные условия и мешает миграции питающих веществ и типичному распределению влаги к корням растений (рисунок 2).

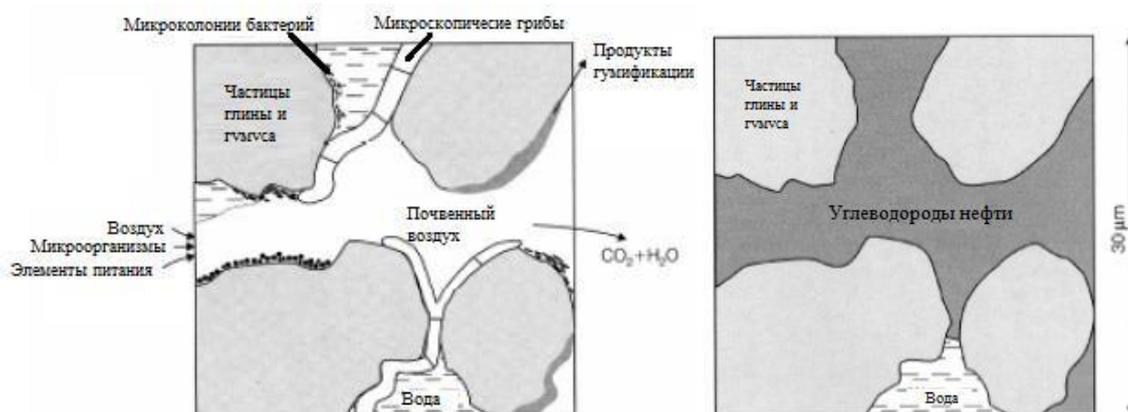


Рисунок 2 – Изменение структуры почвенных частиц при загрязнении нефтепродуктами

Изменение естественных свойств почвы, при попадании нефти, влечет вытеснение воздуха и приводит к помехам в поступления воды, питающих веществ, что является причиной ухудшения развития растений и дальнейшую их гибель.

1.2 Нормирование качества почвы

«Нефтепродукты, попадающие в структуру почвы, являются для нее ксенобиотиками. СанПиН 1.2.3685-21 «Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности безвредности для человека факторов среды обитания» предусматривает требования к почве в соответствии с ПДК нормируемых веществ, перечень представлен в таблице 5.

Наименьшее содержание нефтепродуктов в почвах, выше которых происходит снижение качества природной среды, называют верхним безопасным уровнем концентрации. Верхний безопасный уровень концентрации нефтепродуктов зависит от таких факторов как тип и свойства почвы и грунтов, климатические условия, состав нефтепродукта, тип растительности, тип землепользования» [5].

Таблица 5 – ПДК содержания веществ в почве

Наименование вещества	Величина ПДК (мг/кг)	Лимитирующий показатель вредности	Класс опасности
Бензапирен	0,02	Общесанитарный	2
Бензин	0,1	Воздушно-миграционный	1
Ванадий	0,3	Воздушно-миграционный	2
Ванадий + марганец	150,0	Общесанитарный	4
Марганец	1500	Общесанитарный	3
Метилбензол	0,3	Транслокационный	3
Ртуть	2,1	Транслокационный	1
Свинец + ртуть	20,0	Транслокационный	1
Кобальт	5,0	Общесанитарный	2
Медь	3,0	Общесанитарный	2
Никель	4,0	Общесанитарный	2
Свинец	6,0	Общесанитарный	2
Фтор	2,8	Транслокационный	1
Цинк	23,0	Транслокационный	1

«Гигиеническая оценка почв проводится на соответствие требованиям СанПиН 1.2.3685-21 с целью определения ее качества и степени безопасности для человека, а также разработки мероприятий, рекомендаций, по снижению химических загрязнений.

Правила рекультивации и консервации земель приведены в постановлении правительства Российской Федерации № 800 от 1 июля 2018 года «О проведении рекультивации и консервации земель».

СанПиН 1.2.3685-21 определяет основные показатели оценки санитарного состояния почв промышленных зон, имеющих источник загрязнения» [7].

Таблица 6 – Оценка степени химического загрязнения почвы

Категории загрязнения	Суммарный показатель загрязнения
Чистая	-
Допустимая	<16
Умеренно опасная	16-32
Опасная	32-128
Чрезвычайно опасная	>128

«Верхний безопасный уровень концентрации нефтепродукта в почвах принимают за ориентировочный уровень допустимой концентрации в почвах. 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 ориентировочный допустимый уровень как обще санитарного показателя может быть дана для верхнего гумусо-аккумулятивного горизонта почв, ориентировочно до глубины 20–30 см. » [5].

1.3 Процессы деструкции углеводов в нефтезагрязненной почве

В процессе самоочищения почв, а, следовательно, деструкции углеводов выделяют 3 этапа:

- «1-й этап длится от пару месяцев до полутра лет, на котором происходит физико-химическое разрушение нефти и начало микробиологических процессов. На данном этапе прежде всех разрушаются метановые углеводороды» [31].

- «2-й этап составляет 3-4 года, на данном этапе происходят преимущественно микробиологические превращения» [32].

- «к началу 3-го этапа в составе нефти остаются только наиболее высокомолекулярные соединения и полициклические структуры с 5-6 ядрами. Естественное разложение этих соединений в грунте длится многие годы» [33].

«Углеводороды обладают различной устойчивостью к микробной деструкции. По степени подверженности микробной деградации сырую нефть и продукты ее переработки могут быть расположены в следующем порядке: сырая нефть-керосин-горючие– масла– мазут» [34].

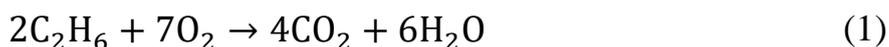
1.4 Самоочищение почвы от нефтепродуктов

«Каждая почва способна сама себя очистить. Однако в случае нефтезагрязненных земель естественный процесс очистки почвы может занять десятилетия. Даже при богатом микробном разнообразии, в большинстве случаев почва никогда не будет полностью очищена.

Исследователи считают, что существует три этапа само очистки почвы. Продолжительность процесса зависит от типа почвы и условий климатической среды» [35].

«Первая стадия. Период составляет от 1 до 1,5 лет. На этом этапе в нефтепродуктах в основном происходят физические и химические изменения. Углеводороды в нефти движутся по профилю почвы, углеводороды

изменяются под воздействием ультрафиолетового излучения Солнца, происходит испарение и выщелачивание, но на химическое окисление приходится около 50 % от общего количества. Из всего углеводородного состава наиболее деградировали низкомолекулярные фракции, практически полностью исчезающие к концу первого года.



Вторая стадия. Продолжительность процесса составляет от трех до четырех лет. На этом этапе происходит микробиологическая трансформация углеводородов. Наиболее активны грибы и бактерии, питающиеся ароматическими и метанонафтеновыми углеводородами. На этом этапе в среднем около 20% нефти деградирует в течение каждого вегетационного периода, и биохимические изменения происходят практически по всем группам углеводородов» [5].

«Н.В. Lukins и J.W. Foster установили, что некоторые микобактерии метаболизируют n-алканы через метилкетоны с промежуточным образованием перекиси и вторичного спирта [6]. Дальнейшее окисление кетонов изучено пока недостаточно. В опытах J.R. Vestal и J.J. Perry *Brevibacterium* sp. окисляла пропан через ацетон с дальнейшей атакой на терминальный метил и декарбоксилированием» [6]:



«Второй стадия характеризуется разрушением ароматических связей C=C. Условно говоря, эту стадию можно назвать стадией окисления, то есть превращения органических соединений микроорганизмами только в присутствии других органических соединений в окружающей среде.

Стадия три - это стадия происходит в то время, когда в остаточной нефти не обнаруживаются исходных и вторично образующихся парафиновых

углеводородов. К парафиновым углеводородам второго поколения относятся структуры гомологичного ряда метана, возникшие в результате разложения сложных нефтяных соединений.

На данной стадии в почве присутствуют в основном полициклические ароматические углеводороды, представляющие собой сложные компоненты нефти, которые трудно разлагаются микроорганизмами культуры *Pseudomonas* окисляют 1- и 2- метилнафталины» [32].

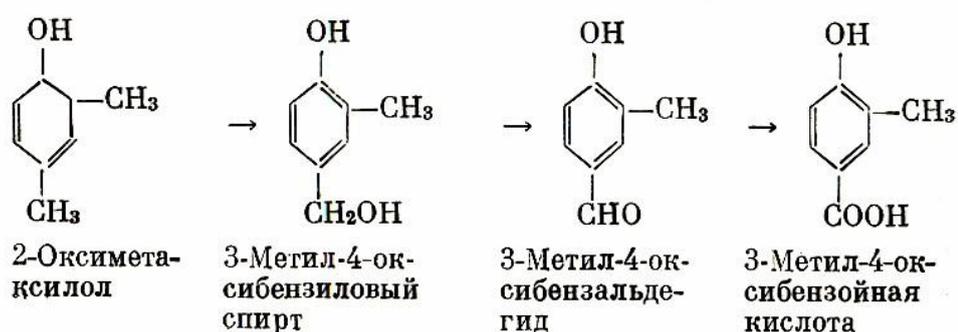


Рисунок 3 - Окисление 2-оксиметаксилола бактериями рода *Pseudomonas* [33]

«На данном этапе показатели численного состава микробов могут быть близки к нормальным, но по качественному составу большинство микробов являются углеводородными окислительными микробами.

«Перечисленная в таблице 7 классификация компонентов нефтей по их способности к биодegradации, несомненно, усложняет заключение однозначных результатов исследований различных классов нефти. Тем не менее, нефтяная микробиология располагает научными работами, по результатам которых можно проследить геохимические изменения в составе нефти при биодegradации» [7].

Таблица 7 - Классификация компонентов нефти по их способности к биодegradации

Группа	Отношение к воздействию микроорганизмов	Степень биодegradации, % к исходному содержанию	Компоненты нефти
I	Высокочувствительные	80-100	н-алканы; изо-алканы
II	Чувствительные	60-80	цикланы с 6, 1, 5 и двумя кольцами; S-ароматика; моноароматика
III	Умеренно чувствительные	45-60	Циклоалканы с 3 и 4 кольцами; триароматические УВ
IV	Устойчивые	30-45	Тетраароматические УВ; стераны; тритерпаны; нафтеноароматические УВ

«Из механизма окисления углеводородов микроорганизмами можно сделать вывод, что первичное окисление нефтепродуктов происходит за счет молекулярного кислорода. Дegradация алканов может осуществляться двумя способами: моно-окислением, при котором реакция окисления начинается с одной из концевых метильных групп, и дальнейшим окислением, при котором окисляются две метильные группы» [17].

1.5 Ответственность за рекультивацию земель

Ответственность за рекультивацию земель, которые подверглись загрязнению, лежит на компании-добытчике нефти. «Организации, на территории которых находятся источники загрязнения, должны организовать контроль и наблюдение за загрязненным объектом окружающей природной среды и его возможным влиянием на объекты жизнеобеспечения населения, а также осуществить необходимые мероприятия». (Постановление Правительства РФ от 15 апреля 2002 г. N 240).

«Работы по ликвидации загрязнения нефтью и нефтепродуктами объектов окружающей природной среды, произошедшего в результате хозяйственной деятельности прошлых лет, осуществляются в соответствии с

проектами рекультивации земель, восстановления объектов окружающей природной среды, имеющими положительное заключение государственной экологической и санитарно-эпидемиологической экспертизы в соответствии с законодательством Российской Федерации. Постановление Правительства РФ от 15 апреля 2002 г. N 240.

«В случае происхождения нефтяного загрязнения земель быстрое достижение истинной цели рекультивации – обеспечение биологической безопасности загрязненных земель и развивающейся на них биомассы в приемлемые для производителей сроки – возможно только при полном изъятии загрязненного грунта с места разлива и замене его чистым плодородным грунтом. В реальных производственных условиях фактической целью проведения рекультивационных работ является лишь снижение содержания в почве нефти и нефтепродуктов до условного предела, при котором возможно развитие, рост и размножение зеленых растений, и достижение близкого к первоначальному общепроективному покрытию растениями рекультивированной земли» [15].

Основные мероприятия и объекты НВОС, включенные в проект Федеральной целевой программы «Ликвидация накопленного экологического ущерба» на 2014-2025 годы. В направлении «Экологическая реабилитация территорий, подверженных негативному воздействию объектов накопленного экологического ущерба с нефтесодержащими загрязнениями».

1.6 Экспериментальное исследование состава нефтешлама

«Объектом темы исследования являются нефтесодержащие отходы, размещенные в шламовых амбарах в АО «Самаранефтегаз». Определяли компонентный состав донного нефтешлама.

Определение влажности.

Навеску массой 100,41 г поместили в заранее высушенный и пронумерованный бюкс» [21]. Образец нефтешлама выпаривали в водяной

бане. Высушили в сушильном шкафу при 105 °С 5 часов далее охлаждали в эксикаторе и взвешивали.

Влажность определяем по формуле 1 [20]:

$$W = \frac{(m_1 - m_2)}{m_1} \cdot 100 \% \quad (1)$$

где m_1 – масса влажной пробы;

m_2 – масса пробы, высушенной при 105 °С.

$$W = \frac{100,41 - 86,72}{100,41} \cdot 100\% = 14 \%$$

«Определение механических примесей. Процентное содержание механических примесей определяли по ГОСТ6370 – 83» [21].

«Сущность метода заключается в фильтровании испытуемых продуктов с предварительным растворением медленно фильтрующихся продуктов в бензине или толуоле, промывании осадка на фильтре растворителем с последующим высушиванием и взвешиванием.

Нефтешлам массой 50,41 г, перемешали в емкости, заполненной на 60%, нагрели до 40-50 °С, пробу пропускали через бумажный фильтр, промывая подогретым растворителем (толуолом), в объеме 250 мл. Фильтр высушивали в сушильном шкафу. Стаканчик с фильтром охлаждали в эксикаторе.

Высушивания фильтра проводили 30 минут. Содержание механических примесей вычислили по формуле 2:

$$X = \frac{m_1 - m_2}{m_3} \cdot 100 \% \quad (2)$$

где m_1 – масса стаканчика для взвешивания с бумажным фильтром и механическими примесями, г ;

m_2 – масса стаканчика для взвешивания с чистым подготовленным бумажным фильтром, г;

m_3 – масса пробы, г.» [21].

$$X = \frac{73,29 - 50,23}{50,41} \cdot 100\% = 46 \%$$

«Определение массовой доли нефтепродуктов. «Данное определение основано на их экстрагировании из образца воздушно-сухой пробы с помощью хлороформа. Методом колоночной хроматографии отделяли от полярных соединений после замены растворителя на гексан и количественном определении гравиметрическим методом.

Параллельно взяли две навески массой 5,05 г и 5 г и поместили их в колбы объемом 150 см³, залили хлороформом. Три раза провели экстрагирование путем добавления 10 см³ хлороформа до получения экстракта без цвета. Время проведения каждой экстракции 5-10 минут. Остаток в колбе промыли 5 см³ хлороформа, а хлороформный экстракт выпаривали. Отгонку прекратили, когда в колбе осталось 10-15 см³ жидкости. Колбу дважды промыли хлороформом по 5-10 см³. Получившиеся две порции слили в тот же стаканчик, поместив его в вытяжной шкаф для испарения. Осадок, оставшийся после испарения, растворили гексаном, взятым в объеме равным 5-10 см³. Для избавления от полярных соединений, полученный раствор пропустили через хроматографическую колонку. Следили, чтобы слой раствора над оксидом алюминия был равным 1-2 см, после этого колонку промывали тремя порциями гексана по 2 см³, предварительно ополоснув им стаканчик. Прошедший раствор собрали в стаканчик. Гексан испарили при комнатной температуре. После испарения стаканчик взвесили.

Содержание нефтепродуктов (X) вычислили по формуле 3» [22]:

$$X = \frac{A}{B} \cdot 100 \% \quad (3)$$

где A – найденное количество нефтепродуктов, мг;

B – навеска образца, взятая для анализа, г.

$$X = \frac{2,03}{5,00} \cdot 100 \% = 40,63$$

Анализ компонентного состава представлен на рисунке 4.



Рисунок 4 – Состав нефтешлама

Данная диаграмма показывает общий компонентный состав нефтешлама. В ходе исследования было определено, что содержание нефтепродуктов составляет 46 %, механических примесей 40 % и воды 14 %.

1.7 Оценка ущерба почвенной среде при разливах из нефтешламовых амбаров

1.7.1 Факторы, определяющие величину ущерба

Факторы, которые определяют величину ущерба, наносимого окружающей среде на нефтешламовых амбарах при разливах: количество вылившейся из амбара нефти и распределение ее по компонентам окружающей среды и площадь, и степень загрязнения земель.

Исходные данные по предприятию АО «Самаранефтегаз»:

- Площадь нефтезагрязненного грунта, м ²	25 000
-Средняя глубина пропитки грунта нефтью, м	0,06
-Плотность нефти, т/м ³	0,850
-Содержание нефтепродуктов, %	46
- Содержание механических примесей, %	40

1.7.2 Оценка степени загрязнения земель

«Объем насыщенного нефтью грунта вычисляется по формуле:

$$V_{гр} = F_{гр} \cdot h_{ср} \quad (4)$$

где $F_{гр}$ - площадь грунта, насыщенного нефтью.

$h_{ср}$ - средняя глубина пропитки грунта на всей площади нефтенасыщенного грунта» [15].

$$V_{гр} = 25000 \cdot 0,06 = 1500 \text{ м}^3$$

Объем, впитавшейся нефти рассчитывается по формуле 5:

$$V_{\text{вп}} = K_{\text{н}} \cdot V \quad (5)$$

где $K_{\text{н}}$ - нефтеемкость грунта, принимаемая по таблице 8.

$V_{\text{гр}}$ - рассчитанный объем грунта насыщенного нефтью.

$$V_{\text{вп}} = 0,12 \cdot 1500 = 180 \text{ м}^3$$

Значение нефтеемкости грунта $K_{\text{н}}$ в зависимости от его влажности принимается по таблице 8 [16].

Таблица 8 - Значение нефтеемкости

Грунт	Влажность, %				
	0	20	40	60	80
Песчаный (частиц 0,05...2 мм)	0,30	0,24	0,18	0,12	0,06

«Количество нефти, которая впиталась в грунт, определяется по соотношениям:

$$M_{\text{вп}} = V_{\text{в}} \cdot \rho \quad (6)$$

где $M_{\text{вп}}$ – масса нефти, впитавшейся в грунт, т;

$V_{\text{вп}}$ – объем нефти, впитавшийся в грунт;

ρ – плотность нефти» [15].

$$M_{\text{вп}} = V_{\text{в}} \cdot \rho = 180 \cdot 0,850 = 153 \text{ т}$$

Определим «массу углеводородов, испарившихся с поверхности земли, покрытой разлитой нефтью.

$$M_{\text{и.п.}} = q_{\text{и.п.}} \cdot F_{\text{гр}} \cdot 10^{-6} \quad (7)$$

где $q_{\text{и.п.}} = 1748,7 \text{ г/м}^3$ – удельное количество летучих углеводородов, испарившихся с единицы поверхности нефти, загрязняющей почву;

$F_{гр}$ - площадь грунта, насыщенного нефтью» [15].

Рассчитаем:

$$M_{и.п.} = q_{и.п.} \cdot F_{гр} \cdot 10^{-6} = 1748,7 \cdot 25000 \cdot 10^{-6} = 43,72 \text{ т}$$

«Средняя температура поверхности испарения определяется по формуле.

$$t_{п.и.} = 0,5(t_{п.и.} + t_{воз}) \quad (8)$$

где $t_{п.и.}$ – Температура верхнего слоя почвы, °С;

$t_{воз}$ – температура воздуха, °С» [15].

Вычислим:

$$t_{п.и.} = 0,5 \cdot (12 + 15) = 13,5 \text{ °С}$$

«Масса нефти испарившейся с поверхности амбара:

$$M_{и.амб.} = q_{и.а.} \cdot F_{амб.} \cdot 10^{-6} \quad (9)$$

где $q_{и.а.} = 4620 \text{ г/м}^2$ – удельное количество летучих углеводородов с единицы поверхности амбара;

$F_{амб.} = 2500 \text{ м}^2$ – площадь поверхности амбара» [15].

$$M_{и.амб.} = q_{и.а.} \cdot F_{амб.} \cdot 10^{-6} = 4620 \cdot 2500 \cdot 10^{-6} = 11,55 \text{ т}$$

Масса нефти, испарившаяся с поверхности амбара, составила 11,55 т

1.7.3 Масса нефти, для расчета платы при разливах из амбара

Введем формулу для расчета:

$$M_{\text{и}} = M_{\text{вп}} + M_{\text{и.п.}} + M_{\text{и.амб}} \quad (10)$$

где $M_{\text{и.п.}} = 7,97$ т – «масса летучих низкомолекулярных углеводородов, испарившихся с поверхности почвы, покрытой разлитой нефтью» [15];

$M_{\text{и.амб.}} = 43,72$ т – «масса летучих низкомолекулярных углеводородов, испарившихся с поверхности амбара» [15].

Вычислим:

$$M_{\text{и}} = 7,97 + 43,72 = 51,69 \text{ т}$$

С помощью расчётов определили, что общая масса углеводородов, попавших в атмосферу, составила 51,69 тонн. Также был нанесен вред почве в размере 153 тонны. Общая масса загрязняющих веществ составила 204,69 тонн.

1.7.4 Оценка ущерба, подлежащего компенсации, окружающей природной среде от загрязнения земель

«В соответствии с нормативным документом «Порядок определения размеров ущерба от загрязнения земель химическими веществами» [17] ущерб $У_з$ от загрязнения земель нефтью определяется по формуле:

$$У_{\text{почв}} = \text{СХЗ} \cdot S \cdot K_{\text{г}} \cdot K_{\text{исх}} \cdot T_{\text{х}} \quad (9)$$

где $\text{СХЗ} = 3,0$ – степень химического загрязнения почв нефтепродуктами;

$S = 25\,000 \text{ м}^2$ – площадь загрязненного участка, м²;

$K_{\text{г}} = 1,0$ – показатель в зависимости от глубины загрязнения нефтепродуктами или порчи почв;

$K_{\text{исх}} = 2,0$ – показатель в зависимости от категории земель и целевого назначения, на которой расположен загрязненный участок;

$T_x = 600$ – «такса для исчисления размера ущерба (вреда), причиненного почвам как объекту окружающей среды, при химическом загрязнении почв, руб/м²» [18].

$$Y_{\text{почв}} = 3,0 \cdot 25000 \cdot 1,0 \cdot 2,0 \cdot 600 = 90000000 \text{ руб}$$

Подлежащий компенсации ущерб почве составил 90000000 рублей.

Выводы по главе. В ходе работы был проведен анализ источников и объемов образования нефтешламов, способов их размещения в шламовых амбарах и их возможного негативного воздействия на окружающую среду. Анализ показал, что нефтешламы являются одним из источников загрязнения окружающей среды, что обосновывает необходимость их переработки.

При анализе влияния шламовых амбаров на компоненты окружающей среды, такие как, атмосферный воздух, почвы, поверхностные воды растительный и животный мир был сделан вывод о необходимости уменьшения негативного воздействия нефтепродуктов с помощью ремедиации.

Проведено лабораторное исследование нефтяного шлама на количественное определение содержания компонентов, которое показывает довольно высокое содержание нефти, порядка 46 %, от общего объема нефтешлама. Проведенный анализ выявил объемы загрязненного грунта в количестве 1500 м³, объемы нефти в количестве 180 м³, массы впитавшейся и испарившейся нефти, 153 тонны и 51,69 тонн соответственно. Оцененный экологический ущерб составил 90000000 рублей, что подтверждает обоснованность проведение биоремедиации для очищения нефтезагрязненных земель.

2 Разработка технологии ремедиации нефтезагрязненных земель

2.1 Способы очистки нефтезагрязненной почвы

«В настоящее время используют разные методы для понижения и недопущения загрязнения почвы нефтью. Выбор того или иного метода зависит от таких факторов, как степень загрязнения, состав нефти, продолжительность загрязнения почвы, ландшафт и климатические условия. Как правило, используется системный подход для решения этих проблем. Для очистки загрязненных почв важно сделать максимальную мобилизацию внутренних ресурсов экосистемы в максимально возможной степени и восстановить первоначальное состояние ее функций» [24]. Самовосстановление и рекультивация включают неразделимые биогеохимические процессы.

В настоящее время для удаления нефти применяются различные методы, основные представлены на рисунке 5.

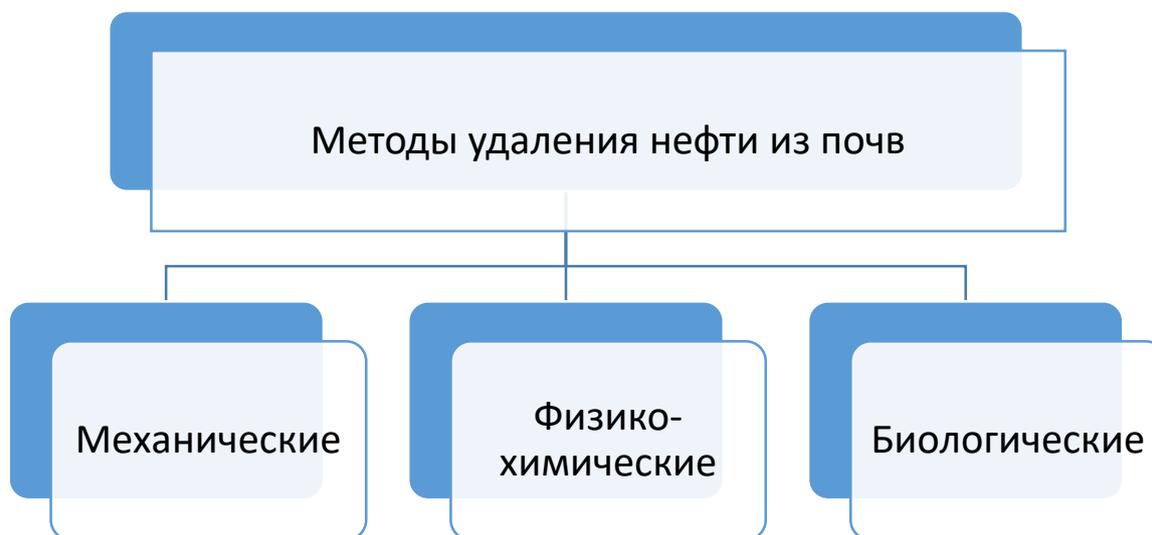


Рисунок 5- Методы удаления нефти из почв

Далее проведем подробный анализ каждого способа очистки нефтезагрязненной почвы.

2.1.1 Механические методы

«Процесс механической очистки включает в себя перемешивание и физическое разделение. Благодаря высочайшему вниманию к «охране окружающей среды и дефицит энергоемкого сырья, наиболее перспективными направлениями являются. Наиболее перспективным направлением переработки и утилизации нефтешламов является извлечение из них нефти, воды и твердых остатков» [12]. Нефть, твердые остатки и вода извлекаются и используются в системе повышения пласта.

Твердые остатки извлекаются и используются в системе поддержания пластового давления, или в качестве сырья для химической промышленности и дорожного строительства.

В настоящее время наблюдается тенденция к отдельной переработке

Таблица 9 – Механический метод

Способ механической ликвидации	Особенность применения
Обвалка загрязнения, откачка нефти в ёмкости	«Первичные мероприятия при больших разливах с данной техники и резервуаров (проблема очистки почвы при проникновении нефти в грунт не решается)» [9]
Замена почвы	«Вывоз почвы на территории промышленных отходов для естественного разложения нефти и нефтепродуктов» [9]
Механическое разделение	«Процесс механического разделения уменьшает объем загрязнения за счет селективно удаленной порции, содержащей загрязняющие вещества. Используют технические приемы, имеющие гравитационное или циклонное разделение»[9].

Эмульгированный нефтешлам сначала деэмульгируется. Процесс восстановления полезности усложняется, если нефтяной шлам содержит плотные, нелетучие асфальтены. В случае обычных технологий переработки механическим методом углеводороды не полностью удаляются и присутствует значительное количество эмульгированной нефти.

Достоинствами механического метода очистки нефтезагрязненных земель является универсальность и простота эксплуатации.

Недостатками является то, что они «малоэффективны и не обеспечивают нужной степени очистки почв от нефтезагрязнений, их использование применяется только для свежих загрязнений. Утилизация нефти проходит в поверхностном слое почвы, при этом в местах прокалывания уничтожаются биоценозы» [4].

2.1.2 Физико-химические методы

«К физико-химическим методам очистки почвы относятся следующие:

- обработка с помощью различных видов оборудования с использованием нагретых водных растворов в присутствии поверхностно-активных веществ и других химических реактивов.

- экстракция нефтезагрязнений из почвы с использованием различных растворителей, включая вакуумную экстракцию. К их числу можно отнести кальцинацию нефтезагрязненных почв - обработка почв негашеной известью. Известь составляет от 0,5 до 5 % от массы продукта разлитой нефти. В результате этого процесса образуется твердый продукт, который прочно удерживает нефтепродукт в виде комплексного соединения» [4].

Сжигание - это самый быстрый и дешевый способ ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов, но экологически небезопасный.

Промывка - это «метод выщелачивания нефтепродуктов на месте, с помощью дренажной системы. Он также может сочетаться с микробиологическими методами. Среди множества физико-химических методов электрохимические методы играют важную роль в обработке почв.

Его принцип основан в использовании поля постоянного электрического тока и предполагает применение соответствующих устройств, для очистки почвы от нефтяных продуктов» [15].

«В ситуации нефтяного разлива легковоспламеняющихся продуктов в жилых кварталах, цехах, на автомагистралях, где взрыв и его последствия могут оказаться опаснее загрязнения почвы, разлив изолируется противопожарными пенами сверху или засыпается сорбентами.

Применяемые физико-химические способов восстановления почв, иногда сами наносят больший экологический вред природе, чем нефтяное загрязнение. При таких методах очистки почв может происходить необратимое уничтожение плодородного слоя сельскохозяйственных угодий, загрязнение дополнительных поверхностей почв при вывозе и складировании нефтезагрязнённого слоя» [15].

2.1.3 Биологические методы

«Очистка почвы биологическими методами является прямым путем активизации почвенной микрофлоры, применение микробных препаратов-микроорганизмов, разлагающие нефть, а также фиторемедиации для уменьшения загрязнения почвы, стимулированием естественного почвенного сообщества нефтеокисляющих микроорганизмов в результате их тесного взаимодействия с устойчивыми к нефти растениями. Фиторемедиация имеет относительно низкую стоимость по сравнению с другими методами и может агрессивно восстанавливать большие площади с незначительным негативным воздействием на окружающую среду. Время, необходимое для восстановления земли, ограничено тремя-четырьмя разами» [12].

«Биопрепараты стимулируют местные почвы и почвенный биоценоз, создавая комфортные условия для трансформации нефтяных углеводородов в менее окисленное состояние. Образуются гуминовые органические соединения, которые оказывают положительное влияние на плодородие почвы» [15].

«Разложение нефти в земле происходит не только за счет прямого действия живых микроорганизмов в биопрепарате, но и за счет влияния

микроорганизмов на микробиоту почвы, включая бор, который повышает их способность утилизировать нефть» [12].

В настоящее время существует три основных направления биологической обработки почв (таблица 10).

Таблица 10 - Биологические методы

Способ биологической ликвидации	Особенность применения
Биоремедиация	«Применение нефтеразрушающих микроорганизмов. Происходит заплата культуры в почву, а также подкормки растворами, ограничение по глубине обработки, температуре почвы (выше 15°C), процесс занимает 2-3 сезона. Биопрепараты могут применяться в виде: водных суспензий микроорганизмов; обезвоженной микробной биомассы; иммобилизованных на твердом носителе клеток микроорганизмов»[10].
Фитоэкстракция	«Технология очистки засоренных нежелательными веществами почв методом фитоэкстракции — это выращивание определенных видов растений на загрязненных участках грунта» [10].
Фиторемедиация	«Целенаправленное усиление активности особой микрофлоры почвы, которая занимается разложением нефти. Также, допустимо добавление некоторых микробных культур в почву»[10].

«Биологическая обработка твердой фазы обеспечивает оптимальные условия для развития местной почвенной микрофлоры, биологическая обработка в реакторах предполагает обработку почвы в виде суспензии в биореакторе со следующими эффектами агитации. Контакт между микроорганизмами и водорастворимыми загрязнениями удаляет загрязнения и создает необходимые условия для роста микроорганизмов деградации и биоремедиации на основе их внесения в почву микроорганизмы - деградаторы загрязняющих веществ» [14].

Анализ достоинств каждого метода очистки нефтезагрязненных почв представлен в таблице 11.

Таблица 11 – Достоинства и недостатки методов очистки нефтезагрязненных почв

Характеристика / метод	Механический	Физико-химический	Биологический
Достоинства	Универсальность и простота эксплуатации	Возможность интенсификации процессов	Использование природных углеводород утилизирующих бактерий; Экологическая чистота и безопасность; минимальное нарушение физического и химического состава очищаемых объектов; дешевый и не трудоемкий; эффективность высока при низких концентрациях нефтепродуктов
Недостатки	Мало эффективность и не пригодность для нужной степени очистки почв, их использование применяется только для свежих загрязнений	Высокая стоимость реагентов; - неприменим для трудно расслаиваемых высоковязких нефтешламов	Необходима заправка культуры на нужную глубину в почву; Сложность поддержания популяции микробов и сохранения их активности

Проанализировав таблицу 11 можно сделать вывод, что в настоящее время с учетом всех характеристик, самым оптимальным с экологической точки зрения является биологический метод очистки нефтезагрязненных почв.

«Как правило, используется системный подход для решения этих проблем. Для очистки загрязненных почв важно сделать максимальную мобилизацию внутренних ресурсов экосистемы» [19] в максимально возможной степени и восстановить первоначальное состояние ее функции. Самовосстановление и рекультивация включают неразделимые биогеохимические процессы.

2.2 Технологические особенности процесса биоремедиации

Методы, «используемые для биорекультивации почвы, можно разделить на методы *in situ* и *ex-situ*. Методы *Ex-situ* подразделяются на методы *on-site* и *off-site*» рисунок 6 [8].

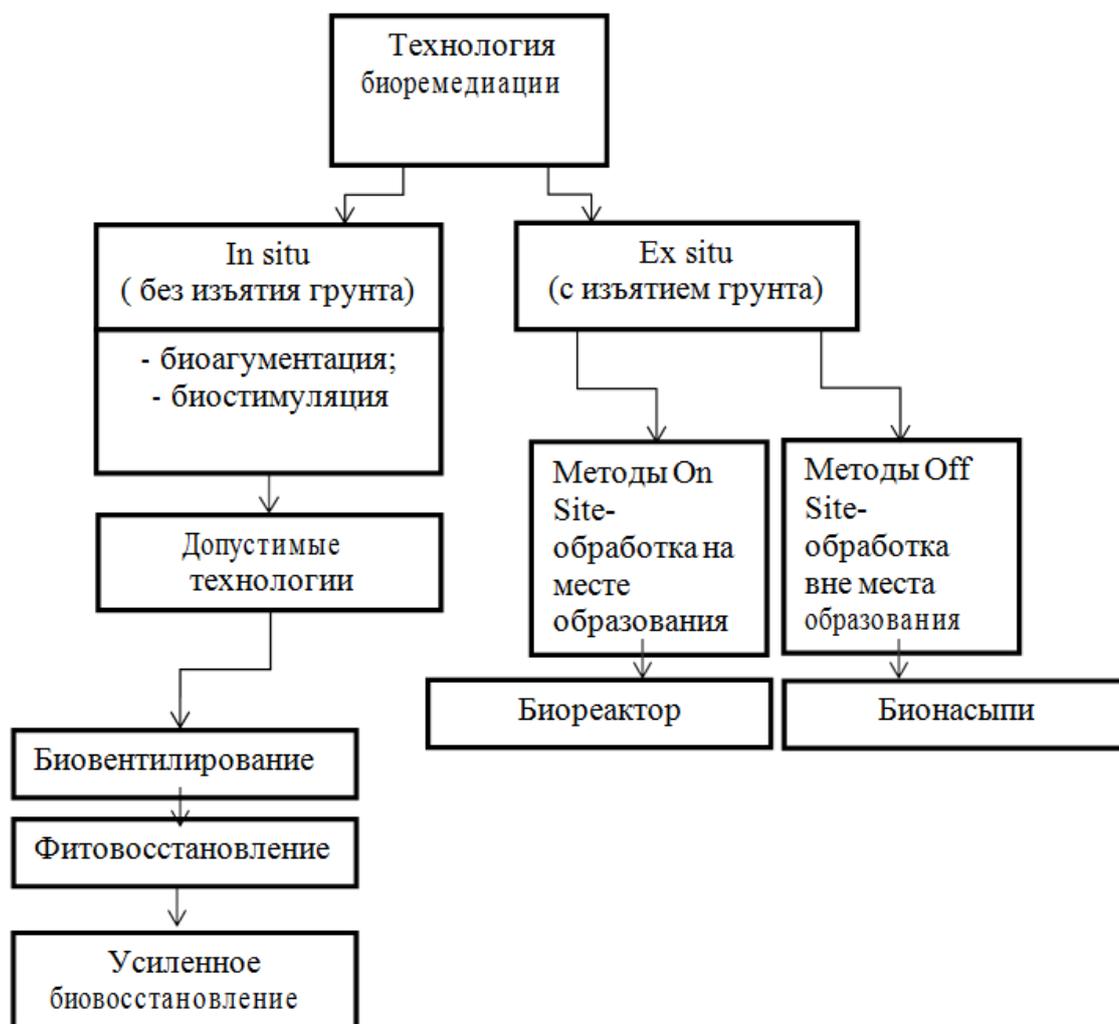


Рисунок 6 - Классификация методов биоремедиации нефтезагрязненных почв

Технология обработки *in situ* заключается в обработке загрязненного участка на месте (без выемки загрязненного грунта экскаваторами).

Обработка почвы на месте биологическими методами определяется как один из наиболее распространенных и недорогих видов практики и

основывается на процессе микробной деградации органических загрязнений в почве. Проводится различие между биоадуляцией и биостимуляцией.

Биоадуляция - это восстановление грунта, масолокисляющими микроорганизмами наряду с внесением минеральных удобрений [13].

«Биостимуляция - это комплекс агротехнических мероприятий (обработка почвы для улучшения аэрации поверхности, добавление структурирующих веществ и минералов) для активизации почвенной микрофлоры» [8].

При использовании метода «in situ» вырытый загрязненный грунт обрабатывается специальным оборудованием. Существует два метода обработки: на месте (выемка загрязненного грунта и последующая обработка на том же участке) и с использованием мобильного биореактора.

Мобильные биореакторы доставляются на место разлива нефти, а усовершенствованный процесс обработки в биореакторе позволяет в течение короткого периода времени восстановить загрязненную землю и вернуть ее в окружающую среду после достижения стандартных уровней.

Метод «ex situ» - это метод удаления и обработки почвы в месте, отличном от того, где она образовалась (т.е. транспортировка вырытой загрязненной почвы в специально отведенное для обработки и захоронения место).

«Этот метод используется в стационарных биореакторах и промышленных биореакторах. Также путем создания специализированных технических площадок для биоремедиации.

Методы биологической обработки почвы на месте включают рекультивацию извлеченной загрязненной почвы слоями и рассеянной по поверхности земельного участка, методы биоремедиации и обработку загрязненной почвы в биореакторах» [11].

«Перед процессом биоремедиации in situ используется специальная рабочая площадка, на которой выполняются работы. Основная техническая

схема биорекультивации нефтезагрязненной почвы *in situ* показана на рисунке 7.

Его необходимо выровнять и на его поверхность нанести слой секвестрации, чтобы равномерно распределить.

Маслосодержащий грунт доставляется и равномерно распределяется по рабочей зоне, поверхность должна быть такой, чтобы толщина слоя без изоляционного слоя составляла не более 20 см.

До начала работ пробы почвы должны быть взяты с участка (рабочей зоны), а химический и микробиологический анализ проб должен быть проведен независимой лабораторией» [23].



Рисунок 7 - Технологическая схема протекания процесса биоремедиации *ex situ*

«Перед внесением удобрений рыхлят почву или грунты для улучшения физического режима влагоемкости и аэрации. Нормативы внесения минеральных удобрений рассчитываются на основе нормативов на действующие вещества азота, фосфора и калия в расчете на гектар,

общепринятых в сельскохозяйственной практике, а расчеты производятся на основе ГОСТа характеристик применяемых удобрений.

Следующим шагом является перемешивание и рыхление почвы. После разрыхления - это делается путем добавления культуры микробов разлагателей масла. Обработка поля микроорганизмами нефтедеструкторами осуществляется с помощью ирригационной техники.

Химический и микробиологический анализ проб проводится в независимой специализированной лаборатории.

Рабочую площадку можно использовать несколько раз, а очищенную почву необходимо собрать и вывезти с площадки для использования.

2.3 Существующая технология ремедиации нефтезагрязненных почв в АО «Самаранефтегаз»

Крупная нефтедобывающая компания Самарской области АО «Самаранефтегаз» проводит ремедиацию на своей территории по технологическому регламенту ТР 010-13787869-2015 «Ремедиация нефтезагрязненных почв, грунтов, буровых шламов с использованием препарат «Гумиком».

В рамках написания работы будет рассмотрена первая технологическая линия ТР 010-13787869-2015.

Основанием для проведения рекультивационных работ является превышение концентрации нефтепродукта в загрязненной почве, а еще неблагоприятная геологическая обстановка с существующей опасностью проникновения нефтяного загрязнения в грунтовые воды и сопредельные среды.

На рисунке 8 представлена схема осуществления ремедиации.

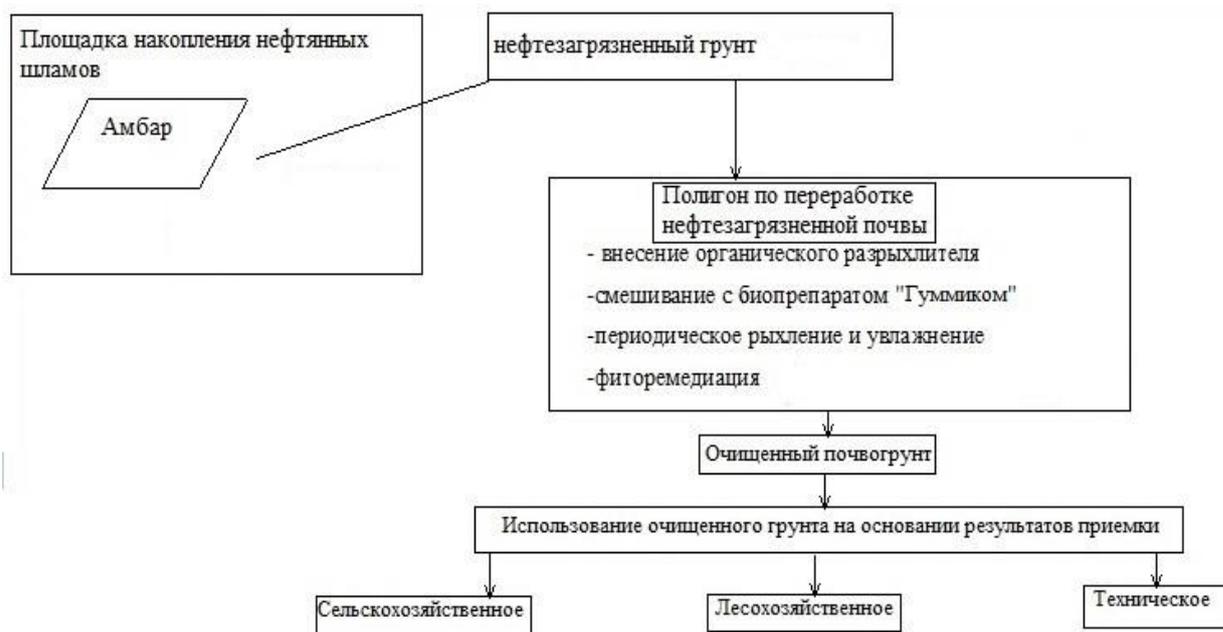


Рисунок 8 – Схема переработки нефтезагрязненного грунта в АО«Самаранефтегаз»

Грунт должен удовлетворять следующему требованию - содержание нефтепродукта не более 15 % и металлов не более 30000 мг/кг.

Далее определяют предположительность срока ремедиации, которая зависит от продолжительности периода без опускания температур ниже пригодных для жизнедеятельности микроорганизмов, а также от содержания нефтепродуктов по таблице 2.1 настоящего регламента.

После оценки объёма нефтешлама определяют площадь, отводящуюся для переработки.

Учитывая, что микроорганизмы развиваются оптимальным образом в средах близких к нейтральным, на основании входного контроля делают вывод о необходимости известкования ($pH < 7$) либо гипсования ($pH > 7$).

В случае известкования норму внесения извести находят по таблице 2.2 технологического регламента, учитывающего характер грунта и значение кислотности.

Норму внесения удобрения вычисляют как отношение нормы внесения извести к её массовой доле в удобрении по формуле:

$$N_{уд} = \frac{N_{изв}}{w} \quad (11)$$

При гипсовании норму гипса определяют по формуле:

$$N_{гипс} = 0,86 \cdot (C_{Na^+} - 0,1 \cdot T) \cdot H \cdot \rho \quad (12)$$

где C_{Na^+} - концентрация ионов натрия, мг/экв на 100 г почвы;

T - поглощаемая ёмкость, мг/экв на 100 г почвы;

H - глубина слоя, см;

ρ - плотность смеси, г/см³.

Далее рассчитывают дозы фосфорных и азотных удобрений, которые зависят от загрязнённости почвы:

$$Q = C \cdot M \quad (13)$$

где Q - масса загрязняющего вещества, т;

C - концентрация, т/т;

M - масса почвы, т.

$$X = \frac{Q}{k} - X_0 \cdot M \quad (14)$$

где X - доля удобрения в пересчете на азот или фосфор, г/т;

X_0 - начальная концентрация элемента, г/т;

k - коэффициент, (для азота-10, для фосфора-50).

После внесения в шламо-грунтовой смеси смесь минеральных удобрений, регуляторов рН и структураторов смесь готова к обсеменению культурой микроорганизмов.

Рассчитывается норма внесения «Гумикома» по формуле:

$$N_{гум} = N_{норм} \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 \cdot K_5 \cdot K_6 \quad (15)$$

где $N_{норм}$ - расчётная средняя норма, кг/т;

K_n - коэффициенты, учитывающие:

- фракционный состав;
- возраст шлама;
- содержание гумуса;
- гранулометрические характеристики;
- температурный режим;
- показания промежуточного контроля.

Далее рассчитывают объём воды на смачивание грунта по формуле:

$$Q_w = m \cdot (W_t - W_o) / (1 + W_o) \quad (16)$$

где m - масса шламо-грунтовой смеси, т;

W_t - требуемая влажность, доли полной влагоёмкости;

W_o - фактическая влажность, доли полной влагоёмкости.

В смесь равномерно вносят рассчитанную норму препарата, смочив предварительно расчётным количеством воды.

Дальнейшее ведение технологического процесса заключается в аналитическом контроле содержания нефтепродуктов в смеси, проводимое раз в две недели сотрудниками аккредитованной лаборатории.

Также требуется проведение фиторемедиационного и заключительного этапов.

Рассмотрим наиболее стандартную ситуацию с входными данными:

- объём шламо-грунтовой смеси - 2000 м³;
- площадь площадки 2,5 Га;
- подложка из смеси соломы и древесных опилок;
- pH - 5,0;
- исходная влажность - 50% от влагоёмкости;
- уровень загрязнённости нефтью - 15 %.

Во-первых, при длительности безморозного периода в Самарской области сроком не более 150 дней и уровне загрязнения 15% срок ремедиации составит 2 сезона.

При данном рН для глинистых почв $N_{изв} = 0,5 \text{ кг/м}^3$, $w=0,9$, по формуле 11:

$$N_{уд} = \frac{2500 \text{ кг}}{0,9} = 2800 \text{ кг}$$

Рассчитаем массу загрязняющего вещества по формуле 13:

$$Q = 7\,500\,000 \text{ кг} \cdot 0,15 = 1\,125\,000 \text{ кг}$$

Рассчитаем дозы органических удобрений:

$$N = 1125 \text{ т/10} - 3 \text{ г/т} \cdot 7,5 \text{ т} = 90 \text{ г/т}$$

$$\rho = 1125 \text{ т/50} - 1 \text{ г/т} \cdot 7,5 \text{ т} = 15 \text{ г/т}$$

Минимальная доза селитры калийной составляет 10 г/т. Учитывая содержание фосфора в суперфосфате, азота в мочеvine и калия в калийной селитре рассчитывают навески удобрений.

Теперь рассчитав дозы извести и минеральных удобрений, можем приступить к следующим расчётам, необходимым для проведения биологической и фиторемедиационной стадий.

Рассчитаем норму внесения биопрепарата для загрязнения возрастом более 180 месяцев при температурном режиме 15-20 °С.

$$N_{гум} = 1 \text{ кг/т} \cdot 1 \cdot 1,3 \cdot 0,7 \cdot 1,3 \cdot 1 \cdot 1 = 1,183 \text{ кг/т}$$

Составим теперь материальный баланс участка и сведём в таблицу 12.

Таблица 12 - Материальный баланс участка

Наименование	Единица измерений	Количество
Нефтезагрязнённый грунт	т	7500
Известь гашеная	т	3
Древесные опилки	т	600
Солома	т	600
Мочевина	кг	1700
Суперфосфат	кг	200
Калийная селитра	кг	250
Препарат «Гумиком» для грунта марки Б	т	8
Сидераты	т	0,1
Вода	т	30
Итого расход	т	8743
Итого выход грунта марки Б	т	8000

Активизация естественной деструкции углеводов производится внесением органических удобрений, а также биопрепаратов на основе естественной микрофлоры загрязненного и очищаемого грунта.

Внесение органических удобрений осуществляется, исходя из индивидуальных характеристик нефтесодержащего грунта, то есть выборочно, в соответствии с нормами технологии по очистке.

Основным критерием целесообразности применения органики является усиление уровня биологической активности грунта не менее, чем на 3-4 порядка (по численности гетеротрофной микрофлоры).

Нормы внесения минеральных удобрений рассчитывают исходя из принятой в практике нормы – 60-90 $\frac{\text{кг}}{\text{Га}}$ действующего вещества по азоту, фосфору и калию на 1 Га, а расчет производится в соответствии с характеристикой по ГОСТу использованного удобрения.

На 1 Га требуемое количество удобрения составит:

$$\frac{60 \cdot 100}{16} = 375 \text{ кг}$$

Если расчет переводить на 1 м³ нефтезагрязненного грунта, то 1 Га соответствует 2000 м³ грунта толщина снимаемого слоя не более 20 см.

Соответственно, на 1 м³ нефтешлама норма расхода удобрения составит:

$$\frac{375}{2000} = 0,188 \text{ кг}$$

Обработка участков микроорганизмами – деструкторами нефти производится с помощью шлангов, прикрепленных к поливочной машине.

Примерно через 20-30 дней проводится вторичная обработка участков препаратами – биодеструкторами и рыхление очищаемого грунта.

Третья обработка грунта очищаемого биодеструктором проводится примерно через 20-30 дней с последующим рыхлением.

После каждой обработки очищаемого почвогрунта микроорганизмами – деструкторами нефти отбираются пробы и проводится химический и микробиологический анализы проб в независимой специализированной лаборатории.

Нормы внесения других разрешенных биопрепаратов устанавливаются соответствующими инструкциями по применению.

Площадка детоксикации очищаемого почвогрунта используется несколько раз, при этом уже очищенный грунт рекомендуют сгрести и вывезти за пределы площадки и использовать, если такой возможности нет, грунт сгребается к краю площадки.

В холодный период времени (ниже +5 °С) очищаемый почвогрунт укладывается на подстилку из соломы толщиной до 30 см. На всю площадь размещенного на полигоне нефтезагрязненного грунта вносится путем разбрасывания удобрений из расчета 200 тонн на гектар. Вся площадь укрывается слоем соломы толщиной до 15 см с целью предотвращения прямого контакта со снегом.

Перед активным весенним таянием снег сгребается с поверхности площадки в зону сбора дренажных вод. С наступлением устойчивого теплого

периода времени (выше +5 °С) грунт обрабатывают биологическим препаратом и проводят агротехнические мероприятия для повышения аэрации почвы и улучшения условий детоксикации восстанавливаемых грунтов.

2.4 Лабораторные исследования деструкцию нефти

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

Количество нефтепродуктов в «модельном» образце определяли по методике ПНДФ16.1.41-04 Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах почв гравиметрическим методом.

Метод включает в себя извлечение эмульгированных, растворённых и сорбированных на взвешенных частиц нефти 4х-хлористым 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 содержат следующие операции:

- вытяжку нефтепродуктов из проб «модельного» образца почвы путем их извлечения хлороформом;
- очистка экстракта колоночной хроматографией на оксиде алюминия после замены растворителя на гексан;
- расчет массовой доли нефти в «модельном» образце взвешиванием после упаривания растворителя.

Подготовка к эксперименту.

Модельный образец 1 кг высушили при комнатной температуре до сухого состояния. Удалили механические примеси, измельчили. Просеяли через сито с диаметром 1-1,5 мм.

«Оксид алюминия прокаливали в муфельной печи 4 часа при

температуре 600 °С. Охладили в эксикаторе. Добавили дистиллированную воду (3 % от массы сорбента).

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

В нижнюю часть хроматографической колонки (высота 12 см, диаметр 1 см, нижний диаметр оттянут до 2 мм) поместили слой стеклянной ваты (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, объемом которого 50 см³.

Из образца отобрали 100 грамм навески. Навеску с почвой поместили в колбу объемом 150 см³, смочили хлороформом до влажного состояния.

Провели экстракцию, добавив 15 сантиметров кубических хлороформа, получили бесцветный экстракт. Экстракцию проводили 3 раза по 5 минут.

Экстракты фильтруют. Остаток почвы, где проводилась экстракция, промыл 5 см³ хлороформа. Экстракт для выпаривания на водяной бане налили в колбу 250 см³, до остаточной жидкости 15 см³. Содержимое слил в стакан объемом 50 см³.

Хлороформ поместили в вытяжной шкаф для испарения. Остаток осадка после испарения растворили в 5 см³ 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 течение 0,5 часа в лаборатории, далее взвесил повторно до получения постоянной массы.

Массу нефтепродуктов определили по массе стаканчика и массе нефтепродукта по формуле 17» [19]:

$$X = \frac{A}{B} \cdot 100 \quad (17)$$

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

В – навеска «модельного» образца, г.

За результат анализа $X_{\text{ср}}$ взяли среднее арифметическое значение 18 определений X_1 и X_2 ,

$$X_{\text{ср}} = \frac{X_1 + X_2}{2} \quad (18)$$

Значения предела повторяемости приведены в таблице 13.

Таблица 13 – 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 повторяемости, указанного в таблице 13. При выполнении условия, в качестве итогового можно использовать среднее арифметическое значение» [19].

Результаты эксперимента.

По результатам лабораторных исследований была построена диаграмма рисунок 9.



Рисунок 9 –Результаты лабораторных исследований

«Из рисунка 9 следует, что содержание нефтепродуктов в образце по состоянию на 01.04.2021 г. (первая неделя эксперимента) составлял 26,78 мг. На 01.05.2021 г. (четвертая неделя эксперимента) концентрация нефтепродуктов снизилась до 23,12 мг.

Для изучения эффективности снижения концентрации нефтепродуктов в зависимости от развития микрофлоры почв, а также влияния на процессы деструкции нефтепродуктов посева растений проводили вегетационный эксперимент с использованием в качестве тест-объекта растений пшеницы.

Цель проведения исследований процессов биоремедиации заключалась в оценке степени влияния сорбента на кинетику самоочищения почвы и возможности применения методов биоремедиации для очистки и восстановления нефтезагрязненных почв.

В рамках проведения модельных экспериментов решались следующие задачи:

- исследование влияния сорбента на интенсификацию процессов деструкции углеводородов нефти в почвах;
- наблюдение за динамикой роста посевных растений» [19].

«Нефть вносили в дозах, соответствует от слабого до умеренного уровня загрязнения: 3.3, 16.7, 33.3 г/кг чернозема. В качестве модельного грунта использовали чернозем (рН 6.8). Опыт проводили в четырех повторности и чистый чернозем без нефти (контроль) 10 повторности, всего число кювет 12. после внесения нефти тщательно перемешивали с черноземом (300 г) в экспериментальных кюветах. В подготовленный загрязненный грунт раскладывали семена пшеницы (20 штук на кювету).

Длительность эксперимента составляла 30 дней при температуре 23-27 °С с естественным освещением. Полив осуществление дистиллированной водой каждый день. В качестве тест-отклика измеряли длину растений и сухую биомассу» [23].

Таблица 14-Результаты анализа

Проба	Количество ростков в процентах
Контроль	90
3,3 г/кг	85
16,7 г/кг	80
33,3 г/кг	80

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

-загрязнения нет: всхожесть семян от 90 до 100 %: проростки дружные, крепкие, ровные, при сравнении с «чистым» образцом;

-слабое загрязнение: всход от 60 до 90 %. Проростки почти нормальной длины, крепкие, ровные;

- среднее загрязнение: всходы от 20 до 60 %. Проростки по сравнению с контролем короче и тоньше. Некоторые проростки имеют уродства» [21].

- «сильное загрязнение: всходы семян очень слабый (менее 20 %), проростки мелкие и уродливые» [21].

Представленные образцы показали высокий уровень всхожести семян в диапазоне от 80 до 90 %, что свидетельствует о слабом загрязнении почвы

Таким образом, результаты исследований, свидетельствует, что посев растений на нефтезагрязненную почву является одним из перспективных направлений доочистки [21].

Выводы по главе. Был приведен анализ способов очистки нефтезагрязненной почвы. Дано определение трем основным методам проведения очистки нефтезагрязненных почв, проведен анализ достоинств и недостатков каждого метода, сделан вывод об экологической целесообразности использования биологического метода очистки.

Проведен анализ особенности проведения технологии биоремедиации, описание существующей технологии биоремедиации на предприятии АО «Самаранефтегаз», составлен материальный баланс участка проведения ремедиации,

Проведен лабораторный анализ влияния сорбента на очищение нефтезагрязненной почвы. Сделан вывод об эффективности применения сорбента для очищения почвы от нефтяного загрязнения.

3 Предлагаемая модернизация технологии биоремедиации для АО«Самаранефтегаз»

3.1 Предлагаемая технологическая схема биоремедиации

Патентный поиск выявил, что некоторые российские изобретения за последнее десятилетие схожи с предлагаемой модернизацией.

Инновационным решением будет использование всех этих технологий в одном мобильном специализированном комплексе, который позволит решить проблемы восстановления земле прямо на месте разлива.



Рисунок 10 – Предлагаемая схема ремедиации

Предлагаемая технологическая установка является биоремедиацией «ex situ» методом «On-Site» с использованием мобильного комплекса предназначена для очистки нефтезагрязненных почв методом биоремедиации с использованием био сорбентов и нефтеокисляющих микроорганизмов.

Требования к конструкции и комплектации: эффективность использования и надежность.

3.2 Предлагаемый сорбент для проведения ремедиации с использованием мобильного комплекса

Применяемый адсорбент: Unisorb Bio, этот адсорбент характеризуется пористой структурой и уникальными адсорбционными свойствами, которые позволяют извлечь значительное количество нефтепродуктов за короткое время. Сообщается, что данный « био сорбент представляет собой небольшие гранулы, удобные в использовании в промышленных масштабах. Важным нюансом его использования является большой диапазон температурного режима, при котором сорбент работает в полную силу (бактерии теряют активность при температуре ниже - 0,1 °С, но при этом минерально-органическая составляющая работает на извлечение и накопление нефтепродуктов, и при благоприятной температуре бактерии активизируются и производят окисление загрязнителя). Основное преимущество Unisorb Bio заключается, по мнению разработчиков, в том, что сорбент, помимо физико-химической сорбции, обладает свойством биоокисления, благодаря включению в состав бактерий, а это уже иной, качественно более высокий уровень заботы об окружающей среде» [2].

Заявленные заводом изготовителем характеристики сорбента приведены в таблице 15.

Таблица 15 – Технические характеристики био сорбента Unisorb Bio

Параметр	Значение
Сорбирующая способность, кг нефти / кг сорбента	30-67
Насыпная плотность, кг/м ³ не более	25
Влажность, %	12-15
Плавучесть, %	100
Рабочая температура, °С	-25..+460
Степень очистки, %	98-99

Рассматриваемый технологический комплекс предназначен для обработки нефтезагрязненных почв. Рекультивация нефтезагрязненных почв

осуществляется в несколько этапов. Загрязнение почвы нефтью приводит к снижению численности почвенных микроорганизмов. Интенсивность ингибирования почвенных микроорганизмов на прямую зависит от концентрации нефти и нефтепродуктов в почве.

При внесении биопрепарата Unisorb Bio, происходит увеличение численности почвенных микроорганизмов, в частности гетеротрофных микроорганизмов. Увеличение численности микроорганизмов происходит с первого дня внесения биопрепарата и сохранялась в течении всего эксперимента. При средних и высоких концентрациях нефти и нефтепродуктов численность почвенных микроорганизмов увеличилась, но не достигала значения предельных показателей.

Применение препарата благотворно влияет на численность актиномицетов и микроорганизмов, использующих азот, но в разной степени, в зависимости от концентрации загрязнения, что будет представлено в главе лабораторные исследования. Нефтяное загрязнение способствует ингибированию микроорганизмов, разрушающих целлюлозу, в зависимости от концентрации загрязнителя. Тем более происходит снижение количества азотфиксирующих микроорганизмов. Чем выше концентрация загрязнителя в почве, тем ниже численность бактерий.

3.3 Описание предлагаемого технологического процесса ремедиации

«Общими тенденциями развития объекта исследования являются: применение биореакторов в которых происходит процесс переработки нефтепродуктов в результате жизнедеятельности нефтеокисляющих микроорганизмов; стремление к созданию мобильных или быстровозводимых комплексов для очистки нефтезагрязненных грунтов, в непосредственной близости от мест разливов» [17].

Область применения:

В местах разлива нефти и нефтепродуктов в том числе:

- ж/д магистрали;
- на нефтеперерабатывающих предприятиях;
- на нефтеперекачивающих станциях;
- при добыче;
- при хранении.

Характеристики установки:

- Мощность обработки: 1000 кг нефтезагрязненной почвы за цикл обработки.
- Среднее время обработки за цикл 1 час.
- Максимальная глубина проникновения нефти 40 см.

Сущность предлагаемого технологического процесса заключается в том, что нефтезагрязнённая почва помещается в смеситель при помощи погрузчика. Био сорбент из ёмкости подаётся в смеситель. Для повышения качества обработки в смеситель дополнительно подаётся биологически активный субстрат из резервуара.

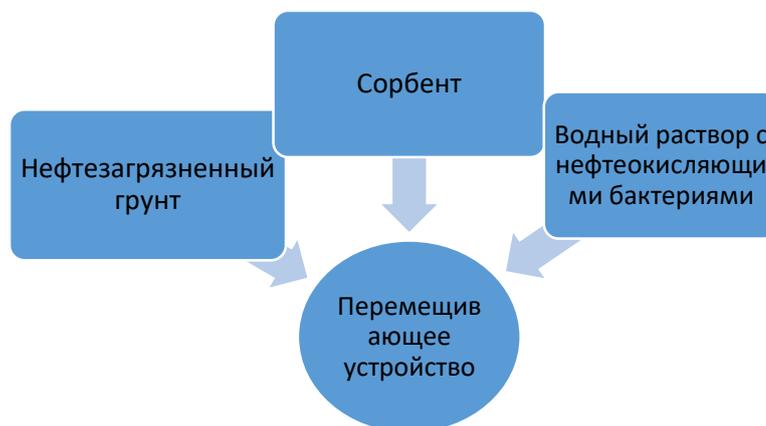


Рисунок 11 – Схема работы мобильной установки

В смесителе происходит перемешивание с образованием смеси нефтезагрязнённого грунта с био сорбентом и био субстратом. «После этого полученная смесь выгружается посредством подвижного лотка обратно на

место выемки, где далее происходит биологическая деструкция углеводов» [17].

В ходе выполнения данной работы был проведен поиск и последующая работа над предлагаемым техническим решением.

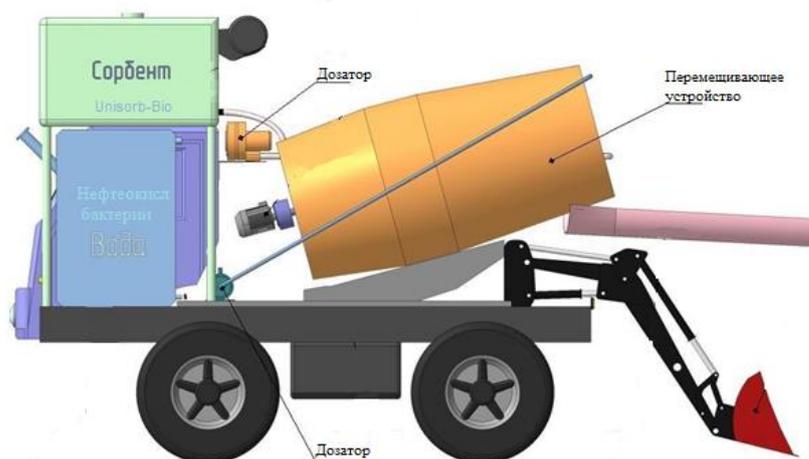


Рисунок 12 – Самопогрузчик с перемешивающим устройством для ремедиации

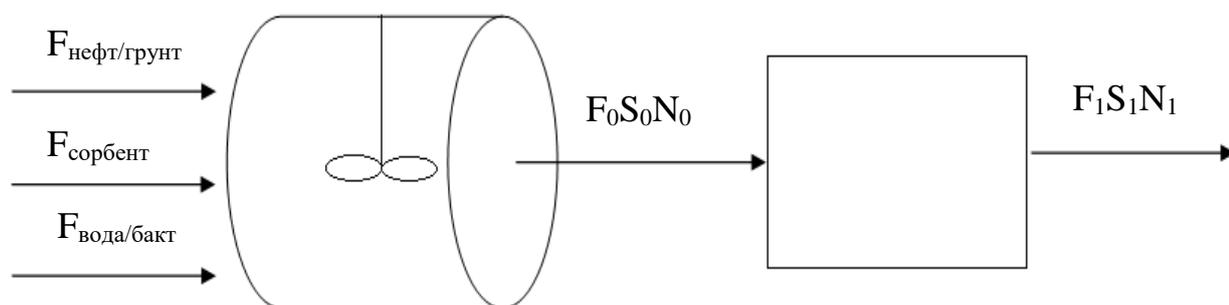
Конструкция смесителя обеспечивает перемешивание смеси. Главным параметром смесителя является объем смеси, очищаемой за один раз.

Таблица 16- Параметры установки, исходя из описания патента

Наименование	Значение
Масса нефтезагрязненного грунта	1000 кг
Нефтеемкость сорбента	30 кг/кг
Суммарный объем загрузки барабана	1293 л
Масса сорбента на одну загрузку	15 кг
Объем водного раствора биологически активного компонента на одну загрузку	500 л (0.5 м ³)
Площадь обрабатываемой поверхности, соответствующая одной загрузке	1,5 м ²
Режим работы	Двухсменный по 8 ч
Выработка за сутки	23,7 м ²

На основании патентного анализа выявлено, что требуемый объем загрузки должен составлять не менее чем 1300 литров, что подходит для обеспечения однородного перемешивания составляющих компонентов.

1. Представим схему протекания процесса ремедиации с использованием мобильного комплекса.



S – содержание нефтепродуктов $\left[\frac{\text{кг}}{\text{м}^3} \right]$
 N – содержание микроорганизмов $\left[\frac{\text{кг}}{\text{м}^3} \right]$
 Индексы: 0- для потока F_0 ; 1-для потока F_1 .

Рисунок 13 – Схема потоков процесса ремедиации с использованием мобильного комплекса

В мешалку поступают нефтезагрязненный грунт, сорбент и водная суспензия с нефтеокисляющими бактериями – выходным потоком является F_0 $\left[\frac{\text{м}^3}{\text{ч}} \right]$. Этот поток поступает в естественные условия для дальнейшего протекания процесса деструкции нефтепродуктов в аэробных условиях, на выходе – поток F_1 .

2. Запишем уравнения баланса в дифференциальном виде.

$$\begin{cases} V - \text{объем} [\text{м}^3] \\ V_i = F_i \cdot t_i \end{cases} \quad (19)$$

$$\begin{cases} V_1 \frac{dS}{dt} = F_0 S_0 - \frac{R_1 V_1}{V_1} \\ V_1 \frac{dN_1}{dt} = F_0 N_0 - R_1 V_1 \end{cases} \quad \text{или} \quad \begin{cases} \frac{dS_1}{dt} = \frac{F_0 S_0}{V_1} - \frac{R_1}{V_1} \\ \frac{dN_1}{dt} = \frac{F_0 N_0}{V_1} + R_1 \end{cases} \quad (20)$$

3. Уравнения потоков:

$$\begin{cases} 1. F_0 = F_{\text{нефт/грунт}} + F_{\text{сорбент}} F_{\text{вода/бакт}} \\ 2. F_1 \approx F_0 \end{cases} \quad (21)$$

4. Скорость роста микроорганизмов:

$$R_1 = \mu_1 N_1 = \frac{\mu_{\max} S_1 N_1}{K_1 + S_1} \quad (22)$$

где K_1 – константа насыщения микроорганизмов $\left[\frac{\text{кг}}{\text{м}^3}\right]$.

5. Ниже приведен протокол моделирования данной задачи в MathCad:

$$V1 = 10000$$

$$F0 = 1,093$$

$$S0 = 150$$

$$N0 = 1$$

$$\text{ORIGIN} = 1$$

$$F1 = F0$$

$$X0 = \begin{pmatrix} S0 \\ N0 \end{pmatrix}$$

$$n=100$$

$$t=100$$

$$S1 = 67,6$$

$$N1 = 10,06$$

$$\text{MUm}ax1=0,016$$

$$Y1=0,2$$

$$K1=0,5$$

$$\text{CINT}=0,15$$

$$\text{TFIN}=15$$

$$R1(S0, N0) = \frac{\text{MUm}ax1 \cdot S0 \cdot N0}{K1 + S0}$$

$$D(t, X0) = \begin{pmatrix} \frac{-(F0 \cdot S0 - \frac{R1 \cdot (X1, X2) \cdot V1}{Y1})}{V1} \\ \frac{F0 \cdot N0 - \frac{R1 \cdot (X1, X2) \cdot V1}{Y1}}{V1} \end{pmatrix}$$

$$M = \text{rkfixed}(X, 0, 10, n, D)$$

С помощью программы MathCAD был рассчитан материальный баланс. И построены кинетические кривые. Зависимость концентраций от времени.

На рисунке 14 приведена рассчитанная матрица в MathCAD.

$M := \text{rfixed}(X, 0, 10, n, D) =$

	1	2	3
1	0	150	1
2	1	148.369	1.019
3	2	146.737	1.038
4	3	145.106	1.057
5	4	143.475	1.077
6	5	141.844	1.096
7	6	140.214	1.116
8	7	138.583	1.136
9	8	136.953	1.156
10	9	135.322	1.176
11	1	133.692	1.197
12	1 1	132.063	1.217
13	1 2	130.433	1.238
14	1 3	128.803	1.259
15	1 4	127.174	1.28
16	1 5	125.545	...

Рисунок 14- Рассчитанная таблица в MathCAD

На рисунке 15 представлена кинетическая кривая, представляющая зависимость концентрации нефтепродуктов от времени. На ней видно, что содержание нефтепродуктов уменьшается со временем под действием сорбента с микроорганизмами.

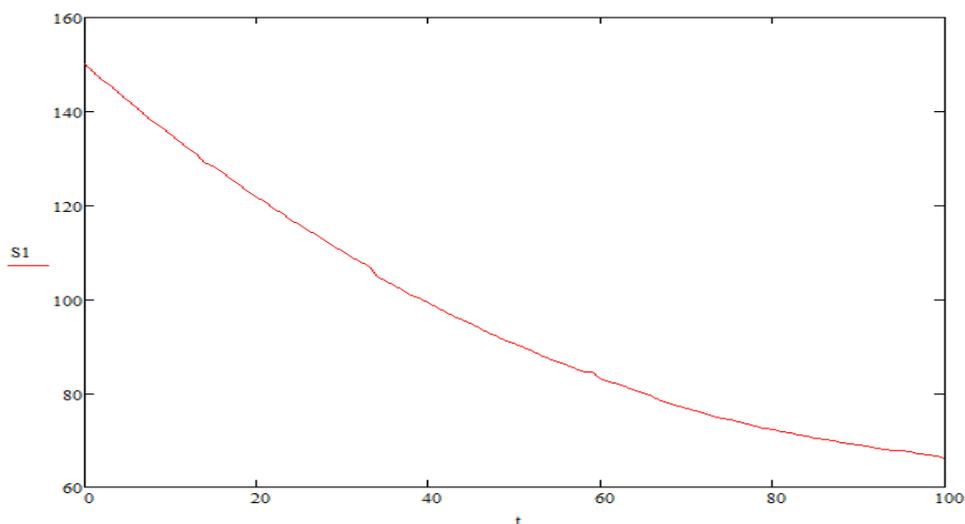


Рисунок 15- Кинетическая кривая деструкции нефтепродуктов

На рисунке 16 представлена кинетическая кривая, показывающая зависимость роста микроорганизмов от времени. На ней видно, что

концентрация микроорганизмов увеличивается на нефтесодержащем субстрате со временем.

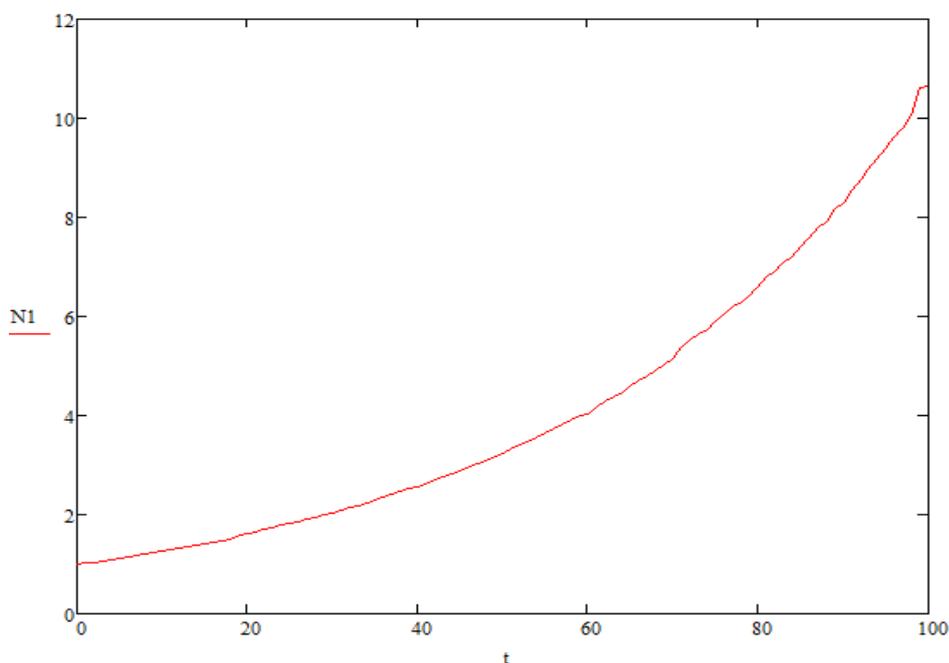


Рисунок 16 – Кинетика роста микроорганизмов в нефтезагрязненном грунте

«Изучение кинетики конкретных химических реакций начинается, как правило, с построения экспериментально определяемых зависимостей $C_i=f(t)$, которые носят название кинетических кривых.

Очевидно, что в химической кинетике при рассмотрении реакций взаимного превращения веществ при неизменном элементном составе в закрытой системе достаточно точно должен выполняться закон сохранения массы (сейчас измерен дефект массы для некоторых реакций, но его величина пренебрежимо мала). Это позволяет записывать уравнения материального баланса, упрощающие в ряде случаев вычисления» [5].

Построенные в данные кинетические модели роста численности микроорганизмов и снижения числа углеводородов в нефтезагрязненном грунте дают общее представление о процессе протекания биоремедиации почв.

Построим балансовую схему протекания процесса.



Рисунок 17 – Балансовая схема протекания процесса биоремедиации в мобильном комплексе

Полученные модельные данные:

1. Нефтенасыщенность очищенного грунта.

$$M_{\text{вп}} = 19,9 \text{ кг}$$

2. Масса летучих углеводородов, испарившихся с мобильного комплекса:

$$M_{\text{и.п.}} = 3 \text{ кг}$$

«Средняя температура поверхности испарения:

$$t_{\text{п.и.}} = 0,5(t_{\text{п.и.}} \cdot t_{\text{воз}}) \quad (23)$$

где $t_{\text{п}}$ – температура почвы, °С;

$t_{\text{воз}}$ – температура воздуха, °С» [15].

$$t_{\text{п.и.}} = 0,5 \cdot (12 + 15) = 13,5 \text{ °С}$$

3. Масса нефти испарившейся с поверхности субстрата:

$$M_{\text{и.суб.}} = 15,9 \text{ кг}$$

4. Масса углеводородов в нефтезагрязненной воде:

$$M_{\text{у.вода}} = 1,1 \text{ кг}$$

5. Остаточная масса углеводородов:

$$M = M_{\text{вп}} + M_{\text{и.п.}} + M_{\text{и.суб.}} + M_{\text{у.вода}} \quad (24)$$

Рассчитаем:

$$M = 19,9 \text{ кг} + 3 \text{ кг} + 15,9 \text{ кг} + 1,1 \text{ кг} = 39,9 \text{ кг}$$

С помощью компьютерного моделирования было определено, что общая масса углеводородов, попавших в атмосферу при использовании одного мобильного комплекса, составила 39,9 кг.

«Денежный эквивалент, равный причиненному почвам вреда как объекту окружающей среды, при химическом загрязнении почвы в соответствии с нормативными документами равна 400 руб/м²» [16].

Мобильный комплекс способен обрабатывать площадь 23,7 м² нефтезагрязненного грунта в сутки. В год получается 150 теплых дней, при которых возможен процесс ремедиации и соответственно работа мобильного комплекса.

$$S = 23,7 \cdot 150 = 3555 \text{ м}^2$$

Соответственно:

$$Y = CXЗ \cdot S \cdot K_{\Gamma} \cdot K_{исх} \cdot T_x \quad (25)$$

где $CXЗ = 3,0$ – степень химического загрязнения почв нефтепродуктами;

S - площадь загрязненного участка (очищенного участка в нашем случае), м²;

K_{Γ} – показатель глубины загрязнения нефтепродуктами или порчи почв;

$K_{исх}$ – показатель категории земель и целевого назначения, на которой расположен загрязненный участок;

T_x – «такса для исчисления размера ущерба (вреда), причиненного почвам как объекту окружающей среды, при химическом загрязнении почв, руб/м²» [18].

$$Y = 3 \cdot 3555 \cdot 1,3 \cdot 1 \cdot 400 = 5545800 \text{ руб}$$

«При реализации технологии биоремедиации с использованием мобильной установки очистки нефтезагрязненных почв предотвращенный экологический ущерб от загрязнения почв химическими веществами» [16] составит 5,5 млн. руб/год с одного мобильного комплекса.

3.4 Расчет экономической эффективности существующей технологии ремедиации

«Под экономической эффективностью понимается результативность производства, то есть конечное соотношение между результатами деятельности и затратами.

Для утилизации нефтезагрязненных почв с помощью технологии биоремедиации необходим большой участок земли, отдаленный от населенных пунктов более чем на 5 км. Аренда 1 сотки земли на расстоянии 40 км от города на год стоит 1000 рублей» [24]. Таким образом, для аренды необходимой площади 9 гектар понадобится:

- в год:

$$1000 \cdot 100 \cdot 9 = 900000 \text{ руб}$$

- а в месяц:

$$900000/12 = 75000 \text{ руб}$$

Для ведения технологического процесса используется несколько транспортных средств и строительной техники, предоставляемой компанией подрядчиком, состав которых будет рассмотрен ниже в таблице 17.

Таблица 17-Используемые транспортно-технические средства

Стадия технологического процесса	Транспортно-техническое средство	Количество
Обустройство временной технологической площадки	Трактор	2
Технический	Трактор	2
	Поливомоечная машина	1
Биологический и фиторемедиационный	Трактор	2
	Поливомоечная машина	1
Заключительный	Трактор	2

Для осуществления перемешивания и рыхления необходима крупногабаритная техника в количестве 2 тракторов. Стоимость требуемого трактора 3000000 руб. Срок эксплуатации 30 лет.

Амортизационные отчисления составят:

$$\frac{3000000}{30} : 12 = 8333 \frac{\text{руб}}{\text{месяц}}$$

Несколько раз в год необходимо поливать очищаемый грунт биологическим раствором. Для этого требуется поливальная машина. Стоимость поливальной машины составляет 17000000. Срок эксплуатации равен 30 лет.

Следовательно, в месяц амортизационные отчисления составят:

$$\frac{17000000}{30} : 12 = 47223 \frac{\text{руб}}{\text{месяц}}$$

Поливать надо специальным раствором. На 1 гектар, при глубине загрязнения 10 см способен 1300 тонн. Для 1 тонны загрязненного грунта необходимо 0,05 кг. Таким образом:

$$1300 \cdot 0,05 = 65 \text{ кг}$$

1 кг биопрепарата стоит 1500 рублей. На 1 гектар требуется:

$$1500 \cdot 65 = 97500 \text{ руб}$$

Для площадки 9 гектар необходимо:

$$97500 \cdot 9 = 877500 \text{ руб}$$

В год необходимо обрабатывать три раза:

$$702000 \cdot 3 = 2106000 \text{ руб}$$

Отсюда следует, что в месяц необходимо отчислять:

$$\frac{2106000}{12} = 175500 \text{ руб}$$

Необходимо раз в год удобрять грунт. Одна тонна удобрения стоит 1700 руб. на 1 гектар требуется 1300 тонн удобрения.

На 9 гектар требуется:

$$1300 \cdot 9 = 11700 \text{ тонн}$$

Стоимость:

$$11700 \cdot 1700 = 19890000 \text{ руб}$$

В месяц необходимо отчислять:

$$\frac{19890000}{12} = 1657500 \frac{\text{руб}}{\text{месяц}}$$

На третий год необходимо посадить траву на весь обрабатываемый грунт. Цена 1 кг 700 руб. На одну сотку требуется 4 кг травы. На один гектар необходимо:

$$4 \cdot 100 = 400 \frac{\text{кг}}{\text{Га}}$$

На 9 гектар необходимо:

$$400 \cdot 9 = 3600 \text{ кг}$$

Стоимость:

$$3600 \cdot 700 = 2520000 \text{ руб}$$

Для выполнения такой работы необходимо 13 наемных работников: 4 сторожа, мастер, 4 подсобных работника, и 4 водителя. Фонд зарплаты составляет 107.000 рублей в месяц. В течение года необходимо выплатить работникам:

$$107000 \cdot 12 = 1284000 \text{ руб}$$

После анализа данных, можем составить следующие таблицу 18:

Таблица 18 - Экономическая эффективность существующей технологии биоремедиации

Необходимые затраты	Стоимость (руб.)
Аренда земли	900 000
Использование трактора	$3000000 \cdot 2 = 6000000$
Использование поливальной машины	17000000
Биологический препарат	2106000
Удобрение	19890000
Посадка травы	2520000
Заработная плата наемным работникам	1284000
Итого	49700000

Таким образом, получили, что затраты на год составляют 49700000 рублей.

3.5 Расчет экономической эффективности предлагаемой технологии ремедиации

«Под экономической эффективностью понимается результативность производства, то есть конечное соотношение между результатами деятельности и затратами» [29].

Для утилизации нефтезагрязненных почв с помощью технологии биоремедиация с использованием мобильного комплекса очистки нет необходимости задействовать дополнительную площадку для проведения биоремедиации.

Следовательно, затрат на дополнительную организацию полигона не потребуется

Для ведения технологического процесса используется мобильный комплекс очистки, который способен обрабатывать площадь 23,7 м² нефтезагрязненного грунта в сутки. Перемешивание грунта и смешивание с водной суспензией также проводится в самом мобильном комплексе

Стоимость требуемого трактора 9000000 рублей. Срок эксплуатации 30 лет. Амортизационные отчисления составят:

$$\frac{19000000}{30} : 12 = 52777 \frac{\text{руб}}{\text{месяц}}$$

Смешивать надо водным раствором с биологически активным компонентом. На один цикл работы машины необходимо 1 кг биологического компонента, стоимость которой составляет 3250 руб/ кг.

Учитывая, что за день, возможно, провести 16 циклов работы получаем:

$$3250 \cdot 16 = 52000 \frac{\text{руб}}{\text{сут}}$$

По техническим данным использования мобильного комплекса известно, что требуемая площадь обработки будет составлять 1000 дней. Из этого получаем, что стоимость биологически активного компонента составит:

$$100 \cdot 52000 = 5200000 \text{ руб}$$

Необходимо смешивание с сорбентом 15 кг за цикл. Стоимость сорбента составляет 600 руб/кг.

На один цикл потребуется затрат:

$$15 \cdot 600 = 9000 \frac{\text{руб}}{\text{цикл}}$$

За сутки потребуется затрат:

$$9000 \cdot 16 = 144000 \frac{\text{руб}}{\text{сутки}}$$

За 100 дней потребуется затрат:

$$144000 \cdot 100 = 14400000 \text{ руб}$$

Для оптимальной доочистки необходимо посадить траву на весь обрабатываемый грунт. Цена 1 кг 700 руб. На одну сотку требуется 4 кг травы. На один гектар необходимо:

$$4 \cdot 100 = 400 \frac{\text{кг}}{\text{Га}}$$

На 9 гектар необходимо:

$$400 \cdot 9 = 3600 \text{ кг}$$

Стоимость:

$$3600 \cdot 700 = 2520000 \text{ руб}$$

Для выполнения такой работы необходимо 13 наемных работников Фонд зарплаты составляет 107000 рублей в месяц. В течение года необходимо выплатить работникам:

$$107000 \cdot 12 = 1284000 \text{ руб}$$

После анализа данных, можем составить таблицу 19:

Таблица 19 - Экономическая эффективность существующей технологии биоремедиации

Необходимые затраты	Стоимость (руб.)
Использование мобильного комплекса	9000000
Биологический препарат	5200000
Сорбент Unisorb Bio	14000000
Посадка травы	2520000
Заработная плата наемным работникам	1284000
Итого	32004000

Таким образом мы получили, что затраты на ремедиацию составляют 32004000 рублей.

3.6 Сравнительный анализ существующей и предлагаемой технологий ремедиации нефтезагрязненных почв

В предыдущей части дипломной работы была представлена технология ремедиации нефтезагрязненного грунта с использованием мобильного комплекса отчистки и дано экологическое и экономическое обоснование применения данного комплекса для переработки нефтезагрязненных почв.

Результаты сравнительного анализа существующей и предлагаемой технологии ремедиации при приблизительно одинаковом исходном содержании нефтепродуктов в почве и эффективности представлена в таблице 20.

Таблица 20 - Сравнительный анализ существующей и предлагаемой технологий

Параметр	Технология с использованием мобильного комплекса	Существующая технология
Необходимость в стимулирующих компонентах	Биосорбент «Unisorb Bio»; Водная суспензия с нефтеокисляющими бактериями	Препарат «Гумиком» марки Б; Вода; Мочевина; Суперфосфаты; Калийная селитра
Скорость биоразложения углеводов нефти в НЗП	1,1-1,7 г/кг/сут.	0,07 г/кг/сут.
Срок проведения биоремедиации	100 дней	3 вегетационных периода
Необходимость в организации полигона для проведения ремедиации	Можно проводить ремедиацию прямо на месте	Требуется
Требуемая площадь для проведения ремедиации	< 0,5 Га	2,5 Га и более
Требуемая техника	1 мобильный комплекс способен перерабатывать до 3555 м ²	2 трактора 1 поливочная машина
Необходимость проведения доочистки фиторемедиацией	Да	Да
Необходимые затраты для проведения ремедиации	32004000 рублей	49700000 рублей

Сравнительный анализ параметров, рассмотренных в данной работе показал, что применение технологии ремедиации нефтезагрязненных почв, с использованием мобильного комплекса сорбционной очистки с применением препарата Unisorb Bio и водной суспензии с нефтеокисляющими компонентами, является более эффективным и с экологической, и с экономической точки зрения.

Выводы. В ходе работы была предложена технология биоремедиации с использованием мобильного комплекса очистки нефтезагрязненной почвы, дана характеристика предлагаемой установки. На основании характеристик установки была составлена схема протекания процесса биоремедиации.

Исходя из входных данных, составлены материальный баланс и модель протекания процесса биоремедиации, процесса деструкции углеводов и роста численности микроорганизмов, с помощью компьютерной программы MathCAD. Сделан анализ предотвращенного экологического ущерба при реализации процесса биоремедиации с использованием мобильного комплекса.

Расчитана экономическая эффективность проведения биоремедиации по существующей и предлагаемой технологии. Сэкономленная сумма, при технологии с использованием мобильного комплекса, составит порядка 17700000 рублей. Проведен сравнительный анализ и сделаны выводы о целесообразности применения, предлагаемой технологии.

Заключение

В ходе работы был проведен анализ источников и объемов образования нефтешламов, способов их размещения в шламовых амбарах и их возможного негативного воздействия на окружающую среду. Анализ показал, что нефтешламы являются одним из источников загрязнения окружающей среды, что обосновывает необходимость их переработки.

При анализе влияния шламовых амбаров на компоненты окружающей среды, такие как, атмосферный воздух, почвы, поверхностные воды, растительный и животный мир был сделан вывод о необходимости уменьшения негативного воздействия нефтепродуктов с помощью ремедиации.

Проведенное лабораторное исследование нефтяного шлама на количественное определение содержания компонентов, которое показало довольно высокое содержание нефти, порядка 46 %, от общего объема нефтешлама, Проведенный анализ выявил объемы загрязненного грунта в количестве 1500 м³, объемы нефти в количестве 180 м³, массы впитавшейся и испарившейся нефти, 153 тонны и 51,69 тонн соответственно. Оцененный экологический ущерб составил 90000000 рублей, что подтверждает обоснованность проведение биоремедиации для очищения нефтезагрязненных земель.

Были приведены анализ способов очистки нефтезагрязненной почвы. Дано определение трем основным методам проведения очистки нефтезагрязненных почв, проведен анализ достоинств и недостатков каждого метода, сделан вывод об экологической целесообразности использования биологического метода очистки с использованием мобильного комплекса.

Проведен анализ особенности технологии биоремедиации, описание существующей технологии биоремедиации на предприятии АО «Самаранефтегаз», составлен материальный баланс участка проведения ремедиации.

Проведен лабораторный анализ влияния сорбента на очищение нефтезагрязненной почвы. Сделан вывод об эффективности применения сорбента для очищения почвы от нефтяного загрязнения.

Исходя из потребности в доступности проведения технологии биоремедиации, был проведен патентный поиск и предложена технология биоремедиации с использованием мобильного комплекса очистки нефтезагрязненной почвы. Дана характеристика предлагаемой установки, ее производительность составляет $1 \frac{\text{т}}{\text{цикл}}$, или $23,7 \frac{\text{м}^3}{\text{сутки}}$. На основании характеристик установки была составлена схема протекания процесса биоремедиации, составлены материальный баланс и модель протекания процесса биоремедиации, процесса деструкции углеводородов и роста численности микроорганизмов, с помощью компьютерной программы MathCAD. Сделан анализ предотвращенного экологического ущерба при реализации процесса биоремедиации с использованием мобильного комплекса.

Рассчитана экономическая эффективность проведения биоремедиации по существующей и предлагаемой технологиям в данной работе. Сэкономленная сумма, при технологии с использованием мобильного комплекса, составляет порядка 17700000 рублей.

Список используемых источников

1. Бахонина Е. И. Башкирский химический журнал Е.И.Бахонина Утилизация отходов. №1/ том 22/ 2016 , С. 15-19.
2. Белик Е. С., Рудакова Л. В. Получение биосорбента на основе карбонизата для очистки нефтезагрязненных почв и грунтов // Экология и промышленность России. № 11. 2016 , С. 48–52.
3. Ботвинко И. В. Разработка методов биодеструкции нефтешламов/ Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. № 9. 2016, С. 18-22.
4. Бочарникова Е. А. Влияние нефтяного загрязнения на свойства серо-бурых почв Апшерона и серых лесных почв Башкирии: Автореф. дис. канд. биол. наук, М., 2017. 16 с.
5. Бурмистрова Т. И. Биодegradация нефти и нефтепродуктов в почве с использованием мелиорантов на основе активированного тофа/ Бурмистрова Т. И., Алексеева Т. П., Перфильева В. Д., и др.// Химия растительного сырья. № 3. 2019, С. 69-72.
6. Ваксман С. А. Гумус. Происхождение, химический состав и значение его в природе. – М.: СЕЛЬХОЗГИЗ, 2018. 472 с.
7. Васильев А. В., Быков Д. Е., Пименов А. А. Экологический мониторинг загрязнения почвы нефтесодержащими отходами// Известия Самарского научного центра Российской академии наук. Т. 17. № 4-1. 2016. С. 269-272.
8. Вельков В. В. Биоремедиация; принципы, проблемы, подходы/ Биотехнология. № 3–4. 2019, С. 20-27.
9. Вершинин А. А. Дыхательная активность дерново-карбонатной почвы, загрязненной дизельным топливом/А. А. Вершинин, А. М. Петров, Ю. А. Игнатьев, Р. Р. Шагидуллин// Вестник Казанского технологического университета: Т. 14. №7. 2019. С. 168-174.
10. Ветошкин А. Г. Процессы инженерной защиты окружающей среды (теоретические основы). Учебное пособие. – Пенза: Изд-во Пенз. гос. ун-та, 2018. 325 с.

11. Винарский М. С., Лурье М. В. Планирование эксперимента в технологических исследованиях. – Киев: «Техніка», 2017. 168 с.
12. Виноградский С. Н. Микробиология почвы. Проблемы и методы. М.: Изд-во Академии наук, 2017. – 792 с.
13. Водопьянов В. В. Влияние нефтяного загрязнения почвы на ризосферную микробиоту и моделирование процессов биodeградации углеводов Вестник Оренбургского государственного университета. 2016. С. 545-547.
14. ГОСТ 52857.2-2007 Расчет цилиндрической обечайки на прочность.
15. ГОСТ Р 51858-202 Нефть. Общие технические условия.- Введ. 2006 г.-5с.
16. Илларионов С. А., Илларионов С. Ю., Кузнецов Ф. М., Средин В. В // Рекультивация нефтезагрязненных почв. 2018. С. 16-25.
17. Клещенок С. Е., Подавальный Д. С., Булгаков Е. Е. научный руководитель канд. техн. наук Кайзер Ю. Ф Анализ существующих технологий рекультивации нефтезагрязненных почв. Сибирский федеральный университет 2018. 125 с.
18. Крамм Э. А., Кустова Н. А., Заборская А. Ю., Изучение процесса биокомпостирования нефтезагрязненных грунтов на модельных средах// Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. №2. 2016. 39 с.
19. Кузьмин А. В. Расчеты деталей машины: Справочное пособие .- 3е издание .2016. 400с.
20. Михайлова А. А.: Институт естественных наук и технологий., Эколого-биологические особенности и подходы к нормированию загрязнения нефтепродуктами городской среды. Том 1.-2017.
21. Оборин А. А Нефтезагрязненные биогеоценозы: моногр. /УрО РАН.- Пермь: Изд-во Пермс. гос. тех. ун-та, 2018. 511с.
22. Темирханов Б. А. Исследование основных свойств нефтяных сорбентов и их сравнительный анализ // Актуальные проблемы современной

науки. Ч.13. Экология: Труды 5-й Международной конференции молодых ученых и студентов. 7–9 сентября 2017. – 127с.

23. Терещенко Н. Н.; Лушников С. В. Способ стимулирования активности углеводородоксиляющих микроорганизмов в почве, загрязненной нефтью и нефтепродуктами // Материалы 1-го Международного конгресса 2017. – 123с.

24. Технологии восстановления почв, загрязненных нефтью и нефтепродуктами. Справочник. М.: РЭФИА, НИА-Природа, 2019.- 258с.

25. Тимергазина И. Ф., Переходова Л. С. Теоретическое обоснование активности углеводород окисляющих штаммов// УДК 57.083.12:[502.65:665.6]

26. Универсальный каталог оборудования. [Электронный ресурс] URL: <http://zenova.ru/category/vozduhoduvki/model/bl-150-440> (дата обращения 19.05.2021).

27. 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, 2018. 125 с.

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

29. Цомбуева Б. В. Применение природных материалов в качестве сорбентов для очистки почв от нефтяного загрязнения // Современные проблемы науки и образования. 2016. № 6. С. 1800.

30. Ado, M. Effect of reservoir pay thickness on the performance of the THAI heavy oil and bitumen upgrading and production process [Text] / M. Ado // Technology: Journal of Petroleum Science and Engineering.- Netherlands, 2020.- PP. 147-155.

31. Antioxidant influence on microbial oil transformation// https://www.researchgate.net/publication/260887356_Antioxidant_influence_on_microbial_oil_transformation_VLIANIE_ANTIOKSIDANTOV_NA_MIKROBIOLOGICESKUU_TRANSFORMACIU_NEFTI.

32. Gruta, M. Separation of saline oily wastewater by membrane distillation [Text] / M. Gruta // Technology: Petroleum Science.- Germany, 2017.-PP. 178-185.
33. Kaiser, M. A review of refinery complexity applications [Text] / M.Kaiser// Technology: Petroleum Science.- Germany, 2017.-PP. 167-194.
34. Taleb, A. Insights into the applications of waste materials in the oil and gas industry: state of the art review, availability, cost analysis, and classification[Text] / A. Taleb // Journal of Petroleum Science and Engineering.- Netherlands, 2020.-PP. 2137-2151.
35. Zhang, Z. Technical review on flexible processing middle distillate for achieving maximum profit in China [Text] / Z. Zhang//Technology: Applied Petrochemical Research.-Germany, 2017.-PP.67-77.