

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)

«Рациональное природопользование, рециклинг и утилизация отходов»

(направленность (профиль))

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)

на тему Подходы к моделированию обезвреживания нефтешламов биологическим
способом

Обучающийся

Д.М. Забродина

(Инициалы Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

к.п.н., доцент, М.В. Кравцова

(ученая степень (при наличии), ученое звание (при наличии), Инициалы Фамилия)

Тольятти 2023

Аннотация

Выпускную квалификационную работу выполнила: Д.М. Забродина.

Тема бакалаврской работы: «Подходы к моделированию обезвреживания нефтешламов биологическим способом».

Научный руководитель: доцент, к.п.н., зав. кафедрой «Химическая технология и ресурсосбережение» М.В. Кравцова.

Цель работы: повышение эффективности обезвреживания нефтезагрязненных почв путем применения биологических методов.

Выпускная квалификационная работа изложена на 76 листах, включает 18 таблиц, 18 рисунков, список из 36 используемых источников. Выпускная квалификационная работа состоит из введения, двух разделов, заключения, списка используемых источников.

В первом разделе проведены анализ проблемы образования нефтезагрязненных грунтов и технологии переработки нефтешламов, рассмотрены методы их биологического обезвреживания. В рамках импортозамещения выбран биологический препарат, приобретение которого возможно на территории Российской Федерации. Рассмотрены теоретически возможные рецептуры, необходимые для осуществления процесса деструкции отходов нефтешлама биологическим способом.

Во втором разделе проведены анализ количественного состава нефтезагрязненного грунта и описание процесса его обезвреживания биологическим способом. Благодаря расчетам математической модели, подтверждена эффективность применения данного способа.

В заключении приведены основные выводы о проделанной работе.

Abstract

Graduate work was performed by D. M. Zabrodina.

The topic of the bachelor's work: «Approaches to modeling the neutralization of oil sludge by biological means».

Scientific supervisor: docent, Candidate of Pedagogical Sciences, head of department «Chemical technology and resource conservation» M. V. Kravtsova.

The aim of work: improving the efficiency of neutralization of oil-contaminated soils through the use of biological methods.

Graduation project consist of 76 pages, it contains 18 tables, 18 pictures and 3 literature sources. Graduation thesis consist of introduction, two chapters, a conclusion, a bibliography sources.

In the first part, the analysis of the problem of the formation of oil-contaminated soils and the technology of oil sludge processing is carried out, methods of their biological neutralization are considered. As part of import substitution, a biological drug has been selected, the purchase of which is possible on the territory of the Russian Federation. Theoretically possible formulations necessary for the process of destruction of oil sludge waste by biological means are considered.

In the second part analyzed the quantitative composition of non-polluted soil and described the process of its biological neutralization. Thanks to the calculation of the mathematical model, the effectiveness of this method has been confirmed.

In conclusion, the main conclusions about the work done are presented.

Содержание

Введение.....	5
1 Литературный обзор	7
1.1 Общая характеристика нефтяных шламов	7
1.2 Методы утилизации нефтяного шлама.....	13
1.3 Анализ и проблема образования нефтезагрязненных почв.....	16
1.4 Биохимический процесс обезвреживания нефтешламов.....	17
1.5 Обзор методов биологического обезвреживания	22
RU №2198747	30
2 Теоретический анализ подходов к моделированию процесса обезвреживания нефтешламов биологическим методом.....	35
2.2 Формирование исходных данных	45
2.3 Анализ математических моделей обезвреживания нефтешлама.....	52
2.4 Моделирование биохимического процесса в целях обезвреживания нефтезагрязненных почв	56
3 Анализ предлагаемой технологии	68
Заключение	71
Список используемой литературы и используемых источников.....	73

Введение

В нынешнее время одним из приоритетных направлений в Российской Федерации является нефтеперерабатывающая промышленность. Производственная деятельность таких предприятий негативно сказывается на различных объектах окружающей среды, и в целом – на здоровье человека.

Самарская область является одной из ведущих областей в стране по добыче и переработке нефти. «На настоящий момент в Самарской области числится 382 месторождения углеводородного сырья, в том числе на балансе нефтедобывающих предприятий – 247 месторождений. Сегодня объемы нефтедобычи составляют порядка 11 млн тонн» [20]. Острой необходимостью является внедрение новых технологий, которые смогут позволить обеспечить утилизацию образующихся отходов, а именно – нефтешламов.

Поиск наилучшего решения по обезвреживанию нефтешламов необходимо найти как можно раньше. С увеличением срока хранения нефтешламов их устойчивость в разы возрастает: происходит уплотнение бронирующих оболочек на каплях воды. Вследствие этого ухудшается испарение легких фракций, возрастают количественно механические примеси, что в дальнейшем усложняет подбор технологии для обезвреживания нефтяных шламов.

«При попадании нефтешламов в почву происходят глубокие необратимые изменения физических, физико-химических и микробиологических свойств, что приводит к потере загрязненными почвами плодородия и отторжению площадей из сельскохозяйственного использования. Срок восстановления почв, загрязненных нефтью, составляет от 2 до 15 лет» [19].

Следовательно, тема работы выбрана в зависимости от следующих факторов:

- качественный состав нефтешлама меняется спустя некоторое время, подобрать метод по его обезвреживанию становится сложнее;
- в целях сохранения целостности природной среды необходимо сократить сроки переработки нефтяных шламов;
- применяемые способы восстановления нефтезагрязненных земель, а именно механические и физико-химические, бывают неэффективны, так как не имеется универсальности их использования.

Проблема исследования: необходимость в переработке нефтезагрязненных почв и нефтяных шламов, отсутствие эффективного и экономически выгодного метода обезвреживания.

Цель работы: повышение эффективности обезвреживания нефтезагрязненных почв путем применения биологических методов.

Объект исследования: биологические способы переработки нефтезагрязненных почв.

Предмет исследования: технологический процесс получения очищенной почвы от нефтепродуктов посредством вовлечения в процесс микроорганизмов-деструкторов.

Для достижения назначенной цели необходимо выполнить комплекс задач:

- проанализировать проблемы накопления и переработки нефтепродуктов в почвах;
- провести литературный обзор в области обезвреживания нефтезагрязненных почв биологическим способом;
- провести качественный анализ нефтесодержащих отходов;
- подобрать наиболее эффективный и доступный биологический способ обезвреживания нефтесодержащих отходов;
- провести математическое моделирование биологического процесса разложения отходов нефтешлама с целью изучения эффективности данного метода;
- обосновать выбор предложенной технологии.

1 Литературный обзор

1.1 Общая характеристика нефтяных шламов

Нефтяные шламы представляют собой смесь, содержащую нефть, в состав которой входят тяжелые углеводороды, воду, а также примеси из глины, песка и минералов.

«В нашей стране ежегодно образуется более 3 млн. тонн нефтеотходов. Их количество постоянно растет: на 1 тыс. тонн сырой нефти приходится 1-5 тонн нефтешламов» [21].

Состав нефтяных шламов варьируется в очень широких диапазонах, что зависит не только от структуры физико-химических соединений, но и от способа их возникновения. Способы возникновения нефтяных шламов отображены на рисунке 1.

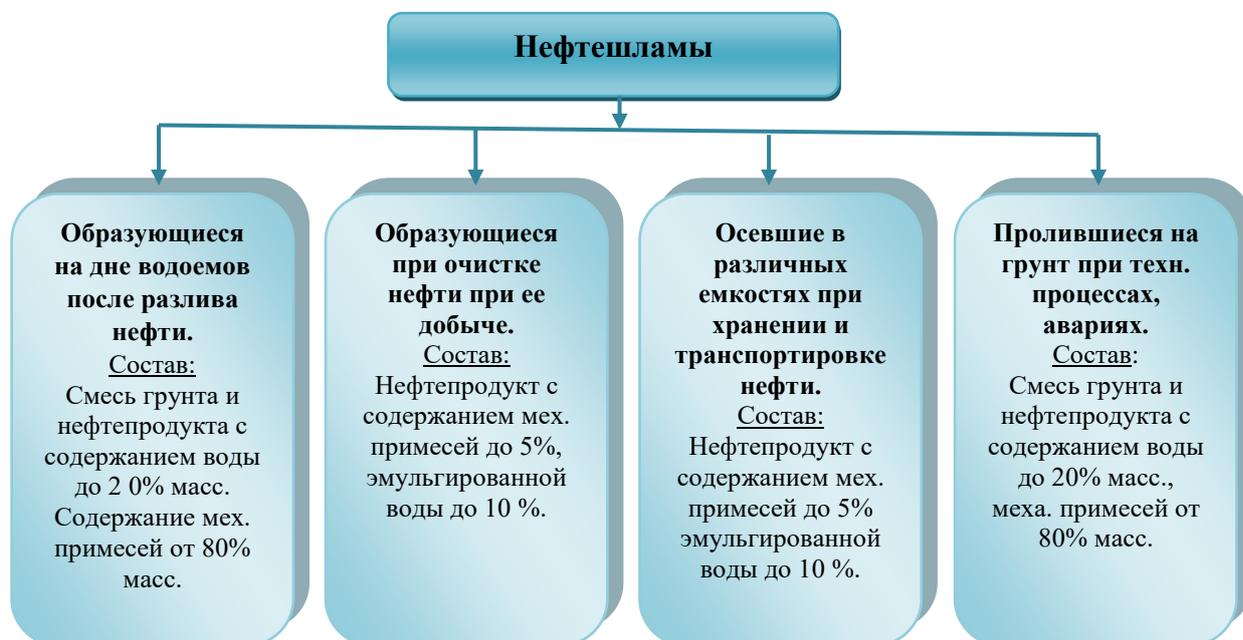


Рисунок 1 – Виды возникновения нефтяных шламов

В зависимости от источника загрязнения образования нефтяных шламов их можно классифицировать на несколько типов:

– грунтовые, образующиеся вследствие разливов на грунт нефтесодержащих продуктов в процессе производства или в результате аварийных ситуаций;

– резервуарные, или амбарные, образующиеся в результате их накопления и хранения в шламовых амбарах, где те взаимодействуют с металлом емкости, водой и воздухом;

– придонные, образующиеся на дне водоёмов в результате разливов нефти.

«Основной вклад в процесс образования нефтяных шламов вносят нефтедобывающие компании (более 1 млн. тонн нефтешламов и нефтезагрязненных грунтов), нефтеперерабатывающие заводы (0,7 млн. тонн), нефтебазы (0,3 млн. тонн), железные дороги, аэропорты, морские порты (0,5 млн. тонн)» [21].

Разновидности органических компонентов в составе нефтепродукта грунтового нефтешлама представлены в огромном количестве: это смесь неокисленных углеводородов (парафинов, нафтенов, алкилбензолов, нафталинов) и гетероциклических соединений. Различные подходы обезвреживания нефтезагрязненных почв принимаются в зависимости от качественного и количественного состава нефтешлама.

В таблице 1 представлена классификация нефтешламов в зависимости от источника образования.

Таблица 1 – Классификация нефтешламов в зависимости от источника их образования

Нефтешламы	Состав, %					
	Мех. примеси	Нефтепродукты	Асфальтены	Смолы	Парафины	Вода
1	2	3	4	5	6	7
Замазученный грунт	50-90	До 10	-	-	-	До 20
Донный шлам	15-50	10-30	6,5	18	2,5	До 60
Водонефтяная эмульсия	1,5-15	30-80	5-10	10-20	3-9	До 70

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7
Продукты зачистки резервуара	5-10	50-70	42	20	5,6	25-40
Ловушечная нефть	0,05-0,5	70-90	4-15	10-45	2-10	До 15
Буровые шламы	11-25	7-14	-	-	-	75-90
Амбарный верхний слой	0,5-1,5	90-95	9,5	-	3	1,5-5

Около 3-7% добытых и потребляемых нефтяных продуктов теряется безвозвратно в виде загрязнений или накапливается в виде отходов.

«Так во время транспортировки по морским путям часто случаются аварии, которые несут огромный вред морской флоре и фауне. Транспортировка продукта на суше сопровождается проникновением вещества в почву. Во время добычи часть нефтяного вещества проливается и затем впитывается в грунт» [25].

Согласно Федеральному классификационному каталогу отходов, или ФККО, нефтешлам относится к умеренно опасным отходам и принадлежит к 3 и 4 классам опасности. «Такой показатель говорит о высоком содержании токсичных веществ и химикатов. К этому классу относятся вещества, содержащие в составе сырую нефть и отходы из нее, включающие землю, различный мелкий мусор» [27]. В природе такие вещества перерабатываются минимум за 10 лет, что наносит колоссальный ущерб экологии.

В соответствии с каталогом отходов [30], основные виды отходов, содержащие нефтепродукты, представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Основные виды отходов, содержащие нефтепродукты

Наименование отхода	Химический состав	Код ФККО
1	2	3
Шлам очистки емкостей и трубопроводов от нефти и нефтепродуктов	Вода – 30%; предельные углеводороды – 63%; непредельные углеводороды – 2%; бензин – 2%; толуол – 2%; ксилол – 1%.	91120002393
Грунт, загрязненный нефтью или нефтепродуктами, где содержание нефти или нефтепродуктов 15% и более	Вода – 80,1%; нефтепродукты – 16,6%; оксид железа – 2,55%; диоксид кремния – 0,75%.	93110001393
Шлам механической очистки нефтесодержащих сточных вод, содержащий нефтепродукты в количестве менее 15%	Нефтепродукты – 70%; вода – 30%.	72310101394
Твердые отходы отмывки нефтесодержащих отходов и грунтов от нефти или нефтепродуктов	Грунт – 85%; нефтепродукты вязкие – 6%; нефтепродукты жидкие – 3,5%; многосернистая нефть – 5,5%.	74720512494

Анализируя таблицу 2, можно утверждать, что нефтяные шламы оказывают огромное негативное воздействие на компоненты окружающей среды:

1. Литосфера.

При попадании в почву, нефть может находиться в ней в различных состояниях:

- «в жидком подвижном состоянии в свободной, растворенной водной или водно-эмульсионной фазе в порах;
- в свободном неподвижном состоянии в порах и трещинах, выполняя роль цемента между почвенными частицами и агрегатами;
- в сорбированном состоянии, связанном с органической или органоминеральной массой;
- в виде сплошного слоя на поверхности почвы» [17].

При разливах нефти и нефтепродуктов на почвенный покров жидкие углеводороды проникают на большую глубину грунтов, в связи с чем ухудшаются агрофизические и агрохимические свойства почвы, а также обеспеченность почвы подвижными формами фосфора и азота. «Изменения микробиологических параметров почвы зафиксированы при концентрации нефти более 1-5 мл/кг. Более высокие дозы (зона стресса 1-30 мл/кг) приводят к необратимым изменениям микробиологических свойств почвы, а в дальнейшем, к нарушению ее водно-воздушного режима. Почва становится основным трофическим субстратом для углеводородоокисляющих микроорганизмов, одновременно угнетая жизнедеятельность других гетеротрофных микроорганизмов, растений и животных. Наконец, при ещё больших дозах, в зоне репрессии, нефть выступает как ингибитор биологической активности почвы» [12].

Загрязнение нефтепродуктами влияет на весь комплекс свойств почвы, определяющих ее функции:

- происходит уменьшение механической прочности почвы;
- теряется способность впитывать и удерживать влагу за счет понижения гигроскопической влажности;
- сокращение количества гумуса, ухудшение плодородия;
- образование водонепроницаемой пленки толщиной до 10 мм.

2. Атмосферный воздух.

Воздушный бассейн подвержен загрязнению нефтепродуктами не меньше, чем почвенный покров. На местах нефтяных разливов в атмосферу попадают различные загрязняющие вещества: углеводороды, сернистый ангидрид, сероводород, оксиды азота и углерода и другие. Некоторые из веществ, такие как сернистый ангидрид и двуокись азота, обладают эффектом суммации, что в совокупности еще больше может повлиять на качество воздуха.

Также стоит отметить, что испарение легких фракций нефти приводит к появлению специфического запаха.

3. Подземные и поверхностные воды.

Нефть, проникая на глубину грунта, способна распространяться с потоком подземных вод в различных «формах:

- как несмешивающаяся с водой жидкость в виде слоя нефтепродуктов;
- истинный раствор с водой (водорастворенные углеводороды);
- в эмульгированном и парообразном состоянии.

При этом изменяется запах, вкус, окраска, поверхностное натяжение, вязкость воды, уменьшается количество кислорода, появляются вредные органические вещества, вода приобретает токсические свойства и представляет угрозу не только для биоты, но и для человека в целом» [18].

4. Растительный и животный мир.

Нефтяные загрязнения нарушают экологическое состояние почвенных покровов и гидросферы, в целом изменяют структуру биоценозов. Как и было упомянуто выше, при попадании в почву нефти или нефтепродуктов происходит изменение ее химического состава и структуры.

Возможно осуществление прямого и косвенного влияния на растительный мир. «Прямое влияние реализуется 2 путями:

- нарушение физиологических процессов вследствие обволакивания поверхности стволов и листьев;
- отравление растений токсичными компонентами нефти» [5].

Зачастую после разливов нефти происходит гибель растений, а срок восстановления довольно велик – оно начинается лишь спустя 2-3 года.

Косвенное влияние выражается через загрязнение атмосферного воздуха и литосферы. В таком случае происходит гибель травяного покрова и изменение его видового состава.

«Воздействие на животный мир в основном осуществляется через изменение других природных компонентов: почв, растительности, поверхностных вод. Уничтожение растительности в большей степени затрагивает беспозвоночных животных, для которых растительный покров

является основным местообитанием. В первую очередь сокращается численность членистоногих» [5]. Анализируя работу В.М. Кибардина и Т.И. Артемьева, можно отметить, что «при разливах нефти происходит постепенное вымирание червей. Однократное нефтяное загрязнение в течение 5 лет привело к полному вымиранию популяции доминирующего вида червей *Eisenia uralensis*» [3].

Также разливы нефти приводят к миграции крупных животных на дальние расстояния.

Сбор грунтового нефтешлама – весьма затруднительный процесс, так как нефть неравномерно распределяется на любых поверхностях. Для загрузки нефтяных шламов необходимо учитывать ряд факторов: характеристики грунта и нефтепродуктов, время существования загрязнения, метеоусловия и др.

Определение объема нефтешламов также вызывает некоторые трудности, так как может быть проблематичным:

- оценка объемов разлива нефти;
- оценка емкости почв и грунтов.

Адекватно подобрать технологию обезвреживания нефтезагрязненных грунтов возможно, проанализировав различные методы утилизации нефтяного шлама.

1.2 Методы утилизации нефтяного шлама

Разнообразие состава и способов образования нефтешламов привело к разработке различных технологий, направленных на решение проблемы обезвреживания нефтяных шламов.

Способы переработки нефтесодержащих отходов представим в виде таблицы 3.

Таблица 3 – Способы переработки нефтесодержащих отходов

Метод	Разновидность метода	Достоинства	Недостатки
1	2	3	4
Термический	Пиролиз	Степень разложения отходов, более 90%; дальнейшее использование продуктов разложения	Высокие материальные и энергетические ресурсы; обеспечение высоких температур
	Сжигание в печах	Высокая эффективность, 90-98%; применимо для различных по составу нефтешламов	Большие затраты по очистке и нейтрализации дымовых газов; обеспечение высоких температур
Физический	Разделение под действием центробежных сил	Эффективность очистки до 95%; интенсификация процесса	Необходимость в специальном оборудовании (сепараторы, центрифуги)
	Отстаивание под действием гравитационных сил	Отсутствие больших капитальных и эксплуатационных затрат	Низкая эффективность разделения нефтяных шламов; образование больших объемов образуемых остатков
	Разделение фракция нефтешламов фильтрованием	Низкие эксплуатационные затраты; минимум требований к качеству исходного сырья	Необходимость в смене фильтрующего материала и его регенерация; образование не утилизируемых остатков
Физико-химический	Обработка реагентами (ПАВ, растворители), с разделением на составляющие фракции; экстракция	Интенсификация процесса, эффективность до 98%	Высокие материальные затраты на реагенты; необходимость в применении дозирующего устройства; образование не утилизируемых остатков

Продолжение таблицы 3

1	2	3	4
Химический	Капсулирование нефтешламов гидрофобными реагентами, или оксидами щелочноземельных металлов (оксиды железа и кальция, негашеная известь)	Эффективность до 98%; преобразование нефтяных отходов в порошкообразный материал, применение которого возможно в дорожном строительстве	Необходимость использования реагентов высокого качества; применение специального оборудования, что влияет на материальные и энергетические затраты
Биологический	Биоремедиация	Восстановление почвенного покрова, возможность использования существующей сельскохозяйственной техники; незначительные капитальные затраты	Подготовка участков земли для ее засеивания; длительность процесса; поддержание оптимальных температур
	Биоразложение с применением нефтедеструкторов, созданных на основе специальных штаммов бактерий	Эффективность процесса до 99%; снижение концентраций нефтепродуктов в грунтах более 70% за срок 6-12 месяцев;	Дороговизна биопрепаратов; поддержание оптимального диапазона температур

Из вышеперечисленных методов обезвреживания нефтяных шламов наиболее целесообразным является биологический метод с применением биопрепаратов. По сравнению с другими способами обезвреживания, эффективность данного метода приближена к 100%, отсутствует вероятность загрязнения окружающей среды вредными компонентами, так как препараты - нефтедеструкторы созданы на основе штаммов бактерий, выведенных из разнообразных водных и почвенных экосистем, что гарантирует экологическую безопасность. Биологические препараты не являются патогенными, и не оказывают на почву и обитающие в ней флору и фауну негативных последствий. Применение биологического метода позволяет очистить нефтезагрязненные грунты от нефтепродуктов: происходит разрушение тяжелых углеводов с образованием промежуточных

продуктов (кетонов, карбоновых кислот и т.д), которые в конечном итоге окисляются до воды и углекислого газа.

1.3 Анализ и проблема образования нефтезагрязненных почв

Вместе с ростом добычи нефти, увеличением объемов ее переработки и транспортировки обостряются проблемы утилизации неизменно увеличивающихся нефтяных загрязнений и прочих токсичных отходов. Нефтеперерабатывающие заводы и предприятия наносят вред окружающей среде и тем самым нарушают экологическую систему всей нашей планеты.

«Для загрязняющих веществ, присутствующих в нефтешламах, характерна высокая растворимость в воде и летучесть, кроме того они сами являются растворителями и могут концентрировать другие вещества. Всё это представляет опасность контакта нефтеотходов с природной средой, особенно с экологическими системами» [29].

В литосферу нефть попадает при ее разведке и добыче, при различных авариях на нефтепроводах, утечках на нефтебазах. По причине этого ежегодно на 67 млн. га сокращается земельная площадь, пригодная для земледелия. «При загрязнении почв нефтью, изменяются состав почвы, в результате чего ее очистка становится затруднительной. Нефть обволакивает почвенные частицы, из-за чего они перестают смачиваться водой и слипаются. В результате этого гибнет микрофлора и растения не получают должного питания, гибнут. Со временем, под действием атмосферного кислорода и солнечных лучей нефть может трансформироваться в более окисленное состояние и затвердевать. Из-за этого при высоких загрязнениях нефтью, почва может напоминать асфальтоподобную массу» [28]. Также нефть является очень токсичной для растений, достаточно концентрации более 2 г. на 1 кг почвы, что может привести к задержке в их развитии.

Таким образом, утилизация нефтяных шламов является обязательной мерой для предотвращения глобального загрязнения почв, необходимость обусловлена следующими причинами:

- нефтяные шламы, как отходы 3-го класса опасности, препятствуют использованию грунтов вследствие изменения их химического и морфологического состояния, что, в свою очередь, приводит к потерям плодородия земель, снижению урожайности различных культур, подавлению роста органов растений и пр.;

- самоочищение почв в природе – продолжительный по времени процесс, на осуществление которого необходимы от 2 до 15 лет;

- при объемном загрязнении грунтов нефтепродуктами происходит испарение легких фракций, что не только приводит к появлению специфичного запаха нефти, но и образует в совокупности с кислородом легковоспламеняющиеся соединения;

- длительное нахождение нефтепродуктов в землях приводит к их глубокому прониканию во все слои почвы, а в дальнейшем – способствует загрязнению подземных вод за счет содержания в нефтепродуктах смолистых соединений. Происходит образование пленки толщиной 0,4-1 мм, которая лишает доступа к кислороду к воде.

Практическое применение при утилизации нефтепродуктов нашел биохимический процесс, протекающий в аэробных условиях и представляющий собой химические превращения, протекающие с участием субъектов живой природы.

1.4 Биохимический процесс обезвреживания нефтешламов

Существующие технологии по переработке нефтяных шламов постоянно совершенствуются. Одним из перспективных методов решения проблемы обезвреживания нефтяных шламов является применение биохимических процессов. «Ключевая роль при биоразложении отводится

микроорганизмам, способствующим внутриклеточному окислению нефтяных углеводов» [15].

«В основе биохимических процессов лежит способность микроорганизмов к ферментативному окислению углеводов нефти. Биологический метод является наиболее экологически чистым, однако область его применения ограничивается конкретными условиями применения: диапазоном активности биопрепаратов, температурой, кислотностью, аэробными условиями» [2].

Для ликвидации нефтяных загрязнений разработан ряд биологических препаратов, содержащих в своем составе активный штамм деструктор, влияющий на нефтяные углеводороды.

Анализ биопрепаратов, приобретение которых возможно на территории Российской Федерации, представим в таблице 4.

Таблица 4 – Анализ биопрепаратов

Препарат	Штамм бактерий	Условия работы	Норма расхода	Содержание нефтепродукта в почве	Срок очистки	Эффективность	Цена
1	2	3	4	5	6	7	8
Ленойл СХП, Республика Башкортостан, г. Уфа	Arthrobacter sp., Bacillus brevis	+3 - +50°C, pH 6-8	5 кг сухого препарата на 100 л воды + 500 г. азотофосфорного удобрения	До 25%, свыше 25% - смешивание с чистым грунтом	4 мес.	85-100%	3800 р/кг
Путидойл, г. Новосибирск	Pseudomonas putida 36	+10 - +35°C, pH 6-8,	3-5 г/м ² грунта, подкормка – водный раствор нитроаммофоски	Не более 10% при глубине проникновения не более 15 см	1-2 мес.	70-80%	3900р/кг
Олеоворин/Биоприн, г. Москва	Acinetobacter oleovorum, дрожжи р. Candida	+3 - +45°C, pH 3,5-10	5г/м ² грунта	До 20 г/кг почвы	2-3 мес.	70-80%	2450р/кг
Родер, г. Москва	Rhodococcus ruber Ac-1513G и Rhodococcus erythropolis Ac-1514 G	+10 - +32°C, pH 5,5-7,8	10г/м ² грунта	До 5%	3-4 мес.	До 65%	2800р/кг
Бациспектин, г. Уфа	Bacillus sp	+10 - +30°C, pH 6-8	5г/кг почвы + белковая кормовая добавка Биотрин	Свыше 20%	1-2 мес.	45-60% за 40 сут.	2500р/кг

Продолжение таблицы 4

1	2	3	4	5	6	7	8
Родотрин, г. Уфа	Консорциум <i>Fusarium</i> sp., <i>Rhodococcus</i> <i>erythropolis</i> на сорбентах	+10 - +32°C; pH 6,5-8; устойчив к NaCl до 2,7%;	По вегетационным периодам, до 5г/кг нефтешлама	До 20%	3-4 мес.	До 75%	3000р/кг
Гумиком, г. Самара	Бактерии штамма <i>Rhodococcus</i> <i>wratislaviensis</i> КТ112-7	Не ниже +5°C	Концентрации препарата 0,01- 1,0% в расчете на массу почвы	15-30%	2-3 мес.	До 70%	-

В качестве биопрепарата-деструктора был выбран препарат «Ленойл СХП», порекомендовавший себя с положительной стороны:

- широкий температурный диапазон, до +50°C;
- не требует индивидуальной кормовой добавки, достаточно любого азотфосфорного удобрения;
- допустим к использованию на заболоченных территориях;
- помимо снижения концентрации нефтепродуктов, изменения свойств почвы отсутствуют: препарат соответствует нормам безопасности и не представляет опасности для жизни человека и животных.

Биопрепарат «Ленойл» создан на основе штаммов бактерий *Arthrobacter sp.* и *Bacillus brevis*, которые как по отдельности, так и в совокупности, имеют высокую окислительную активность по отношению к индивидуальным углеводородам парафинового ряда (гептан, декан, додекан), нафтенового (циклогексан), ароматическим углеводородам (бензол, толуол, о-ксилол, нафталин), к некоторым окисленным углеводородам (изопропиловый спирт, фенол). В таблице 5 приведены значения окислительной активности микроорганизмов и самого препарата.

Таблица 5 – Окислительная активность микроорганизмов и биопрепарата «Ленойл»

Субстрат	Окислительная активность, мг CO ₂ /г субстрата		
	<i>Arthrobacter sp</i>	<i>Bacillus brevis</i>	«Ленойл»
Гептан	77	113	170
Декан	33	104	140
Додекан	116	153	181
Циклогексан	99	90	110
Парафин	11	127	177
Бензол	85	69	96
Толуол	93	81	89
о-Ксилол	76	92	100
Изопропиловый спирт	62	71	89
Фенол	36	30	43

«Окисление микроорганизмами различных углеводов связывается с наличием у них ферментной оксигеназной системы, позволяющей им включать молекулярный кислород в углеводород, образуя при этом окисленные соединения. При этом оксигеназная система штамма *Bacillus brevis* более специфична для линейных углеводов, а оксигеназная система штамма *Arthrobacter sp* – для циклических углеводов» [22].

1.5 Обзор методов биологического обезвреживания

Способы утилизации нефтяных шламов являются предметом исследования большого количества научных работ, создание продуктов с полезными свойствами связано с именами разных ученых.

Проанализировав список биопрепаратов, приобретение которых возможно на российском рынке, были рассмотрены существующие технологии по обезвреживанию нефтезагрязненного грунта.

Анализируя работу №2431532 авторов С.П. Конева, Н.А. Авдеевой и Э.В. Мельникова, было установлено, что «в целях обезвреживания нефтезагрязненных земель и нефтешламов является эффективным биологическим препаратом «Дестройл», штамм бактерий *Acinetjebacter sp. JN-2*. Суспензию готовят предварительным смешиванием расчетного количества препарата с небольшим количеством воды, с последующим разведением в 0,04-0,1%-ном растворе азотнофосфорных удобрений. На очищаемый слой препарат наносят дождеванием, после чего производят периодический отбор проб очищаемого слоя на содержание в нем нефтепродуктов» [11].

Исследователи П.Ю. Мильман и Е.А. Гильванова провели «модельные испытания биопрепарата, включающего в свой состав штамм бактерий *Raenibacillus ehimensis IB-739*, не обладающих окислительной активностью, но продуцирующих циклодекстрины, или циклические олигосахариды, субстрата для их биосинтеза (крахмала), а также консорциума углеводородокисляющих микроорганизмов. Внесение в нефтезагрязненный

грунт этого биопрепарата ускоряет процесс биодegradации за счет образования соединений, способных к изменению фазового состояния углеводов нефти с гидрофобного на гидрофильное. Разработана поэтапная схема обезвреживания нефтешлама, включающая стадии: диспергирование нефтешлама в полисахаридных коллоидных растворах или с помощью биоПАВ. Для этих целей использовали полученные поверхностно-активные вещества бактерий *P. aeruginosa* RM или *Acinetobacter* sp. 15; добавления раствора биогенных элементов, необходимых для развития углеводородокисляющих ассоциаций; биодеструкция в контейнерах в аэробных, а потом и в микроаэрофильных условиях. Эффективность проведения данного эксперимента составила 70%» [14].

Так в патенте №2704654 «Способ утилизации нефтешламов» авторы А.Я. Митриковский, Л.Н. Скипин, Е.В. Гаевая, Е.В. Захарова и другие говорят о разработке «способа утилизации нефтешлама с получением почвогрунта, включающего внесение в нефтешлам фосфогипса, обработку биологическим препаратом «Дестройл», обработку гуминовым препаратом «Росток», добавление песка и торфа, а также дополнительное внесение сорбента «Глауконит». Данный метод возможно применить при утилизации нефтешламов, образующихся в процессе зачистки и промывки оборудования для хранения и транспортирования нефти и нефтепродуктов» [16].

Исследователи Л.А. Ерофеевская и Ю.С. Глязнецова в патенте №2565549 предлагают использовать «биопрепарат, подходящий для климатических условий Крайнего Севера. Препарат представляет собой твердый субстрат-носитель и колонию углеводородсодержащих микроорганизмов, выступающих в качестве биодеструкторов – штаммов *Bacillus vallismoris* ВКПМ В-11017, *Exiguobacterium mexicanum* ВКПМ В-11011, *Serratia plymuthica* ВКМ В-2819D, *Rhodococcus* sp. ВКМ Ас-2626D и минеральный питательный субстрат для бактерий. Очистка грунтов от нефти и нефтепродуктов осуществляется в условиях холодного климата за короткий

промежуток времени – 60 суток, эффективность очистки составляет более 80%» [9].

В работе F.A. Veza и M. Veukes «из почвы, хронически загрязненной креозотом и другими углеводородами (Южная Африка), выделен штамм *CN₃*, идентифицированный как *Ochrobactrum intermedium*. Способность изолята разрушать нефтяной шлам и влияние синтезируемого имбиосурфактанта на этот процесс тестировали в экспериментах с жидкой культурой 4% (об./об.) нефтешлама. Установлено, что сам микроорганизм разлагает до 40% длинноцепочечных алифатических и полициклической ароматических углеводородов, а в присутствии биосурфактанта он способен к деградации на 70% наиболее гидрофобных компонентов нефтяного шлама за 3 недели» [33]-[35].

В работе №2332362 группа исследователей Г.Г. Ягафарова, Е.Г. Ильина, С.В. Леонтьева, А.Х. Сафаров предлагают очистку нефтешлама от нефти и нефтепродуктов следующим образом: «способ включает внесение в нефтешлам в начале первого вегетационного периода биотрина, диаммофоса, опилок лиственных пород деревьев и суспензии нефтеокисляющих микроорганизмов. Причем в качестве нефтеокисляющих микроорганизмов используют биопрепарат «Родотрин» с определенной плотностью. Смесь послойно укладывают с почвой и песком, подают воздух, подвергают рыхлению без перемешивания слоев. В начале второго вегетационного периода вносят водный раствор биотрина и диаммофоса. В начале третьего вегетационного периода производят посев многолетних трав. Метод может быть использован при переработке и утилизации отходов нефтедобывающих, нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств и может быть использовано для очистки нефтешламов от нефти и нефтепродуктов» [31].

Приближенным к вышеупомянутому способу относится патент №2198747 «Способ обработки нефтяного шлама», изобретателей И.М. Габбасовой, А.А. Калимуллина, Ф.Х. Хазиева и других. «Способ относится к микробиологической очистке почв, загрязненных нефтепродуктами, и

переработке нефтешлама. Перед смешиванием с микроорганизмами и биостимулятором в нефтяной шлам добавляют чистую почву и древесные опилки, при этом в качестве микроорганизмов используют препарат «Бациспектин», полученный из штамма бактерий *Bacillus* sp. ВНИИСХМ 132, а в качестве биостимулятора - белковую кормовую добавку "Биотрин" с последующим проведением периода инкубации. Штамм не изменен генетически, соответствует принятым нормам безопасности и не представляет опасности для человека и животных. При этом нефтешлам, почву и опилки смешивают в определенном массовом соотношении, а после периода инкубации не менее 50 суток проводят дополнительную обработку биостимулятором. Способ позволяет достичь достаточно высокой степени разложения нефтешлама непосредственно в местах нахождения этого шлама, что позволяет снизить энерго- и трудозатраты» [6].

В работе исследователей Н.В. Lukins и J.W. Foster было установлено, что «некоторые бактерии метаболизируют n-алканы через метилкетоны с промежуточным образованием перекиси и вторичного спирта» [32]-[34].

Анализируя работы А.Л. Markovetz и F.W Forney, где культурой *Pseudomonas aeruginosa* осуществляется дегградация алкенов, входящих в состав органики нефтепродуктов, можно выделить, «какие реакции будет включать микробиологическое окисление алкенов: образование эпоксидов по двойной связи и образование диолов, окисление метильной группы с образованием ненасыщенных кислот» [36].

Изучение патентов позволяет сделать вывод о том, что с каждым годом появляется всё больше новых технологий для переработки нефтесодержащих отходов.

На основании представленного литературного обзора выделим достоинства и недостатки изобретений, в целях выбора отдельного патента. Данные представим в таблице 6.

Таблица 6 – Патентный поиск в области обезвреживания нефтешламов

№ патента	Обладатель патента	Авторы	Название	Характеристика	
				Достоинства	Недостатки
1	2	3	4	5	6
RU № 2565549	Общество с ограниченной ответственностью "Транснефть-Восток" (ООО "Транснефть-Восток") (RU); Открытое акционерное общество "Акционерная компания по транспорту нефти "Транснефть" (ОАО "АК "Транснефть") (RU)	Л.А. Ерофеевская, Ю.С. Глязнецова	Биопрепарат для биоремедиации нефтезагрязненных почв	1) высокая эффективность очистки в условиях холодного климата (более 80%) при температуре не менее +8°C, рН 6,8-7,0; 2) продление деструкции нефтяных углеводов за счет применения природного цеолита в качестве носителя, сочетающего свойства носителя для микроорганизмов и сорбента для нефти.	1) сложная технология приготовления препарата из нескольких штаммов микроорганизмов, предусматривающая распылительную сушку живой культуры бактерий, что вызывает их травмирование и в последующем – гибель; 2) сложный комплекс мер по восстановлению жизнедеятельности бактерий, который сложно выполнить в полевых условиях (подогрев воды до определенных температур, постоянное перемешивание).
RU № 2704654	Федеральное государственное бюджетное образовательное	А.Я. Митриковский, Л.Н. Скипин, Е.В. Гаевая,	Способ утилизации нефтешламов	1) высокая эффективность очистки от нефтешламов, около	1) дороговизна биологических препаратов, от 4000 р. за 1 кг.

Продолжение Таблицы 6

1	2	3	4	5	6
	учреждение высшего образования "Тюменский индустриальный университет" (ТИУ)	Е.В. Захарова		75%; применение метода при pH 7,0-7,8; 2) возможность использования грунта для рекультивации нарушенных земель.	
RU №2431532	Закрытое Акционерное Общество "Научно-Производственная Компания КЛИРИНГ ОЙЛ" (RU)	С.П. Конев, Н.В. Авдеева, Э.В. Мельников	Способ обезвреживания нефтезагрязненных земель и нефтешламов	1) метод не требует применения дополнительного спецоборудования; 2) возможность получения персональных рекомендаций о необходимом количестве удобрений и биопрепарата через дополнительный расчетный блок.	1) сложность приготовления суспензии, требует дополнительного периодического и интенсивного перемешивания; снижение эффективности при pH более 7.
-	Уфимский Институт биологии Уфимского Федерального исследовательского центра РАН, г. Уфа	П.Ю. Мильман, Е.А. Гильванова	Изопропанол – эффективный комплексообразователь для биотехнологии	1) проявил положительный эффект в процессе трансформации циклодекстринов;	1) сложность в выведении культуры, четкие границы pH среды и температуры; 2) дополнительное внесение комплексообразователя для

Продолжение таблицы 6

1	2	3	4	5	6
			циклодекстринов	2) высокая химическая устойчивость; 3) низкая токсичность, позволяющая избежать сложностей дальнейшей глубокой очистки; 4) хорошая растворимость в воде, позволяющая снизить энергозатраты на перемешивание смеси.	снижения ингибирующего действия.
RU № 2332362	Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Уфимский государственный нефтяной технический университет" (ГОУ ВПО УГНТУ)	Г.Г. Ягафарова, Е.Г. Ильина, С.В. Леонтьева, А.Х. Сафаров	Способ очистки нефтешлама от нефти и нефтепродуктов	1) способ повышает эффективность очистки нефтешламов от нефти и нефтепродуктов на 40-60%.	1) применение дорогостоящего биопрепарата, от 3000 р. за кг.; 2) необходимость дальнейшей очистки водного слоя и механических примесей от остаточных нефтепродуктов, а также от остатков экстрагента.
RU №	Открытое Акционерное	И.М. Габбасова,	Способ обработки	1) возможность	1) длительное проведение

Продолжение таблицы 6

1	2	3	4	5	6
2198747	Общество Акционерная нефтяная компания "Башнефть", Институт биологии Уфимского научного центра РАН	А.А. Калимулин, Ф.Х. Хазиев	нефтяного шлама	искусственного выведения штамма бактерий, что сокращает денежные расходы; 2) в холодный период времени (температура ниже 0°C) количество гетеротрофных бактерий с «Биотрином» снизилось на 5 порядков; 3) повышает степень разложения нефти до 100%.	инкубации перед добавлением дополнительного биостимулятора, около 50 сут.;

По результатам анализа литературных источников можно сказать, что существует неоднозначное отношение к различным методам переработки нефтесодержащих отходов, их оценка зависит от источников образования, времени складирования, целей и задач производства, требований к оборудованию или процессу, которые предполагаются к использованию.

Проанализируем условия работы каждого патента и сведем данные в таблицу 7.

Таблица 7 – Условия работы изобретения

Номер патента	Штамм бактерий	Условия работы
1	2	3
RU №2198747	<i>Bacillus</i> sp. ВНИИСХМ 132	Готовим смесь в массовом соотношении «смешанный шлам: микроорганизмы: биостимулятор как 1:0,005: 0,005 с последующим проведением инкубации в течение 50 суток, влажность смеси составляет 60%. При этом нефтешлам, почву и опилки смешиваем в соотношении 1:2:1. После 50 суток эксперимента необходимо дополнительно внести биопрепарат»[6].
RU № 2565549	Консорциум углеводородокисляющих микроорганизмов, включающий штаммы <i>Bacillus vallismoris</i> ВКПМ В-11017, <i>Exiguobacterium mexicanum</i> ВКПМ В-11011, <i>Serratia plymuthica</i> ВКМ В-2819D, <i>Rhodococcus</i> sp. ВКМ Ас-2626D	Биопрепарат включает упомянутые штаммы бактерий в массовом соотношении 1:1:1:1. В качестве твердого субстрата-носителя выступает измельченный мелкозернистый минерал клиноптилолит-гейландитового ряда. Штаммы бактерий формируются при температуре от +4°C до +37°C при pH среды 6-8. При очистке мерзлотно-торфяной почвы «с концентрацией нефти 13588 мг/кг препарат вносили в концентрации 200 г. на 1м ² при глубине загрязнения 20 см. По истечении 60 суток

Продолжение таблицы 7

1	2	3
		концентрация составила 7391 мг/кг. Таким образом, биodeградация нефти в мерзлотно-торфяной почве достигает 88,64%»[9].
RU №2431532	Acinetjbacter sp. JN-2	<p>Препарат готовят в виде суспензии в соотношении 0,6-1,0 г. самого препарата на 1 л. технической воды. Расход – не более 3-5 кг/га. Для активации препарата вносят азотнофосфорные удобрения с соотношением 1:1. Нефтешлам перемешивают с чистыми песком, почвой или древесными опилками в соотношении 1:1. Раз в 2 недели в смесь вносится удобрение. За 6 месяцев концентрация нефти уменьшается на 88%.</p>
RU №2704654	Acinetjbacter sp. JN-2	<p>В нефтешлам вносится «фосфогипс в количестве 0,25 массовых долей нефтешлама, «глауконит» - 4% массовых долей нефтешлама с последующим перемешиванием. Затем добавляется биопрепарат в количестве 1,5-2 г/кг нефтешлама, обрабатывается гуминовым препаратом «Росток» - 10 мл/кг нефтешлама, после чего добавляется песок- 25% массовых долейнефтешлама, торф - 50% массовых долейнефтешлама с повторным механическим перемешиванием компонентов до получения однородной массы. Эффективность очистки составляет около 77%»[16].</p>

Продолжение таблицы 7

1	2	3
RU № 2332362	Rhodococcus erythropolis АС-1339 Д	«Нефтешлам с содержанием нефти и нефтепродуктов не более 10-12% готовят для очистки. Для этого в нефтешлам вносят биотрин (3-5 г на 1 кг нефтешлама), диаммофос (2-3 г на 1 кг нефтешлама) и опилки лиственных пород деревьев (1 часть на 10 частей нефтешлама по массе). Затем нефтешлам обрабатывают биопрепаратом «Родотрин» из расчета 50 мл на 1 кг нефтешлама. В емкость закладываются по слоям нефтешлам, почва и песок. Температура должна быть не ниже 10°С. После первого года очистки концентрацию нефтепродуктов удалось снизить в 4,5-5 раз»[31].
RU № 2332362	Rhodococcus erythropolis АС-1339 Д	«Нефтешлам с содержанием нефти и нефтепродуктов не более 10-12% готовят для очистки. Для этого в нефтешлам вносят биотрин (3-5 г на 1 кг нефтешлама), диаммофос (2-3 г на 1 кг нефтешлама) и опилки лиственных пород деревьев (1 часть на 10 частей нефтешлама по массе). Затем нефтешлам обрабатывают биопрепаратом «Родотрин» из расчета 50 мл на 1 кг нефтешлама. В емкость закладываются по слоям нефтешлам, почва и песок. Температура должна быть не ниже 10°С. После первого года очистки концентрацию нефтепродуктов удалось снизить в 4,5-5 раз»[31].

Рассмотренные существующие технологии, несмотря на некоторые недостатки в виде подбора наиболее подходящих температурных условий, получили широкое использование в сфере обезвреживания нефтезагрязненного грунта в силу своей простоты и наличия дополнительных условий.

Оптимальная рецептура будет рассмотрена в разделе 2.

Выводы по разделу: в первой части работы были проанализированы виды образования нефтяных шламов, классификация их типов, а также качественный и количественный состав в зависимости от источника их образования.

Нами было аргументировано негативное воздействие нефтяных загрязнений на окружающую среду:

- загрязнение атмосферного воздуха;
- заражение подземных и грунтовых вод;
- оскуднение почвенного покрова;
- воздействие на растительный и животный миры.

На данный момент известно четыре основных способа утилизации нефтяных шламов: физический, физико-химический, химический и биологический, которые, в свою очередь подразделяются на отдельные варианты.

Проанализировав информацию, представленную в информационно-техническом справочнике наилучших доступных технологий, для обезвреживания нефтезагрязненных грунтов нами был выбран биологический метод в силу того, что он является достаточно распространенным и экономически выгодным.

В рамках импортозамещения нами был рассмотрен перечень биологических препаратов, приобретение которых возможно в Российской Федерации.

С позиции изученных научных работ, препарат «Ленойл», как деструктор, обладающий высокой окисляющей активностью, порекомендовал себя с лучшей стороны, однако имеются существенные недостатки:

- привлечения больших территорий, необходимых для процесса обезвреживания;
- поддержание нужного температурного диапазона.

В связи с этим, появляется потребность в проведении исследования нефтешламов на их качественный и количественный состав, а также поиск результативного способа обезвреживания нефтезагрязненных грунтов.

Нами были рассмотрены методы с привлечением в процесс препаратов, созданных на основе штаммов бактерий, способных разлагать нефтепродукты, что позволяет уменьшить сроки обезвреживания отходов нефтешламов. Показать эффективность исследуемого метода возможно, зная необходимые численные значения:

- коэффициента, показывающего, какая часть поглощенной нефти идет на приращение биомассы;
- коэффициента, определяющего часть нефти, разлагаемой под действием микроорганизмов.

2 Теоретический анализ подходов к моделированию процесса обезвреживания нефтешламов биологическим методом

2.1 Экспериментальные исследования нефтезагрязненных почв

Предметом исследования является грунт, загрязненный нефтепродуктами, вследствие разлива на предприятии АО «Самаранефтегаз». В соответствии с методическими указаниями проведен количественный и качественный анализ нефтезагрязненной почвы.

Определение содержания воды в пробе.

«Метод устанавливает определение воды в нефти, жидких нефтепродуктах, пластичных смазках и др.

Сущность метода состоит в нагревании пробы нефтепродукта с нерастворимым в воде растворителем и измерении объема сконденсированной воды» [8].

Ход работы:

- отобрали пробу массой 20,14 г. в предварительно взвешенную чашку, масса чашки 56,6908 г;
- выпарили пробу досуха на кипящей водяной бане;
- поставили пробу в сушильный шкаф при 105° на 30 минут;
- довели пробу до постоянной массы, поставили в эксикатор на 15 минут.

Рассчитаем объемную долю воды по формуле (1):

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

где m_1 – масса чашки с влажной пробой, г;

m_2 – масса чашки с сухой пробой, г;

m – масса пробы, взятая на анализ, г.

Результаты расчета по формуле (1):

$$W = \frac{76,8308 - 72,4987}{20,14} \cdot 100\% = 21,51\%$$

Определение количества механических примесей в пробе.

«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» [7].

Ход работы:

- отобрали навеску массой 42,70 г;
- поместили 2 бумажных фильтра в сушильный шкаф при температуре 105°C на 1 час;
- высушенный фильтр установили в воронку и смочили толуолом.

Кратность толуола к количеству нефтешлама составила 4;

- смешали нефтешлам с толуолом, горячий раствор фильтровали через подготовленный фильтр, затем осадок на фильтре промыли толуолом, пока фильтрат не стал прозрачным;
- фильтр с осадком перенесли в бюкс, стали сушить при 105°C до постоянной массы;
- бюкс охлаждали в эксикаторе в течение 1 часа.

Найдем по формуле (2) массовую долю механических примесей, %:

$$X = \frac{G_1 - G_2}{G} \cdot 100 \quad (2)$$

где G_1 - масса бюкса с фильтром и механическими примесями, г.;

G_2 - масса бюкса с фильтром, г.;

G – анализируемая навеска нефти, г.

Результаты расчёта по формуле (2):

$$X = \frac{34,5832 - 2,5649}{42,70} \cdot 100 = 74,98\%$$

Определение содержания нефтепродуктов в пробе.

«Определение массовой доли нефтепродуктов основано на экстракции из образца воздушно-сухой пробы хлороформом, отделении от полярных соединений методом колоночной хроматографии после замены растворителя на гексан и количественном определении гравиметрическим методом» [24].

Ход работы:

- отобрали навеску нефтешлама массой 3,08 г;
- поместили навеску в стакан на 150 см³, провели экстракцию путем добавления 10 см³ хлороформа, перемешивали смесь в течение 5 минут. экстракция проводилась 3 раза, пока последняя порция экстракта не стала бесцветной;
- профильтровали экстракт через фильтр «красная лента», промыв осадок в колбе 5 см³ хлороформа;
- хлороформный экстракт выпаривали на водяной бане, в целях удаления хлороформа;
- осадок, оставшийся в стакане, растворили в 5 см³ гексана;
- пропустили раствор через хроматографическую колонку, заполненную оксидом алюминия, в предварительно взвешенный стаканчик, массой 39,9003 г. после этого промыли колонку 3 см³ гексана;
- удалили из смеси гексан, оставив его испаряться на некоторое время при комнатной температуре. масса стаканчика с нефтепродуктами составила 40,0084 г;
- масса нефтепродуктов составила 0,1081 г.

Найдем по формуле (3) содержание нефтепродуктов в нефтешламе, %:

$$X = \frac{A}{B} \cdot 0,1 \quad (3)$$

где А - найденное количество нефтепродуктов, мг;

V - анализируемая навеска образца, г.

Результаты расчета по формуле (3):

$$X = \frac{108,1}{3,08} \cdot 0,1 = 3,51$$

Также в лабораторных условиях определен качественный состав, соответственно, самого нефтепродукта.

Определение кислотности нефтепродукта.

«Кислотность нефти и нефтепродуктов зависит от содержания в них нафтеновых, карбоновых и оксикарбоновых кислот, фенолов и других соединений кислотного характера» [1].

Ход работы:

- «в колбу вместимостью 50 мл налили 1 мл 85% этилового спирта, кипятили некоторое время для удаления из спирта углекислого газа;
- в горячий спирт прилили индикатор метиловый красный и нейтрализовали его раствором гидроксида калия. Окраска из красного цвета перешла в желтый цвет;
- в колбу с нейтрализованным раствором добавили 1 мл нефтепродукта и прокипятили его для удаления углекислого газа;
- к горячему раствору добавили 2 капли индикатора и протитровали 0,05н раствором гидроксида калия» [1]. Раствор приобрел красный оттенок, что указывает на наличие в нем карбоновых кислот и других соединений.

Кислотность нефтепродукта, в мг КОН/100 мл, определим по формуле (4):

$$X = \frac{V_1}{V} \cdot T \cdot 100 \quad (4)$$

где V_1 – объем 0,05н спиртового раствора КОН, пошедший на титрование пробы, мл;

V – объем испытуемого нефтепродукта, мл;

T – титр 0,05н раствора КОН, мл.

Результаты расчёта по формуле (4):

$$X = \frac{0,3}{1} \cdot 0,0028 \cdot 10 = 0,084$$

Испытание на медную пластинку.

«Нефтепродукты строго контролируются на содержание серосодержащих соединений. Из качественных методов определения активных серосодержащих соединений в лабораторной практике наибольшее применение нашла проба на медную пластинку, или Докторская проба. Проба очень чувствительна и позволяет обнаружить сероводород при его содержании 0,0006%. На наличие сероводорода в нефтепродукте указывает выпадение осадка от бледно-серого до черного цвета» [1].

Ход работы:

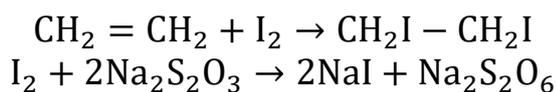
- предварительно подготовили медную пластинку, смочив ее растворителем и отшлифовав абразивной бумагой. Протирали ее чистой ватой, пока на вате не перестала появляться металлическая пыль, после чего внесли ее в растворитель гексан. Далее прикасались к пластинке через беззольный фильтр или щипцами;
- с помощью пинцета опустили пластинку к испытуемому нефтепродукту объемом 1 мл;
- при температуре 50°C выдерживали пластинку в нефтепродукте в течение 2 часов;
- по истечении времени, пластинку извлекли из пробирки и промыли толуолом, просушили на фильтровальной бумаге.

Сравнивая просушенную пластинку со свежешлифованной, возможно установить характерные изменения – первоначальный блеск пластинки

отсутствует, неравномерно на ней образовался налет серого цвета. Данные изменения указывают на наличие сероводорода в пробе нефтепродукта.

Определение содержания непредельных углеводородов в нефтепродуктах.

«Сущность метода заключается в обработке испытуемого нефтепродукта спиртовым раствором йода, оттитровывании свободного йода раствором тиосульфата натрия и определении йодного числа в граммах йода, присоединяющегося к 100 г. нефтепродукта. Массовую долю непредельных углеводородов определяют по йодному числу и средней молекулярной массе испытуемого нефтепродукта» [1]. Непредельные углеводороды легко присоединяют атомы галогенов, реакция идет по уравнению:



Ход работы:

- пробу нефтепродукта массой 1,5 г. растворили в 15 мл этилового спирта;
- добавили в колбу 15 мл спиртового раствора йода, плотно закрыли пробкой, предварительно смоченной йодистым калием, и встряхнули колбу;
- прилили в колбу 150 мл дистиллированной воды, встряхивали колбу в течение 5 минут и оставили на некоторое время в темноте;
- стенки колбы ополоснули дистиллированной водой, далее добавили 15 мл раствора йодистого калия и оттитровали избыток йода 0,1н раствором тиосульфата натрия. Раствор окрасился в светло-желтый цвет.

Внесли в колбу 1 мл крахмала и продолжали титрование до тех пор, пока не исчезнет сине-фиолетовая окраска.

После проведения опыта йодное число вычислили по формуле 5:

$$\checkmark\text{Ч} = \frac{(V_1 - V)}{G} \cdot T \cdot 100 \quad (5)$$

где V_1 – количество раствора гипосульфита, израсходованное на титрование йода в холостом опыте, мл;

V – количество раствора гипосульфита, израсходованное на титрование йода в пробе исследуемого вещества, мл;

T – титр 0,1н раствора тиосульфата натрия, выраженный в граммах йода, г I_2 /мл;

G – масса нефтепродукта, г.

Результаты расчета по формуле (5):

$$\checkmark\text{Ч} = \frac{(12,7 - 11,8)}{1,5} \cdot 0,0158 \cdot 100 = 0,94$$

Массовую долю непредельных углеводородов вычислим по формуле 6:

$$X = \frac{\checkmark\text{Ч}}{254} \cdot M \quad (6)$$

где M – средняя молекулярная масса непредельных углеводородов анализируемого нефтепродукта;

254 – молекулярная масса йода.

$$X = \frac{0,94}{254} \cdot 77 = 0,28$$

В таблицу 8 занесем данные проведенного качественного анализа нефтешлама.

Таблица 8 – Качественный анализ нефтешлама

Наименование компонента	Методика расчета	Содержание, %
Содержание воды	ГОСТ 2477-65	21,51
Содержание механических примесей	ГОСТ 10577-78	74,98
Содержание нефтепродуктов	ПНД Ф 16.1:2.2.2.2.3:3.64-10	3,51

Определение класса опасности методом биотестирования.

«Метод основан на определении смертности дафний (*Daphnia magna* Straus) при воздействии токсических веществ, присутствующих в исследуемой пробе, по сравнению с контрольной культурой в среде, не содержащей токсических веществ» [23].

Ход работы:

- отобрали пробу нефтезагрязненного грунта массой 100, 13 г. Прилили 400 мл дистиллированной воды и перемешивали до тех пор, пока состав не станет однородным. Профильтровали раствор через фильтр и измерили рН. рН составляет 7,9;
- в стеклянный стакан объемом 100-200 мл перенесли 100 мл подготовленной вытяжки;
- в 4 аналогичных стакана внесли культивационную воду, после чего в первый стакан добавили 20 мл водного экстракта, во второй стакан – 20 мл из первого стакана и т.д.;
- вместе с тем, с разбавленной тестируемой водой в отдельные стаканы внесли 180 мл исходной вытяжки для тестирования и 180 мл культивационной воды;
- получили 6 вариантов тестируемых проб, каждая, включая контрольную:
 - а) исходная (не разбавленная) водная вытяжка, 100%;
 - б) вытяжка, разбавленная в 10 раз, 10%;
 - в) вытяжка, разбавленная в 100 раз, 1%;
 - г) вытяжка, разбавленная в 1000 раз, 0,1%;

- д) вытяжка, разбавленная в 10000 раз, 0,01%;
- е) культивационная вода» [23].

– поместили во флаконы по 50 мл исследуемой пробы. Подсадили к ним по 10 дафний, возрастом 6-24 ч. Пробы воды и тест-организмы поместили во вращающуюся кассету;

– провели учет смертности дафний в опыте и контроле спустя 24 часа и 48 часов. В таблицу 9 внесли результаты эксперимента;

Таблица 9 – Результаты биотестирования дафний

Процентное содержание	Первоначальное количество дафний	Через 24 часа эксперимента	Через 48 часов эксперимента
0%	10	10	9
	10	10	8
	10	10	9
0,01%	10	9	6
	10	9	7
	10	10	7
0,1%	10	8	4
	10	8	4
	10	9	4
1%	10	7	2
	10	7	3
	10	8	1
10%	10	6	1
	10	6	1
	10	7	2
100%	10	4	1
	10	5	0
	10	4	0

– «при определении острой токсичности установили среднюю летальную кратность разбавления вод, водных вытяжек, вызывающую гибель 50% тест-объектов за 48-часовую экспозицию (ЛКР₅₀₋₄₈) и безвредную кратность разбавления вод, водных вытяжек, вызывающую гибель не более 10% тест-объектов за 48-часовую экспозицию (БКР₁₀₋₄₈).

Для определения острой токсичности рассчитали процент погибших в тестируемой воде дафний по сравнению с контролем по формуле 7:

$$A = \frac{x_k - X_k}{x_k} \cdot 100\% \quad (7)$$

где x_k - количество выживших дафний в контроле (среднее значение из трех параллельных измерений);

X_k - количество выживших дафний в тестируемой воде (среднее значение из трех параллельных измерений)» [23].

Результаты расчета по формуле (7):

$$A_1 = \frac{10 - 9}{10} \cdot 100\% = 10\%;$$

$$A_2 = \frac{10 - 7}{10} \cdot 100\% = 30\%;$$

$$A_3 = \frac{10 - 4}{10} \cdot 100\% = 60\%;$$

$$A_4 = \frac{10 - 1}{10} \cdot 100\% = 90\%;$$

$$A_5 = \frac{10 - 0}{10} \cdot 100\% = 100\%.$$

При $A_3=60\%$ - ЛКР летальность дафний больше 50%.

Рассчитаем величину BKP_{10-48} по формуле 8:

$$BKP_{10-48} = 10 \frac{(\lg P_6 - \lg P_M) \cdot (A_M - 0,1)}{A_M - A_6} + \lg P_M \quad (8)$$

где P_6 и P_M - наибольшая и наименьшая величины разбавлений, при которых процент погибших дафний в тестируемой воде ближе всего к величине 10%.

Результаты расчета по формуле (8):

$$\text{БКР}_{10-48} = 10^{\frac{(\lg 81 - \lg 9) \cdot (0,3 - 0,1)}{0,3 - 0,2}} + \lg 9 = 2,86$$

$$\text{БКР}_{10-48} = 10^{2,86} = \text{в } 724 \text{ раза}$$

По таблице 10 определим класс опасности.

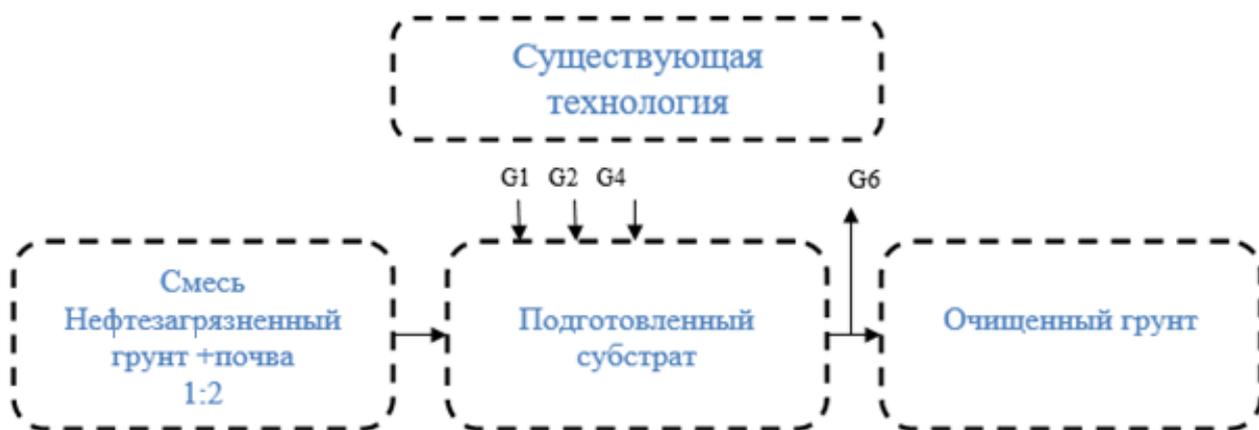
Таблица 10 – Определение класса опасности

Класс опасности	Значение ТКР
1	>10000
2	от 10000 до 1001
3	от 1000 до 101
4	<100
5	1

Величина БКР_{10-48} составляет 724, следовательно, нефтезагрязненный грунт можно отнести к 3 классу опасности.

2.2 Формирование исходных данных

На рисунках 2-3 представлены схемы, основанные на внесении биологического препарата «Ленойл» в нефтезагрязненный грунт по существующей и предлагаемой технологии по обезвреживанию отходов нефтешламов.



G1 – биопрепарат «Ленойл»; G2 – минеральное удобрение; G4 – древесные опилки; G6 – биомасса

Рисунок 2 – Существующая технология процесса обезвреживания



G1 – биопрепарат «Ленойл»; G2 – минеральное удобрение; G3 – иловый осадок; G4 – древесные опилки; G5 – пивной жмых; G6 – биомасса

Рисунок 3 - Предлагаемая технология процесса обезвреживания нефтезагрязненного грунта

Было подготовлено 10 образцов нефтезагрязненного грунта, 5 из которых были оставлены в теплом месте, температура около +20°C, а другие 5 образцов – в холодном месте, температура около +5°C. Для образца 1 применена рецептура согласно патенту [6].

Рецептура исследуемых образцов представлена в таблице 11.

Таблица 11 – Рецептура исследуемых образцов

Номер образца	Рецептура	Массовое соотношение, г	Процентное соотношение, %
Образец 1	Нефтезагрязненный грунт, почва, опилки, минеральное удобрение, биопрепарат	75, 150, 75, 1,5 1,5	24,8, 49,5, 24,8, 0,5, 0,5
Образец 2	Нефтезагрязненный грунт, иловый осадок 1, опилки, минеральное удобрение, биопрепарат	75, 150, 75, 1,5 1,5	24,8, 49,5, 24,8, 0,5, 0,5
Образец 3	Нефтезагрязненный грунт, иловый осадок 2, опилки, минеральное удобрение, биопрепарат	75, 150, 75, 1,5 1,5	24,8, 49,5, 24,8, 0,5, 0,5
Образец 4	Нефтезагрязненный грунт, почва, опилки, пивной жмых, минеральное удобрение, биопрепарат	75, 75, 75, 75, 1,5 1,5	24,8, 24,8, 24,8, 24,8, 0,5, 0,5
Образец 5	Нефтезагрязненный грунт, почва; активный ил после пиролиза, как сорбент, заменяющий опилки; минеральное удобрение, биопрепарат	25, 50, 25, 1,5, 1,5	24,3, 48,5, 24,3, 0,5, 0,5

Образец 1.

К 75 г. нефтезагрязненного грунта добавили 150 г. почвы и 75 г. опилок. Затем добавили к исследуемой смеси 1,5 г. минерального удобрения

и 1,5 г. биопрепарата «Ленойл», предварительно разведенного в 30 мл воды. Смесь тщательно перемешали и увлажнили ее водой.

Образцы 2 и 3.

Смеси 2-го и 3-го образца выполнены аналогично с первым, однако 150 г. почвы заменили 150 г. иловым осадком 1 – активный ил с жигулевских очистных сооружений и иловым осадком 2 – активный ил с предприятия «Тольяттикаучук», соответственно.

Образец 4.

К 75 г. нефтезагрязненного грунта добавили 75 г. почвы, 75 г. опилок и 75 г. пивного жмыха. Затем добавили к исследуемой смеси 1,5 г. минерального удобрения и 1,5 г. биопрепарата «Ленойл», предварительно разведенного в 30 мл воды. Смесь также тщательно перемешали и увлажнили водой.

Образец 5.

К 25 г. нефтезагрязненного грунта добавили 50 г. почвы и 25 г. активного ила после пиролиза, как сорбирующего компонента. Затем добавили к исследуемой смеси 0,5 г. минерального удобрения и 0,5 г. биопрепарата «Ленойл», предварительно разведенного в 10 мл воды. Смесь также тщательно перемешали и увлажнили водой.

Все 10 образцов хранились на открытом воздухе в целях аэрирования смеси. Перемешивание проб осуществлялось 1 раз в неделю. На рисунке 4 представлен замешанный образец исследуемого отхода.



Рисунок 4 – Замешанный образец исследуемого отхода

Процесс обезвреживания нефтезагрязненного грунта разделен на 2 этапа: в первые 2 недели осуществлялось периодическое перемешивание смеси и увлажнение пробы по мере необходимости, во вторые 2 недели в анализируемые образцы вносили минеральное удобрение в их первоначальном количестве в качестве биостимулятора.

По истечению каждого этапа, были произведены эксперименты, позволяющие определить изменение концентрации нефтепродуктов в загрязненной почве.

Результаты проведенного исследования представлены в таблицах 12-14.

Таблица 12 – Результаты проведенных экспериментов в теплом месте

Наименование показателя	Показатели исходной пробы	Номер пробы									
		Результат по истечению 2 недель (первый этап)					Результат по истечению 4 недель (второй этап)				
		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Механические примеси, %	74,98	75,12	75,08	75,12	74,99	74,98	75,26	75,11	75,27	75,00	74,99
Нефтепродукты, %	3,51	3,14	3,33	3,15	3,29	3,45	2,79	2,98	2,82	2,95	3,29
Расход воды на поддержание оптимальных условий, мл	-	50	20	20	50	17	15	10	10	15	5

Таблица 13 – Результаты проведенных экспериментов в холодном месте

Наименование показателя	Показатели исходной пробы	Номер пробы									
		Результат по истечению 2 недель (первый этап)					Результат по истечению 4 недель (второй этап)				
		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Механические примеси, %	74,98	75,06	75,04	75,05	74,98	74,98	75,13	75,10	75,19	74,99	74,99
Нефтепродукты, %	3,51	3,19	3,42	3,17	3,35	3,46	2,85	3,15	2,89	3,01	3,32

Продолжение таблицы 13

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Расход воды на поддержание оптимальных условий, мл	-	50	20	20	50	17	10	10	10	10	3

Таблица 14 – Эффективность обезвреживания грунта в теплом месте

Образец пробы из теплого места	Эффективность очистки на 1 этапе (2 недели), %	Эффективность очистки на 2 этапе (4 недели), %	Образец пробы из холодного места	Эффективность очистки на 1 этапе (2 недели), %	Эффективность очистки на 2 этапе (4 недели), %
1	10,54	20,51	1	9,12	18,80
2	5,13	15,10	2	2,56	10,26
3	10,26	19,66	3	9,69	17,66
4	6,27	15,95	4	4,56	14,25
5	1,71	6,27	5	1,42	5,41

После заключительного этапа обезвреживания грунта визуально была определена структурность земли: частицы почвы овальные, распадаются при долгом воздействии водой, имеют рыхлую поверхность. Запах нефтепродуктов остался едва ощутимым в образцах 1,3 и 4.

Анализируя приведенные таблицы, видно, что наиболее эффективно процесс обезвреживания нефтезагрязненного грунта произошел в образцах, оставленных при температуре +20°C. Наилучшим результатом в области эффективности очистки почвы стали образцы 1, 3, 4, к которым помимо препарата, обладающим высокой углеводородокисляющей активностью, были внесены иловый осадок 2 и отработанный пивной жмых.

2.3 Анализ математических моделей обезвреживания нефтешлама

К одним из применяемых и эффективных перспективных методов можно отнести очистку нефтезагрязненных почв, с применением бактерий, способных разлагать нефть. Очистка почв от нефти и нефтепродуктов является важной проблемой защиты окружающей среды. Представить динамику изменения концентрации нефти в загрязненной почве возможно при применении математического моделирования.

Математическое моделирование является одним из современных методов, позволяющих моделировать и прогнозировать абсолютно разные процессы, в том числе и биохимические.

Составление математических моделей актуально в нынешнее время, так как при исследовании биохимических процессов модель не ставит никаких ограничений: задачи могут заключать в себе различные признаки и особенности.

Кинетику изменения биомассы возможно описать при помощи большого количества математических моделей. Для описания процесса изменения количества нефти под действием микроорганизмов был проведен

поиск наиболее подходящей модели, изучены характеристики следующих моделей.

Модель Н.Д. Иерусалимского. В 1965 году им был сформулирован закон «лимитирующего фактора» для ферментативных процессов. Также Иерусалимский показал, что «при отсутствии продукта скорость роста биомассы максимальна» [10], то есть данная модель учитывает рост клеток не только от концентрации субстрата, но и от продуктов метаболизма. Их накопление является ингибирующим фактором для роста биомассы. Модель имеет вид, представленный в формуле (9):

$$\mu = \frac{\mu_m \cdot P}{1 + \frac{P}{K_p}} \quad (9)$$

где K_p – кинетическая константа ингибирования продуктом, г/л;

μ_m – максимальная удельная скорость роста;

P – концентрация продуктов метаболизма.

Модель П.Ф. Ферхюльста. Он установил, что удельная скорость отмирания биомассы принята пропорциональной плотности (биомассе) популяции клеток, также он учел системный фактор, который ограничивает рост этой популяции клеток. «Стоит отметить, что при малых значениях количества клеток их численность возрастает экспоненциально, а при больших – приближается к определенному пределу K . Эта величина называется емкостью популяции клеток, определяется ограниченностью пищевых ресурсов и другими факторами» [26]. Модель имеет вид, представленный в формуле (10):

$$\frac{dx}{dt} = r \cdot x \cdot \left(1 - \frac{x}{K}\right) \quad (10)$$

где r – количество клеток;

x – удельная скорость роста клеток, сутки⁻¹;

K – ёмкость популяции, характеризующая предельную численность популяции клеток.

Модель Н.В. Степановой. Было допущено, что «однородность клеток в микробной популяции относительна, большую роль в процессах роста играет возрастная структура. Клетки разбиты на 2 группы – молодые и старые. Клетки первой группы интенсивно растут, но не достигли физиологической зрелости и неспособны делиться, а члены второй группы способны к делению, процесс может быть задержан с помощью ингибиторов» [26]. Модель для молодых и старых клеток может быть записана в следующем виде, где множитель 2 предполагает, что старая клетка делится на две молодые:

$$\begin{aligned}\frac{dN_1}{dt} &= \frac{2 \cdot N_2}{T_2} - \frac{N_1}{T_1} - D \cdot N_1, \\ \frac{dN_2}{dt} &= \frac{N_1}{T_1} - \frac{N_2}{T_2} - D \cdot N_2,\end{aligned}$$

где N_1, N_2 – численность молодых и старых клеток;

T_1, T_2 – среднее время созревания молодой клетки и время пребывания старой клетки в репродуктивном периоде;

D – скорость протока.

Модель Ж.Л. Моно. Как и у Н.Д. Иерусалимского, модель учитывает лимитирующее действие субстрата, то есть причиной ограничения роста может быть недостаток пищи. «Известно, что в условиях лимитирования по субстрату скорость роста растёт пропорционально концентрации субстрата, а при избытке субстрата выходит на постоянную величину, определяемую генетическими возможностями популяции клеток. В течение некоторого времени численность популяции растёт экспоненциально, пока скорость роста не начинает лимитироваться какими-то другими факторами» [26].

Модель имеет вид, представленный в формуле (11):

$$\mu = \frac{\mu_{\max} \cdot S}{K_s + S} \quad (11)$$

где μ_{\max} – максимальная удельная скорость роста;

S – концентрация субстрата;

K_s - константа полунасыщения, равная концентрации субстрата, при которой скорость роста равна половине от максимальной.

Было решено описать процесс, используя модель Моно.

Она имеет ту же форму, что и «уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра, и уравнение скорости катализируемой ферментом реакции с одним субстратом, предложенной Анри и Михаэлисом и Ментен» [10]. «При этом формула Михаэлиса-Ментен отражает более глубокие закономерности кинетики ферментативных реакций, которые в свою очередь определяют жизнедеятельность и рост микроорганизмов, этим и определяется сходство уравнений Михаэлиса-Ментен и уравнения Моно» [26].

Уравнение Моно имеет ряд преимуществ:

- широко применяется в моделировании благодаря своей простоте;
- учитывает основные факторы, воздействующие на биомассу в изучаемом процессе (концентрации субстратов и микроорганизмов, разложение нефти под действием физико-химических факторов и под действием микроорганизмов, скорости роста и отмирания клеток);
- наиболее применимо для кинетики клеточного роста и процессов утилизации субстрата в биохимической инженерии.

2.4 Моделирование биохимического процесса в целях обезвреживания нефтезагрязненных почв

Чтобы подтвердить обоснованность применения данного биопрепарата, построим графики зависимости изменения концентрации нефтепродуктов в почве от времени через программу Matchad.

Численные значения параметров будущей математической модели по каждому образцу исследования представлены в таблице 15.

Таблица 15 – Принятые обозначения и численные значения параметров

Символ	Наименование	Размерность	Численное значение
1	2	3	4
t	время	мес.	4
σ	коэффициент, определяющий часть нефти, разлагаемой под действием микроорганизмов	-	0,85
μ	максимальная скорость роста микроорганизмов при данных условиях	1/сутки	0,04
K	константа, численно равная концентрации субстрата, при которой скорость роста культуры равна половине от максимальной	-	$4,7 \cdot 10^4$
C1	часть компонентов нефти, разлагаемая под действием физико-химических факторов	мг/кг	$C1 = (1 - \alpha) \cdot C3$
C2	часть компонентов нефти, разлагаемая под действием микроорганизмов	мг/кг	$C2 = \alpha \cdot C3$
C3	концентрация нефти в почве	мг/кг	35097
M	концентрация микроорганизмов	мг/кг	$8,8 \cdot 10^5$
δ	коэффициент, зависящий от характера загрязнений и свойств почвы	-	1
λ	скорость отмирания клеток	-	0,4
α	коэффициент, показывающий, какая часть поглощенной нефти идет на приращение биомассы	-	0,31

Время, за которое осуществляется процесс окисления нефтепродуктов, принято равным 4, так как «степень биодеструкции углеводородов при

начальной концентрации нефтепродуктов в почве 10-25% достигает 85-100% за 120 суток» [13], т.е. 4 месяца. Следовательно, коэффициент, определяющий часть нефти, разлагаемой под действием микроорганизмов, приняли равным минимальной допустимой эффективности, выраженной в долях – 0,85.

Значение концентрации микроорганизмов указано в протоколе исследования биопрепарата-нефтедеструктора «Ленойл».

Максимальная скорость роста микроорганизмов близка к 0, т.к. микроорганизмы биопрепарата в течение периода обезвреживания гибнут. Примем значение, близкое к 0, равным 0,04.

Константу, численно равной концентрации субстрата, при которой скорость роста культуры равна половине от максимальной, возможно рассчитать по уравнению Моно, формула 12:

$$K = \frac{\mu_{\max} \cdot S}{\mu} - S, \quad (12)$$

где μ_{\max} - максимальная скорость роста микроорганизмов, 1/сутки;

S – концентрация субстрата, мг/кг;

μ - усредненная скорость роста микроорганизмов, равная 0,017.

Результаты расчета по формуле (12):

$$K = \frac{0,04 \cdot 35097}{0,017} - 35097 = 4,7 \cdot 10^4$$

Владимир Васильевич Водопьянов выявил, что «в первые 3-4 дня скорость отмирания микроорганизмов имеет взрывообразный характер, а в дальнейшем скорость изменения численности микроорганизмов стабилизируется. Это связано с тем, что в природно-технических системах, возникших при загрязнении большими дозами нефти, микроорганизмы не оказывают существенного влияния на процесс разложения нефти в

начальный период загрязнения, а токсичность действия нефти на микроорганизмы более значима, чем другие факторы» [4]. Основываясь на данных ученого, можно допустить, что скорость отмирания клеток не зависит от времени, потому принимаем значение, равным $0,1 < \lambda < 1$.

Также опираясь на издания В.В. Водопьянова, спрогнозировавшего поведение параметров биосистемы после загрязнения и в процессе восстановления, и его экспериментальные данные, для составления будущей математической модели были приняты усредненные значения коэффициентов:

- зависящего от характера загрязнений и свойств почвы, равен 1;
- показывающего, какая часть поглощенной нефти идет на приращение биомассы с течением времени, принят равным 0,31.

Модель запишем в следующем виде:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC_1(t)}{dt} = -\delta \cdot C_1(t) \\ \frac{dC_2(t)}{dt} = \frac{-\alpha \cdot \mu \cdot C_2(t)}{C_2(t) + K} \cdot M(t) \\ \frac{dC(t)}{dt} = \frac{dC_1(t)}{dt} + \frac{dC_2(t)}{dt} \\ \frac{dM(t)}{dt} = \frac{\mu \cdot C_2(t)}{C_2(t) + K} - \lambda \cdot M(t) \end{array} \right.$$

Введем матрицу для решения задачи и составим систему дифференциальных уравнений для каждой C_n и M . Данные представлены на рисунке 5.

$$C := \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ M \end{pmatrix} \quad D(t, C) := \begin{pmatrix} -\delta \cdot C_1 \\ \frac{-\alpha \cdot \mu \cdot C_2}{C_2 + K} \cdot C_4 \\ -\delta \cdot C_1 + \left(\frac{-\alpha \cdot \mu \cdot C_2}{C_2 + K} \cdot C_4 \right) \\ \frac{\mu \cdot C_2}{C_2 + K} \cdot C_4 - \lambda \cdot C_4 \end{pmatrix}$$

n := 1..1000

z := rkfixed(C, 0, 100, 1000, D)

Рисунок 5 – Решение задачи через дифференциальные уравнения

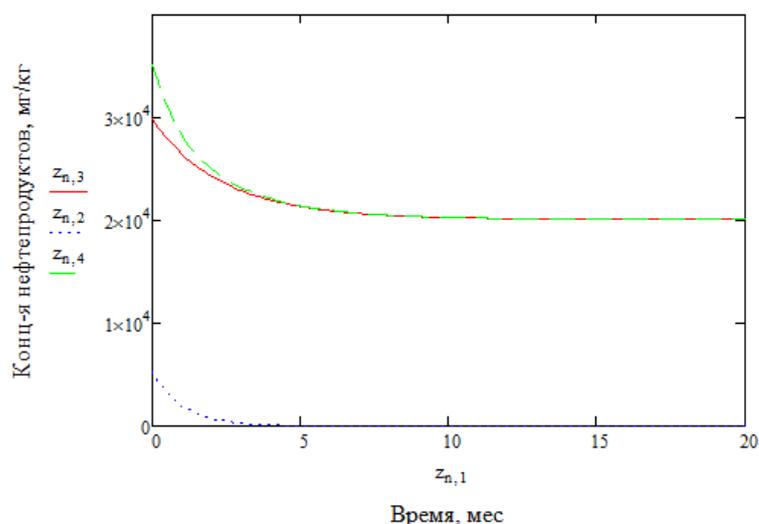
Решение системы дифференциальных уравнений представлено на рисунке 6.

	1	2	3	4	5
1	0	5.265·10 ³	2.983·10 ⁴	3.51·10 ⁴	8.8·10 ⁵
2	0.1	4.764·10 ³	2.942·10 ⁴	3.418·10 ⁴	8.468·10 ⁵
3	0.2	4.31·10 ³	2.902·10 ⁴	3.333·10 ⁴	8.148·10 ⁵
4	0.3	3.9·10 ³	2.865·10 ⁴	3.255·10 ⁴	7.841·10 ⁵
5	0.4	3.529·10 ³	2.829·10 ⁴	3.182·10 ⁴	7.545·10 ⁵
6	0.5	3.193·10 ³	2.794·10 ⁴	3.114·10 ⁴	7.26·10 ⁵
7	0.6	2.889·10 ³	2.762·10 ⁴	3.05·10 ⁴	6.986·10 ⁵
8	0.7	2.614·10 ³	2.73·10 ⁴	2.992·10 ⁴	6.722·10 ⁵
9	0.8	2.366·10 ³	2.7·10 ⁴	2.937·10 ⁴	6.467·10 ⁵
10	0.9	2.14·10 ³	2.672·10 ⁴	2.886·10 ⁴	6.223·10 ⁵
11	1	1.937·10 ³	2.644·10 ⁴	2.838·10 ⁴	5.988·10 ⁵
12	1.1	1.752·10 ³	2.618·10 ⁴	2.793·10 ⁴	5.761·10 ⁵
13	1.2	1.586·10 ³	2.593·10 ⁴	2.752·10 ⁴	5.543·10 ⁵
14	1.3	1.435·10 ³	2.569·10 ⁴	2.713·10 ⁴	5.333·10 ⁵
15	1.4	1.298·10 ³	2.546·10 ⁴	2.676·10 ⁴	5.131·10 ⁵
16	1.5	1.175·10 ³	2.525·10 ⁴	2.642·10 ⁴	...

Z1 – время протекания процесса, мес.; Z2 – изменение концентрации компонентов нефти, разлагаемых под действием физико-химических факторов; Z3 – изменение концентрации нефти в почве, разлагаемых под действием микроорганизмов-биодеструкторов; Z4 – изменение концентрации компонентов нефти разлагаемых под действием физико-химических факторов и под действием микроорганизмов-биодеструкторов; Z5 – изменение концентрации микроорганизмов.

Рисунок 6 - Решение системы дифференциальных уравнений

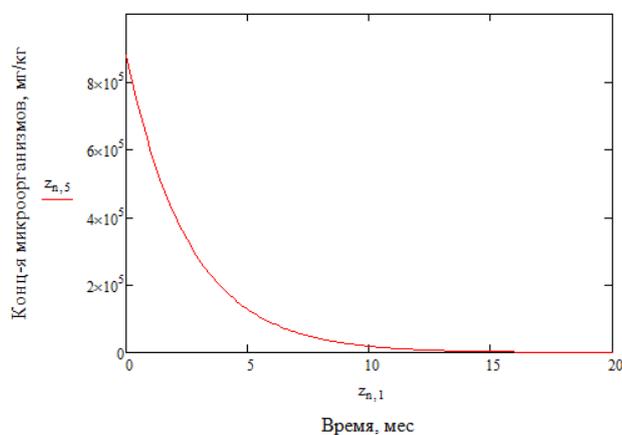
Зависимость изменения концентрации нефтепродуктов во времени представлена на рисунке 7.



$z_{n,1}$ – время, мес; $z_{n,2}$ - изменение концентрации компонентов нефти, разлагаемых под действием физико-химических факторов; $z_{n,3}$ - изменение концентрация нефти в почве, разлагаемых под действием микроорганизмов-биодеструкторов; $z_{n,4}$ - изменение концентрации компонентов нефти, разлагаемых под действием физико-химических факторов и под действием микроорганизмов-биодеструкторов

Рисунок 7 - Изменение концентрации нефтепродуктов во времени

Изменение концентрации микроорганизмов во времени представлено на рисунке 8.



$z_{n,1}$ – время, мес; $z_{n,5}$ - изменение концентрации микроорганизмов

Рисунок 8 - Изменение концентрации микроорганизмов во времени

Анализируя полученные графики зависимости, можно сделать вывод о том, что снижение концентрации нефтепродуктов прямо пропорционально снижению концентрации микроорганизмов-биодеструкторов.

Спустя полгода концентрация нефтепродуктов в почве фиксируется, следовательно, необходимо повторное внесение препарата, что связано со снижением концентрации микроорганизмов, окисляющих нефтепродукты.

На рисунках 9-18 представлены аналогичные графики для каждого образца, где, принимая концентрацию нефтепродуктов через 4 недели за исходную, определили концентрацию нефтепродуктов через 6 и 12 месяцев.

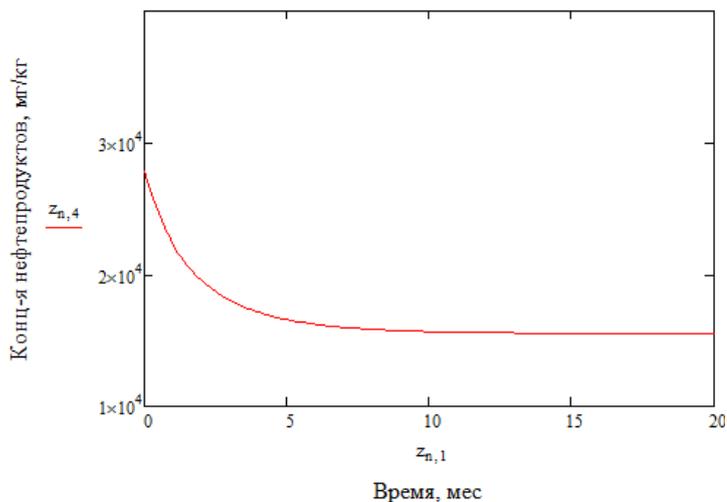


Рисунок 9 – Изменение концентрации нефтепродуктов в образце 1, находящемся в теплом месте

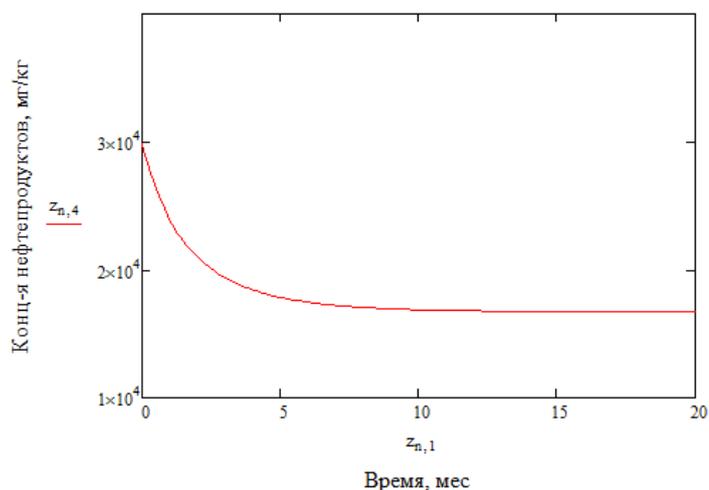


Рисунок 10 - Изменение концентрации нефтепродуктов в образце 2, находящемся в теплом месте

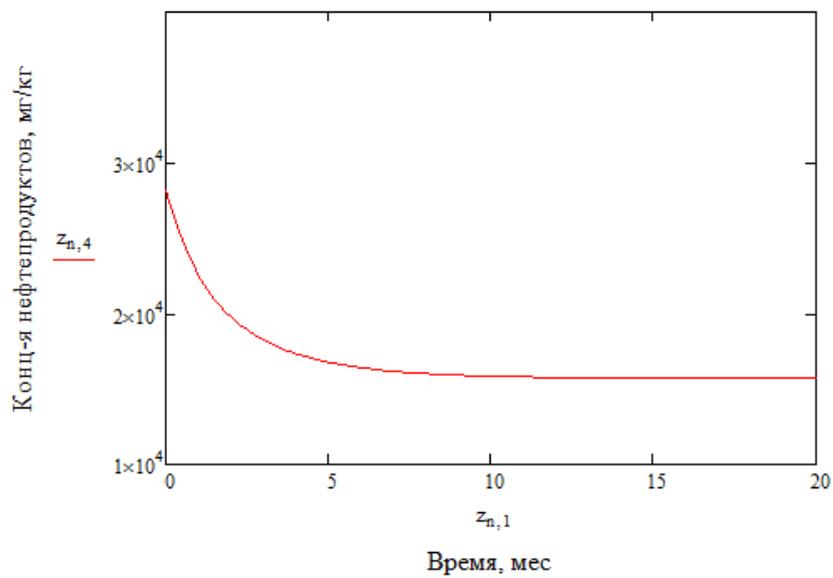


Рисунок 11 - Изменение концентрации нефтепродуктов в образце 3, находящемся в теплом месте

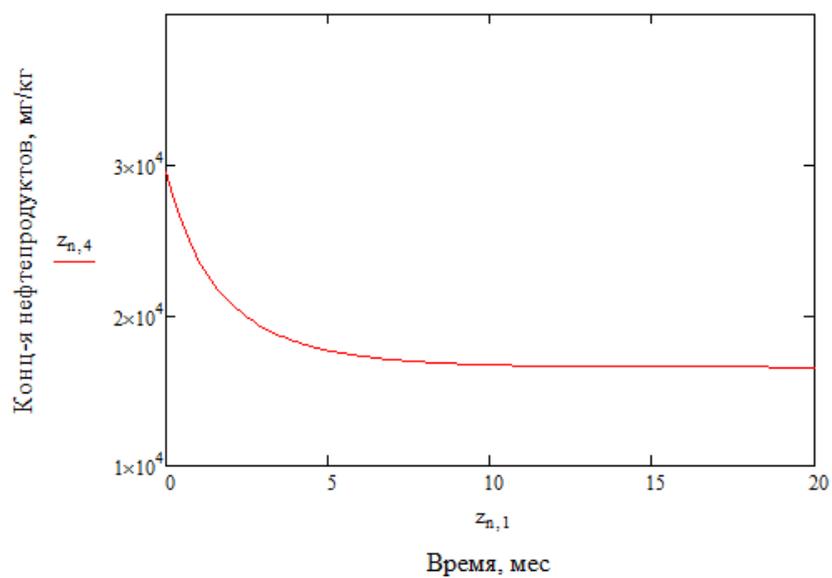


Рисунок 12 - Изменение концентрации нефтепродуктов в образце 4, находящемся в теплом месте

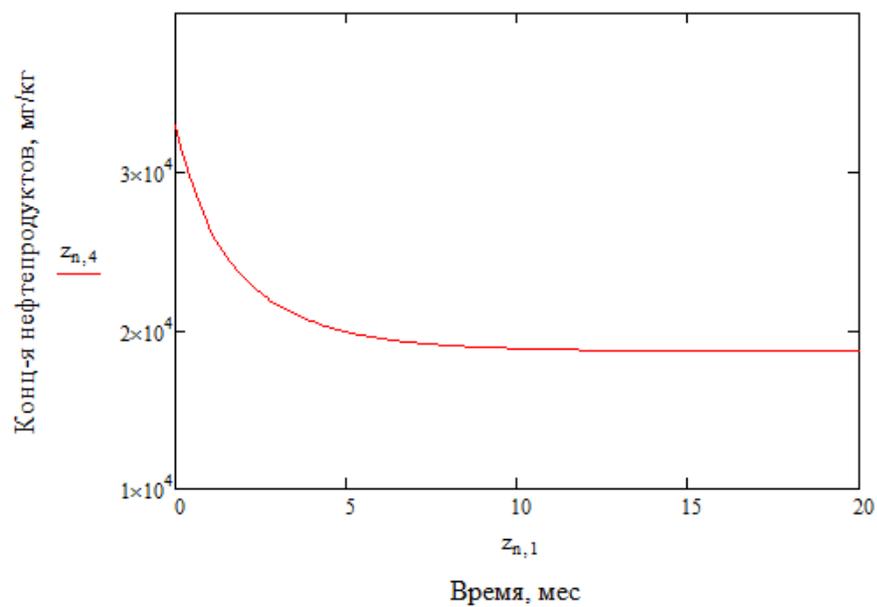


Рисунок 13 - Изменение концентрации нефтепродуктов в образце 5, находящемся в теплом месте

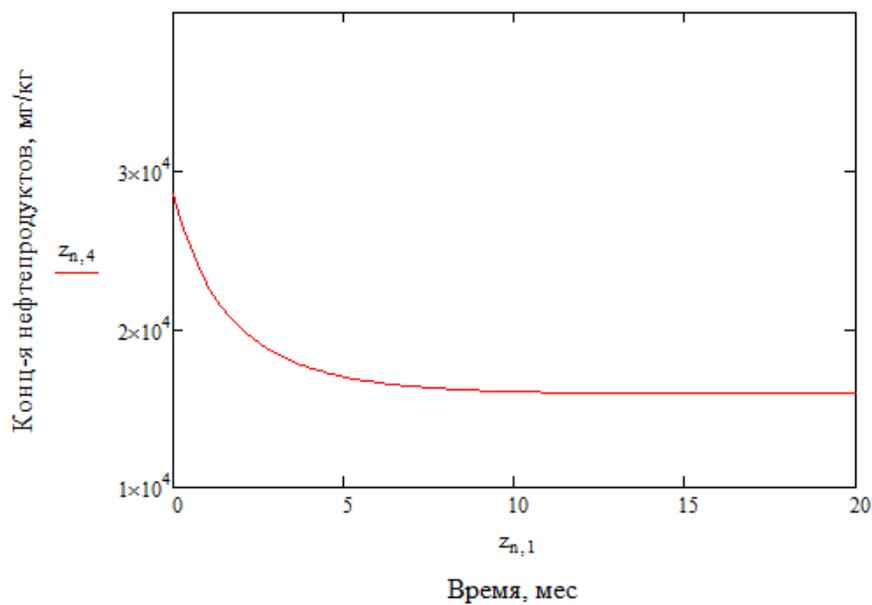


Рисунок 14 - Изменение концентрации нефтепродуктов в образце 1, находящемся в холодном месте

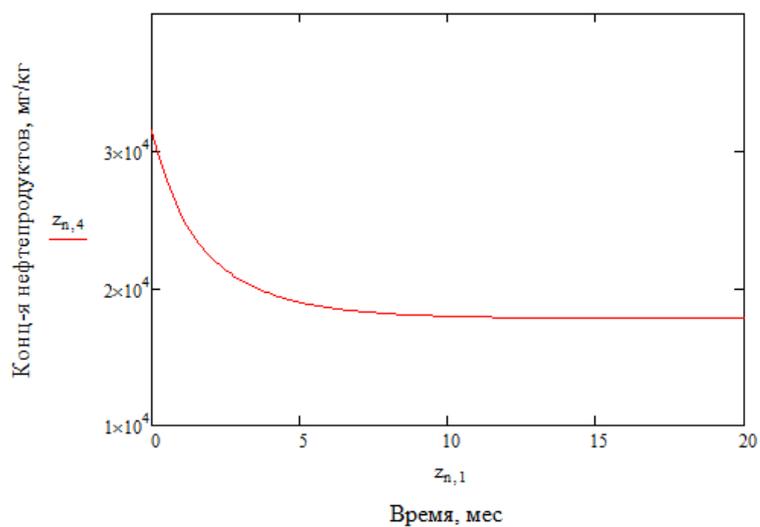


Рисунок 15 - Изменение концентрации нефтепродуктов в образце 2, находящемся в холодном месте

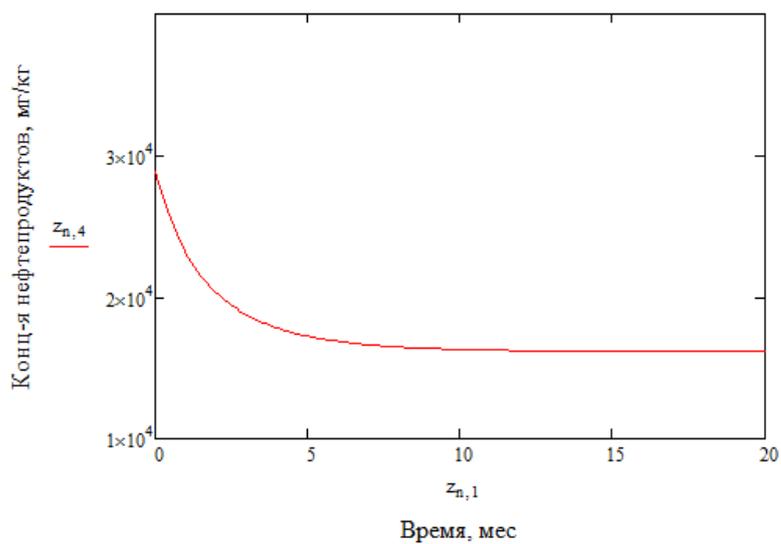


Рисунок 16 - Изменение концентрации нефтепродуктов в образце 3, находящемся в холодном месте

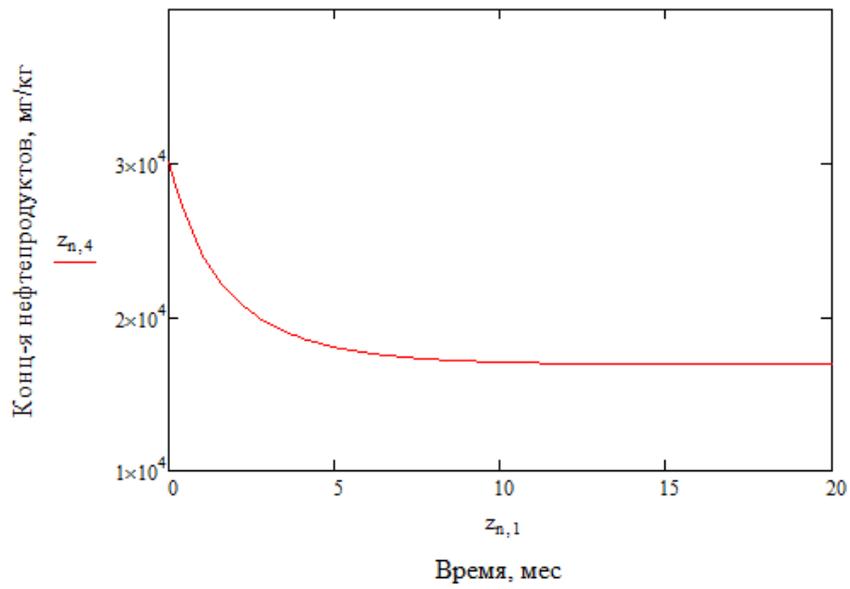


Рисунок 17 - Изменение концентрации нефтепродуктов в образце 4, находящемся в холодном месте

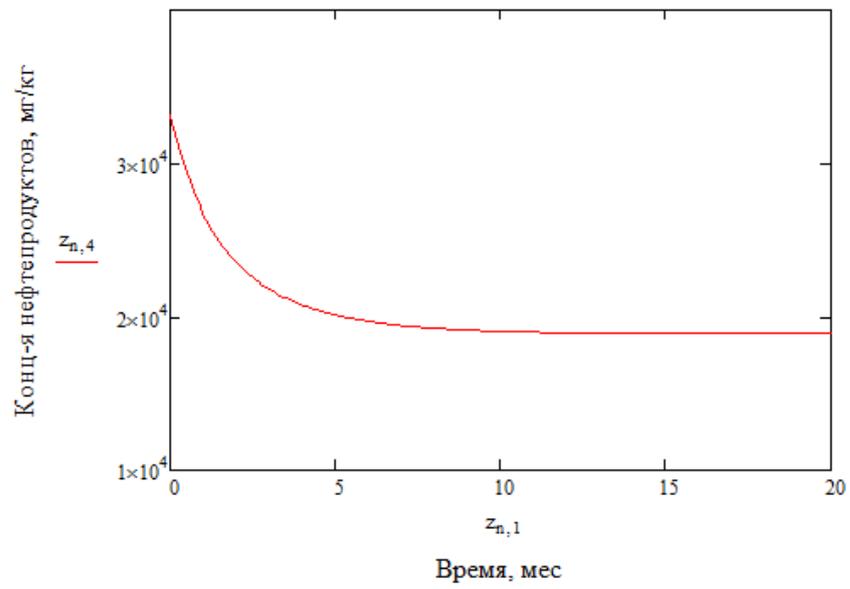


Рисунок 18 - Изменение концентрации нефтепродуктов в образце 5, находящемся в холодном месте

В таблицах 16 и 17 представлены изменение концентрации нефтепродуктов в каждом образце из теплого и холодного места без повторного внесения препарата.

Таблица 16 – Изменение концентрации нефтепродуктов в образцах, находящихся в теплом месте

Концентрация, мг/кг	Номер образца				
	1	2	3	4	5
Спустя 4 недели	27898	29805	28182	29545	32890
Спустя 6 месяцев (прогноз)	16220	17460	16404	17290	19492
Спустя 12 месяцев (прогноз)	15590	16790	15768	16626	18762

Таблица 17 – Изменение концентрации нефтепродуктов в образцах, находящихся в холодном месте

Концентрация, мг/кг	Номер образца				
	1	2	3	4	5
Спустя 4 недели	28506	31498	28898	30098	33198
Спустя 6 месяцев (прогноз)	16614	18571	16869	17651	19697
Спустя 12 месяцев (прогноз)	15971	17868	16218	16976	18960

Анализируя изменение концентрации нефтепродуктов в образцах, можно сделать вывод о том, что наиболее эффективно обезвреживание нефтепродуктов осуществляется в образцах 1 и 3 при температуре +20°C.

Предложенная технология с заменой почвы иловым осадком в образце 3 оказалась практически также результативна, как и образец 1, в котором нефтезагрязненный грунт и чистая почва взяты в соотношении 1:2.

Вывод по разделу: в данном разделе были проведены лабораторные исследования качественного и количественного состава, обезвреживаемого

нефтешлама, согласно итогам которых было зафиксировано: 3,51% нефтепродуктов, 74,98% механических примесей, 21,51% воды.

Был проведен анализ существующих технологий по обезвреживанию нефтезагрязненного грунта с применением биологического препарата и выбрана оптимальная рецептура, что в итоге позволяет сократить срок его обезвреживания в 2 раза и сократить расход чистых плодородных почв. Подтверждено, что внесение биологического препарата благоприятно влияет на процесс обезвреживания нефтезагрязненного грунта и повышает эффективность его очистки.

Использование илового осадка вместо очищенного грунта может не только позволить сократить расходы путем ускорения процесса обезвреживания, но и возместить траты благодаря заключению контрактов по ликвидации отходов производства очистных сооружений, а также позволит освободить полигоны, предназначенные для использованного активного ила.

3 Анализ предлагаемой технологии

Ранее нами были рассмотрены существующие методы обезвреживания нефтезагрязненных почв, результаты сведены в таблицу 5. Там были разобраны существующие технологии по обезвреживанию нефтешлама, а также их достоинства и недостатки.

Несмотря на сложность поддержания температурных условий и длительность осуществления биохимического процесса, данная технология считается широко применяемой, в силу простоты ее использования и наличия дополнительных условий.

Метод подразумевает использование биопрепарата «Ленойл», который в комбинации древесными опилками и активным илом позволяет обезвредить нефть до 53% за 6 месяцев без его дополнительного внесения.

Применение данного биологического препарата позволит:

- организовать мероприятия по части ликвидации последствий аварийных разливов как нефти, так и нефтепродуктов, различными предприятиями и нефтедобывающими кампаниями, исполняющими добычу, перевозку, переработку и хранение нефти;
- подготовить проекты рекультивации и возобновления территорий, нарушенных в ходе добычи, перевозки, переработки и хранения нефти;
- позволит уменьшить сроки биорекультивации, что преимущественно важно в областях с кратковременным вегетационным периодом;
- проводить очистку нефтезагрязненного грунта в установленный период с учетом погодных условий и почвенных свойств регионов;
- ускорит возобновление зеленого почвенного покрова.

Анализируемая технология рекомендована к применению во всех климатических поясах и для всех видов почв при степени загрязнения нефтепродуктами до 20%, однако для его использования на заболоченных

участках с повышенной влажностью лучше вносить препарат в сухом виде. При содержании нефтепродуктов более 20% необходимо снизить их концентрацию методом перемешивания нефтезагрязненного грунта с очищенным.

Также технология является эффективной как ниже рН 5,5, так и выше 8,0 – «для раскисления почвы дополнительно можно вносить известь или доломитовую муку. В результате нефтезагрязнений дерново-подзолистые почвы могут превращаться в техногенные солончаки, вариантом восстановления которых может быть химическая мелиорация в виде гипсования, при котором поглощенный натрий вытесняется кальцием, а образующийся сульфат натрия вымывается, тем самым снижая щелочность» [13].

«Ленойл» сохраняет свои свойства и после воздействия на него отрицательной температурой, что очень ценно при его использовании в условиях Крайнего Севера или Западной Сибири, где положительные температуры окружающей среды не такие продолжительные.

Определим стоимость исходного сырья, необходимого для ликвидации 1 тонны нефтешламов.

На 1 тонну нефтезагрязненного грунта потребуется:

- 20 кг биопрепарата, стоимостью 3800 руб/кг. Стоит отметить, что при покупке препарата оптом «на сумму от 50000 рублей предоставляется скидка 7%» [13];
- 20 кг минерального азотнофосфатного удобрения, стоимостью 88,3 руб/кг;
- 1000 кг древесных опилок, стоимостью 1000 руб/т;
- около 260 л воды, средней стоимостью 50 руб/м³.

В том случае, если бы для обезвреживания был необходим иловый осадок, на 1 тонну нефтешлама его бы потребовалось 2 тонны. При заключении контракта с очистными предприятиями его приобретение было

бы бесплатным. В таблицу 18 сведены данные о стоимости сырья, необходимого для обезвреживания 1 тонны нефтешламов.

Таблица 18 – Стоимость обезвреживания 1 тонны нефтешламов

Наименование сырья	Необходимое количество	Стоимость, руб	Всего, руб
1	2	3	4
Биопрепарат	20 кг	70680	73459,3
Минеральное удобрение	20 кг	1766	
Древесные опилки	1000 кг	1000	
Вода	260 л	13,3	
Иловый осадок	2000 кг	-	

В настоящее время использование очищенного почвогрунта широко распространено. Его возможно ввести в эксплуатацию как вторичный материальный ресурс:

- в качестве сырья для строительства дорог;
- для производства битума;
- для выращивания культурных растений;
- для повторного введения в процесс биоремедиации;
- как среда для восстановления структуры микробиоценозов.

Заключение

В работе был проведен анализ образования отходов нефтешлама, доказано, что состав его отходов зависит как от происхождения, так и от месторождения добычи нефти.

Проведение качественного количественного анализа позволило определить состав анализируемого нефтезагрязненного грунта, основную массу смеси составляют: 74,98% механических примесей, 21,51% воды, 3,51% нефтепродуктов.

Биологический метод обезвреживания нефтезагрязненного грунта был выбран по следующим причинам:

- один из распространенных методов обезвреживания отходов;
- экономически практичный метод обезвреживания отходов.

Изучение существующих технологий и проведение патентного поиска позволили нам выбрать самые эффективные методы и подобрать необходимую рецептуру для обезвреживания отхода 3 класса опасности. Оптимальный результат связан с рецептурой «нефтезагрязненный грунт, иловый осадок 2, опилки, минеральное удобрение, биопрепарат» в процентном соотношении 24,8:49,5:24,8:0,5:0,5.

Применение препарата-нефтедеструктора «Ленойл» порекомендовало себя с лучшей стороны.

С помощью расчетов математического моделирования было доказано, что привлечение микроорганизмов-деструкторов является эффективным методом в процессе обезвреживания, так как применение биологического препарата позволяет сократить срок очистки нефтезагрязненного грунта в 2 раза.

Исходя из данной рецептуры, концентрация нефтепродуктов через 6 месяцев уменьшается на 54,4%. В последующие 6 месяцев концентрация нефтепродуктов медленно снижается еще на 1,2%, что связано с уменьшением численности микроорганизмов-деструкторов. Таким образом,

выявлено, что биопрепарат необходимо повторно вносить в нефтезагрязненную почву спустя 6 месяцев, чтобы повысить результат очистки почвы от нефтепродуктов.

Технология использования «Ленойла» показала свою эффективность в сочетании с иловым осадком, что, в свою очередь, не только приносит пользу, сокращая затраты на приобретение очищенного грунта, но и приводит к выгоде благодаря его ликвидации путем заключения контрактов с очистными предприятиями.

В дальнейшем допустимо использование очищенной почвы как отхода 4 класса опасности в качестве вторичного продукта:

- для выращивания культурных растений;
- для повторного введения в процесс биоремедиации;
- как среда для восстановления структуры микробиоценозов.

Список используемой литературы и используемых источников

1. Александрова И.В. Анализ нефтепродуктов. [Электронный ресурс] – URL: <https://docs.yandex.ru/docs/view?url=yamail%3A%2F%2F181832834955086639%2F1.1&name=Analiz-nefteprduktov-chI-1.pdf&uid=985427219> (Дата обращения 28.02.2023).
2. Биологические методы очистки нефтяных шламов. [Электронный ресурс] – URL: https://studref.com/403957/ekologiya/biologicheskie_metody (Дата обращения 26.03.2023).
3. Влияние нефтяного загрязнения на дождевых червей разных природно-климатических зон. [Электронный ресурс] – URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/vliyanie-neftyanogo-zagryazneniya-na-dozhdevyh-chervey-raznyh-prirodno-klimaticheskikh-zon/viewer> (Дата обращения 02.03.2023).
4. Водопьянов В.В. Математическое моделирование численности микроорганизмов и биodeградации нефти в почве // Вест. УГАТУ. – 2006 – Т.8. – №1(17). – С.132-137.
5. Воздействие нефтяного загрязнения акватории на животный мир. [Электронный ресурс] – URL: <https://studfile.net/preview/3542816/page:23/> (Дата обращения 13.04.2023).
6. Габбасова И.М., Калимуллин А.А., Хазиев Ф.Х. Способ обработки нефтяного шлама. [Электронный ресурс] – URL: <https://patents.google.com/patent/RU2198747C2/ru?q=№2198747> (Дата обращения 29.01.2023).
7. ГОСТ 10577-78. Нефтепродукты. Методы определения содержания механических примесей.
8. ГОСТ 2477-65. Нефть и нефтепродукты. Метод определения содержания воды.
9. Ерофеевская Л.А., Глязнецова Ю.С. Биопрепарат для биоремедиации нефтезагрязненных почв для климатических условий

Крайнего Севера. [Электронный ресурс] – URL: https://yandex.ru/patents/doc/RU2565549C2_20151020 (Дата обращения 29.01.2023).

10. Кинетика роста популяций микроорганизмов. [Электронный ресурс] – URL: <https://helpiks.org/4-42862.html> (Дата обращения 01.05.2023).

11. Конев С.П., Авдеева Н.В., Мельников Э.В. Способ обезвреживания нефтезагрязненных земель и нефтешламов. [Электронный ресурс] – URL: https://yandex.ru/patents/doc/RU2431532C1_20111020 (Дата обращения 06.04.2023).

12. Левин С.В. Эколого-микробиологическое нормирование содержания нефти в почве / С.В. Левин, Э.М. Халимов, В.С. Гузев // Токсикологический вестник, 1995. - №1. - С. 11-15.

13. Ленойл. Препарат-деструктор нефтепродуктов и углеводов. [Электронный ресурс] – URL: <https://www.micoriza.ru/product/lenojl-shp-biopreparaty-neftedestruktory-serii> (Дата обращения 26.03.2023).

14. Мильман П.Ю., Гильванова Е.А. Изопропанол – эффективный комплексообразователь для биотехнологии циклодестринов. [Электронный ресурс] – URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/izopropanol-effektivnyu-kompleksoobrazovatel-dlya-biotehnologii-tsiklodestrinov/viewer> (Дата обращения 29.01.2023).

15. Минигазимов Н.С., Расветалов В.А., Зайнуллин Х.Н. Утилизация и обезвреживание нефтесодержащих отходов. Уфа: Экология. 1999. 299 с.

16. Митриковский А.Я., Скипин Л.Н., Гаевая Е.В. Способ утилизации нефтешламов. [Электронный ресурс] – URL: https://yandex.ru/patents/doc/RU2704654C1_20191031 (Дата обращения 29.01.2023).

17. Моделирование загрязнения почв при разливах углеводов. [Электронный ресурс] – URL: https://studme.org/135927/ekologiya/modelirovanie_zagryazneniya_pochv_razliva_h_uglevodorodov (Дата обращения 26.04.2023).

18. Нефтяное загрязнение подземных вод. [Электронный ресурс] – URL: https://studbooks.net/973928/ekologiya/neftyanoie_zagryaznenie_podzemnyh (Дата обращения 10.03.2023).
19. Нефтешлам. Утилизация нефтешламов. [Электронный ресурс] – URL: <https://ence.kz/oil-sludge/> (Дата обращения 05.02.2023).
20. Нефтяные месторождения. Природные богатства Самарской области. [Электронный ресурс] – URL: https://vystavki-samara.rgand.ru/prirodnye_bogatstva_/neftyanye_mestorozhden (Дата обращения 03.02.2023).
21. Нефтешламы: состояние проблемы в Российской Федерации и методы снижения их отрицательного воздействия на окружающую среду. [Электронный ресурс] – URL: <http://ecobiotech-journal.ru/2019/pdf/ecbtch1901075.pdf> (Дата обращения 26.03.2023).
22. Нуртдинова Л.А. Исследование процессов ремедиации нефтезагрязненных природных объектов с использованием препарата «Ленойл». [Электронный ресурс] – URL: https://new-disser.ru/_avtoreferats/01002831877.pdf (Дата обращения 21.05.2023).
23. ПНД Ф 14.1:2:3:4.12-06 «Методика измерения количества дафний для определения токсичности питьевых, пресных природных и сточных вод».
24. ПНД Ф 16.1:2:2.2:2.3:3.64-10 «Методика измерений массовой доли нефтепродуктов в пробах почв, грунтов, донных отложений, иловых осадков сточных вод, отходов производства и потребления гравиметрическим способом».
25. Процесс утилизации и переработки нефтешлама. [Электронный ресурс] – URL: <https://этна-регионы.рф/othody/utilizaciya-neftyanogo-shlama.html> (Дата обращения 04.05.2023).
26. Ризниченко Г.Ю. Математические модели в биофизике и экологии. [Электронный ресурс] – URL: <http://nonlinmod.sgu.ru/doc/riznichenko.pdf> (Дата обращения 27.04.2023).

27. Сбор и переработка нефтешламов. [Электронный ресурс] – URL: <https://zachistkarvs.ru/nefteshlamy/> (Дата обращения 29.04.2023).
28. Слюсаренко В.В., Русинов А.В., Скосырев К.В. Способ переработки нефтешламов и очистки замазученных грунтов. [Электронный ресурс] – URL: https://yandex.ru/patents/doc/RU2709142C1_20191216 (Дата обращения 09.04.2023).
29. Технологический регламент «Ремедиация нефтезагрязнённых почв, грунтов, буровых шламов с использованием препарата «Гумиком»» - 2018.
30. Федеральный классификационный каталог отходов. [Электронный ресурс] – URL: <http://kod-fkko.ru/> (Дата обращения 30.04.2023).
31. Ягафарова Г.Г., Ильина Е.Г., Леонтьева С.В. Способ очистки нефтешлама от нефти и нефтепродуктов. [Электронный ресурс] – URL: <https://patents.google.com/patent/RU2332362C2/ru?q=RU+2332362> (Дата обращения 29.01.2023).
32. Bhattacharya M., Biswas D., Sana S., Datta S. Biodegradation of waste lubricants by a newly isolated *Ochrobactrum* sp. C1 // 3 Biotech. 2015. V. 5. № 5. P. 807–817.
33. De Quadros P.D., Cerqueira V.S., Cazarolli J.C., Peralba R.M.C.,. Oily sludge stimulates microbial activity and changes microbial structure in a landfarming soil // Int. J. Biodeterior. Biodegrad. 2016. V.115. P. 90–101.
34. F.A. Bezza, M. Beukes « Application of biosurfactant produced by *Ochrobactrum intermedium* CN3 for enhancing petroleum sludge bioremediation».
35. Julia Moltó, Agustín G.Barneto, José Ariza, Juan A.Conesa «Gas production during the pyrolysis and gasification of biological and physico-chemical sludges from oil refinery»
36. Pengtao Gao, Liang Guoa, Jian Sun, Yi Wang, Zonglian Shea, Mengchun Gao, Yangguo Zhao «Accelerating waste sludge hydrolysis with alkyl polyglucose pretreatment coupled with biological process of thermophilic bacteria: Hydrolytic enzyme activity and organic matters transformation».