

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

Институт химии и энергетики
(наименование института полностью)

Кафедра _____ Химическая технология и ресурсосбережение
(наименование)

18.04.01 Химическая технология
(код и наименование направления подготовки)

Химия и технология продуктов основного органического и нефтехимического синтеза
(направленность (профиль))

**Выпускная квалификационная работа
(МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ)**

на тему _____ Моделирование процесса обезвреживания почв и шламов, загрязненных
нефтепродуктами, с помощью микроорганизмов

Обучающийся

_____ М.В. Кравцов
(Инициалы Фамилия)

_____ (личная подпись)

Научный
руководитель

_____ доцент, Ю.В. Чариков
(ученая степень (при наличии), ученое звание (при наличии), Инициалы Фамилия)

Тольятти 2024

Содержание

Введение.....	3
1 Литературный обзор	7
1.1 Анализ оценки загрязнения почв нефтепродуктами.....	7
1.2 Обзор методов обезвреживания нефтешламов.....	11
1.3 Патентный обзор технологий обезвреживания биологическим методом	21
1.4 Характеристика биопрепаратов отечественного производства	40
1.5 Обоснование выбора технологии обезвреживания нефтешлама и нефтезагрязненных грунтов	46
1.6 Анализ использования математических моделей для оценки загрязнения почвы нефтепродуктами	49
1.7 Биологическое окисление углеводородов нефтешламов	60
2 Моделирование процесса обезвреживания нефтезагрязненного грунта и нефтешламов.....	77
2.1 Экспериментальные исследования по определению концентрации исследуемого нефтешлама	77
2.2 Математическое моделирование по обезвреживанию нефтезагрязненных почв и нефтешламов.....	80
2.3 Технология очистки загрязненной почвы	113
2.4 Расчет сорбента.....	115
2.5 Сфера применения обезвреженного грунта	120
Заключение	123
Список используемой литературы и используемых источников.....	127

Введение

Актуальность и научная значимость настоящего исследования.

Непрерывное загрязнение почв и водных ресурсов нефтепродуктами является представляет в настоящее время серьезную экологическую проблему. Нефтепродукты, такие как сырая нефть, нефтепродукты различных классов, мазуты и другие, являются основными загрязняющими веществами для природы, так как в процессе их добычи, использования, транспортировки возникают разливы, образуются опасные отходы (нефтешламы), отчуждаются огромные территории, что в целом оказывает разрушительное воздействие на экосистемы. Поэтому разработка эффективных методов обезвреживания и очистки загрязненных почв и водных объектов, возможности вторичного использования образующихся нефтешламов является приоритетной задачей для природоохранных и ресурсных ведомств, научных сообщества и промышленных предприятий.

Одним из современных и перспективных подходов к решению проблемы загрязнения нефтепродуктами является биологический, а именно использование микроорганизмов для биоремедиации — процесса обезвреживания загрязнителей с помощью живых организмов или их компонентов. Биоремедиация основана на способности определенных микроорганизмов, таких как бактерии, грибы и водоросли, использовать загрязнители в качестве источника питания и, в результате, разлагать их до более простых и менее опасных соединений.

Актуальность исследования заключается в необходимости использования загрязненного грунта нефтепродуктами при этом использовать наиболее целесообразные и экономически обоснованные способы его переработки. Так как «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» [14]. На современном уровне развития нефтедобывающей промышленности исключить ее воздействие на окружающую среду невозможно. В связи с этим возникает необходимость разработки новых и совершенствования существующих технологий восстановления нефтезагрязненных и нарушенных земель.

Объектами исследования являются математические модели процесса обезвреживания нефтезагрязненного грунта и шламов при использовании микроорганизмов.

Предмет исследования: штамп – биопрепарат, нефтезагрязненный грунт, нефтешлам, образованный при добыче нефти и хранении в нефтехранилищах.

Гипотеза исследования: состоит в том, что возможно предложить оптимизацию процесса обезвреживания нефтешламов и нефтезагрязненных грунтов при использовании предложенной математической модели.

Цель исследования: снижение негативного воздействия на окружающую среду при загрязнении нефтепродуктами почв и продуктов их образований (нефтешламов) за счет использования экологически и экономически обоснованных способов их очистки непосредственно на месте их образования.

Для успешной реализации цели были сформулированы следующие задачи:

- провести сравнительный анализ методов качественного определения состава содержания нефтепродуктов в загрязненной почве и анализа существующих способов утилизации нефтешламов;
- провести анализ характеристик отечественных биопрепаратов, предлагаемых для обезвреживания нефтезагрязненного грунта и нефтешламов;
- составить математические модели процесса обезвреживания почв и шламов, загрязненных нефтепродуктами, с помощью микроорганизмов

(провести математическое моделирование углеводородокисляющей активности исследуемых штаммов в процессе обезвреживания нефтешламов).

Исследование обозначенной проблематики имеет большое научное и практическое значение. Во-первых, разработка эффективных методов обезвреживания загрязненных почв и шламов позволит снизить негативное воздействие нефтепродуктов на окружающую среду и здоровье человека. Во-вторых, использование микроорганизмов для биоремедиации может стать важным шагом в развитии экономически обоснованных и экологически безопасных технологий обработки отходов и очистки природных ресурсов.

Базовыми для настоящего исследования явились работы в области использования методов математического моделирования для физико-химического и биологического процессов очистки почв, таких как Э.В. Чеботарева., В.В. Водопьянова, М.В. Кравцовой и Н.В. Ушевой.

Методы исследования.

Исследования основывались на аналитических, экспериментальных и теоретических методах, при использовании которых предложены математические модели, определяющие возможность оптимизации физико-химических и биологических процессов обезвреживания нефтезагрязненного грунта и нефтешламов.

Опытно-экспериментальная база исследования проводилась на базе Тольяттинского государственного университета.

Научная новизна исследования заключается в использовании метода математического моделирования для определения углеводородокисляющей способности штаммов микроорганизмов на углеводородах нефти и нефтепродуктах, нефтешламах, используемых в биопрепарате для оптимизации процессов обезвреживания нефтезагрязненных почв и нефтешламов.

Теоретическая значимость исследования заключается в систематизации методов обезвреживания нефтешламов. Проведен патентный

поиск существующих технологий обезвреживания нефтепродуктов биологическим способом. Проведен анализ моделей математического моделирования

Практическая значимость исследования заключается в предложении рецептуры обезвреживания загрязненных нефтепродуктами почв и нефтешламов биологическим способом, которая позволит экологически и экономически эффективно проводить утилизацию остаточных (после выделения жидкой части) нефтешламов и загрязненного грунта.

Предложенная рецептура обоснована математическими моделями процесса обезвреживания загрязненных нефтепродуктами почв и нефтешламов биологическим способом обеспечит выбор технологических режимов и позволит эффективно подобрать концентрации биопрепарата по отношению к объекту очистки.

Личное участие автора в организации и проведении исследования состоит в поиске и анализе литературы по теме исследования, в проведении расчетов, в формировании математических моделей, проведение экспериментальной части работы, формулировке выводов.

Достоверность и обоснованность результатов исследования обеспечивались: результатами исследований.

Апробация и внедрение результатов работы велись в течение всего исследования. Результаты работы оформлены в виде научной статьи «Анализ использования математических моделей для расчета загрязнения почвы нефтешламами» в журнале «Современная наука: актуальные проблемы теории и практики. Серия «Естественные и технические науки»».

Структура магистерской диссертации. Работа состоит из введения, 2 разделов, заключения, содержит 48 рисунков, 14 таблиц, списка использованной литературы (56 источников). Основной текст работы изложен на 133 страницах.

1 Литературный обзор

1.1 Анализ оценки загрязнения почв нефтепродуктами

«В России ежегодно образуется от 4 до 7 млн т нефтешламов, из которых более 2,5 млн т образуется в нефтяных компаниях, 1,2 млн т - на нефтеперерабатывающих заводах и 1,4 млн т - на нефтяных терминалах при транспортировке нефтепродуктов. В каждой тонне переработанной нефти содержится 7 кг шлама, что приводит к его значительному накоплению на нефтеперерабатывающих заводах» [14]. Состав нефтешлама весьма разнообразен и зависит не только от его физико-химического состава, но и от источника его образования.

«В состав нефтешлама входят самые разнообразные компоненты: нефтепродукты, вода, песок, гравий, глина и другие минеральные компоненты. Диапазон изменения соотношения всех элементов в составе очень широк. Состав шлама зависит от глубины и типа обрабатываемого сырья, оборудования, метода обработки и других факторов» [13]. Разливы нефти и нефтепродуктов представляют серьезную угрозу для экосистемы. Поэтому при выборе наиболее эффективного способа обезвреживания нефти и нефтепродуктов характеристики загрязнения нефтешламами играют ключевую роль. Нефтешламы представляют собой остатки нефти и нефтепродуктов, обладающие различными физико-химическими свойствами и содержащие разнообразные токсичные вещества. Важно учитывать следующие характеристики загрязнения для определения наиболее подходящего метода обезвреживания:

–тип нефтешламов: определение типа нефтешламов помогает понять их физические и химические свойства, включая вязкость, плотность, содержание органических и неорганических загрязнителей. Например, тяжелые нефтешламы, содержащие большое количество тяжелых металлов и ПАУ, могут требовать более интенсивных методов

обезвреживания, чем легкие нефтешламы с низким содержанием токсичных веществ;

–концентрация загрязнения: высокая концентрация нефтешламов определяет использование дорогостоящих и высокотехнологичных способов обезвреживания загрязненного грунта; низкая концентрация может быть обработана менее интенсивными методами, но может потребоваться более длительное время для достижения полного обезвреживания;

–состав нефтешламов: анализ химического состава нефтешламов позволяет определить наличие конкретных органических соединений, таких как полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), бенз(а)пирен, фенолы, а также тяжелых металлов. Эти данные важны для выбора метода обезвреживания, так как различные компоненты могут требовать различных подходов. Например, биологические методы могут быть эффективны в разложении органических соединений, в то время как физико-химические методы могут быть более целесообразными для удаления тяжелых металлов;

–степень токсичности: оценка токсичности нефтешламов помогает определить степень угрозы для окружающей среды и человеческого здоровья. Метод обезвреживания должен быть способен нейтрализовать или снизить токсичность загрязнения до безопасного уровня.

В таблице 1 приведена классификация состава нефтешлама в зависимости от источника его образования [39], [40].

Таблица 1 – Классификация нефтешламов (качественный состав)

Состав, %	Нефтешлам						
	Замазученный грунт	Донный шлам	Продукты зачистки резервуара	Водонефтяная эмульсия	Ловушечная нефть	Буровые шламы	Амбарный верхний слой
Механические примеси	50-90	15-50	5-10	1,5-15	0,05-0,5	11-25	0,5-,5
Нефть, нефтепродукты	До 10	10-30	50-70	30-80	70-90	7-14	90-95
Асфальтены	-	6,5	42	5-10	4-15	-	9,5
Смолы	-	18	20	10-20	10-45	-	-
Парафины	-	2,5	5,6	3-9	2-10	-	3
Вода	До 20	До 60	25-40	До 70	До 15	75-90	1,5-5

В таблице 2 приведены химический и минеральный составы нефтешламов [13].

Таблица 2 - Химический состав нефтешламов и минеральный состав нефтешламов

Наименование компонента	Количество, масс %				
	Органические составляющие	Влага	Сера	Минеральная часть	
Нефтешлам	72	10,2	1,8	16	
Содержание компонентов, %					
SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Mg	Прочие
4,55	3,14	1,65	2,36	1,0	3,3

При разливах нефти и нефтепродуктов нефть попадает в почву, она не только сорбируется верхними слоями, но и проникает в нижние слои, достигая горных пород и грунтовых вод под действием силы тяжести. Распределение загрязняющих веществ напрямую связано с размером частиц почвы. В легких почвах нефть закупоривает поры, что изменяет свойства воды и воздуха. Кроме того, нефть способствует сцеплению частиц почвы, в результате чего вся толща почвы уплотняется [4]. В плотных почвах нефть распределяется неравномерно, обычно скапливаясь вдоль трещин, корневых каналов или участков с более легкими материалами [34].

Помимо гранулометрического состава, на распределение нефти в почве влияют такие факторы, как влажность, сорбционные свойства почвы, тип, концентрация и время поступления загрязняющего вещества в почву. Обычно

тяжелые фракции, содержащие полимерные компоненты (смолы, асфальтены, циклические соединения), накапливаются в верхнем слое с высоким содержанием органики, в то время как подвижные низкомолекулярные соединения проникают в более глубокие слои. В результате происходит дифференциация как по концентрации нефти, так и по содержанию ее фракций. Та же тенденция наблюдается и в отношении нефтепродуктов.

Когда почва загрязнена нефтью и нефтепродуктами, особенно дизельным топливом и мазутом, плотность и удельный вес изменяются, что приводит к увеличению удельного веса и естественному уменьшению пористости. Проницаемость изменяется и обычно падает до критического значения. Гигроскопическая влажность, максимальная скорость поглощения влаги, общая влагоемкость, капиллярная влагоемкость снижаются, и происходит сильная гидрофобизация объекта.

Загрязнение почв нефтешламами имеет серьезные последствия для окружающей среды. Во-первых, оно может привести к деградации почвенного плодородия и уменьшению урожайности сельскохозяйственных культур, что негативно сказывается на продовольственной безопасности и экономике региона. Во-вторых, токсичные вещества, содержащиеся в нефтешламах, могут проникать в подземные водные ресурсы, загрязняя их и создавая угрозу для здоровья людей, питьевой воды и экосистем водоемов. В-третьих, загрязнение почв нефтешламами может привести к гибели микроорганизмов, которые играют важную роль в почвенном биоцинозе и цикле питательных веществ, что может нарушить экологическое равновесие в регионе.

ПДК нефтепродуктов в России официально не установлено. Поэтому на основании Порядка определения размеров ущерба от загрязнения земель химическими веществами, имеется классификация уровня загрязнения нефтепродуктами в почве:

- ≤ 1000 мг/кг – допустимый уровень загрязнения;
- 1000-2000 мг/кг – низкий уровень загрязнения;
- 2000-3000 мг/кг – средний уровень загрязнения;

- 3000-5000 мг/кг – высокий уровень загрязнения;
- ≥ 5000 мг/кг – очень высокий уровень загрязнения.

1.2 Обзор методов обезвреживания нефтешламов

«Процесс обезвреживания нефтешламов затруднен в связи сложным многокомпонентным составом, токсичности ряда составляющих, масштабности их распространения, высокой миграционной способности. Согласно статистике различных экспертных оценок, потери нефти в мире при ее добыче, переработке и использовании превышают 45 млн. т в год или 2% от ее добычи, из них 22 млн. т теряется на суше, что составляет 48,9% от общей потери, или 0,98% от добычи» [14].

В водоемы, реки и почву попадает больше отходов, чем природа может переработать с помощью биохимических методов. В результате в окружающей среде накапливаются нефтепродукты. Поэтому сейчас важно принять меры, чтобы остановить загрязнение экосистемы этими отходами.

Деятельность компаний, занимающихся добычей нефти и газа, оказывает значительное влияние на окружающую среду. В частности, это происходит из-за образования отходов — нефтешламов.

Нефтешлам представляет собой сложную смесь, состоящую из нефтепродуктов и механических примесей, таких как глина, ил, минералы, продукты коррозии емкостей, песок и вода. Состав и пропорции компонентов в нефтешламе могут варьироваться в зависимости от источника [50].

В основном нефтешламы состоят из тяжелых нефтяных остатков. Твердые примеси составляют от 12 до 45% по массе, нефтепродукты — от 10 до 55%, а вода — от 30 до 80%. Органическая часть нефтешлама — это неокисленные углеводороды, такие как алкилбензолы, нафталины, парафины, нафтеновые и гетероциклические соединения [50].

Многие научные исследования посвящены поиску методов утилизации и вторичной переработки нефтешламов. В этих работах авторы обсуждают

потенциал использования отходов нефтедобычи. Анализ исследований в области обращения с нефтяными отходами указывает на необходимость создания унифицированной системы очистки, утилизации и переработки нефтешламов. Это подтверждает необходимость анализа преимуществ и недостатков предлагаемых методов. Только комплексный подход позволит минимизировать негативное воздействие на окружающую среду [50].

К нефтесодержащим отходам относятся нефтешламы, которые являются одним из наиболее распространенных и проблемных видов нефтепродуктов, и оказывают негативное воздействие на окружающую среду. Эти тяжелые остатки нефти образуются в результате процессов добычи, транспортировки и переработки нефти, а также при авариях на нефтепроводах и нефтяных скважинах. В данной работе рассматриваются различные методы обезвреживания нефтешламов, их преимущества и недостатки [50].

В таблице 3 представлены основные методы обезвреживания нефтешламов и их характеристика. К основным методам относятся физико-химические: механическая очистка, сепарирование, флотация, осаждение, фильтрование, окисление, сорбция, нейтрализация, экстракции, центрифугирование, затвердевание путем диспергирования; термические: пиролиз, инкрементальный нагрев, термическая десорбция, сушка, биоремедиация; биологические: биоремедиация, фиторемедиация, биостимуляция и биоаугментация, анаэробная очистка [37].

Таблица 3 – Методы обезвреживания нефтешламов

	Разновидность метода	Достоинства	Недостатки
Физико-химический	Механическая очистка	- высокая эффективность удаления крупных твердых частиц и воды из нефтешлама; - простота и надежность оборудования	- неэффективен для удаления мелких частиц и органических загрязнений; - требует значительных затрат на оборудование и его обслуживание; - может привести к образованию отходов
	Сепарирование	- компактность применяемого оборудования; - возможность использования оборудования в виде мобильного контейнерного исполнения.	- трудность последующей утилизации получаемого продукта.
	Флотация	- высокая эффективность удаления тяжелых частиц и нефтепродуктов; - низкие затраты на оборудование и обслуживание; - возможность работы с высокими концентрациями	- требуется использование специализированного оборудования и регулярного контроля процесса
	Осаждение	- низкие капитальные и операционные затраты на реализацию данного метода; - возможность высокой очистки твердой фракции; - простота процесса и возможность работы в широком диапазоне	- основными недостатками применяемого метода является низкая производительность и высокая чувствительность к термодинамическим условиям процесса.
	Фильтрация	- высокая эффективность удаления твердых частиц и других примесей из нефтешламов; - возможность работы в автоматическом режиме.	- ключевым ограничением применяемого метода является необходимость многократной замены или регенерации фильтров очистки.
	Окисление	- высокая эффективность удаления органических загрязнений из нефтешламов; - широкий спектр действия по отношению к различным загрязнениям.	- высокие затраты на реагенты; - необходимость контроля процесса окисления; - возможность образования побочных продуктов.
	Сорбция	- эффективность удаления органических загрязнений; - возможность повторного использования сорбента.	- неэффективен для очистки от тяжелых металлов и других неорганических загрязнений; - требуются большие объемы сорбента.
	Нейтрализация	- уменьшение токсичности и коррозионной активности нефтешлама; - простота и надежность процесса.	- требуется тщательный контроль процесса; - необходимо специализированное оборудование.
	Экстракция	- низкие капитальные и операционные затраты на реализацию данного метода; - экологически безопасные	- к ограничениям данного метода можно отнести необходимость замены или регенерации фильтров, применение дорогостоящего растворителя, высокие энергозатраты из-за необходимости многократной регенерации растворителей, что влечет за собой финансовые затраты.
	Центрифугирование	- мобильность применяемого оборудования; - возможность полной автоматизации.	- трудность последующей утилизации получаемого продукта.

Продолжение таблицы 3

	Затвердевание путем диспергирования	– высокая эффективность: – возможность использования в последующем как сырье для изготовления дорожного битума	– необходимо применение дополнительного оборудования.
	Пиролиз	– высокая эффективность удаления органических загрязнений; – возможность дальнейшего использования полученных продуктов.	– для проведения процесса необходимы высокие температуры.
Термический	Инкрементальный нагрев	– широкая сфера применения в рамках утилизации нефтесодержащих отходов; – кратное уменьшение объема поступающего сырья, которое на выходе превращается в золу; – высокая эффективность метода.	– недостатком данного метода является то что углеводороды входящие в состав нефтепродуктов при сжигании выделяют большое количество токсичных побочных продуктов
	Термическая десорбция	– высокая степень разложение сырья – возможность использования продуктов разложения для нужд предприятия	– данный метод является сильно затратным.
	Сушка	– метод позволяет сохранить ценные компоненты; – возможность комбинирования с другими методами утилизации.	– в рамках данного метода необходимо создать благоприятные условия, в виде подачи большого количества тепла.
	Биоремедиация	– низкие капитальные и операционные затраты на реализацию данного метода; – возможность использования данного метода в комплексе с другими методами	– узкий диапазон выбора температурного режима
Биологический	Фиторемедиация	- естественность процесса; - использования широкого спектра растений в зависимости от условий загрязнения; - возможность восстановления природных экосистем	- процесс является долгим по продолжительности времени; - существует ограничение применения метода в некоторых климатических условиях.
	Биостимуляция и биоаугментация	- возможность ускорения процесса биоремедиации; - повышение эффективности удаления нефтепродуктов из загрязненных участков; - возможность адаптации к различным условиям загрязнения	- возможно нарушение экосистемы; - требуются высокие затраты на реализацию процесса.
	Анаэробная очистка	– отсутствие капитальных вложений.	- низкая эффективность обезвреживания нефтепродуктов; - узкий диапазон температурного режима.

1.2.1 Физико-химические методы

Физико-химический метод нейтрализации нефтешлама - комплексный подход, сочетающий преимущества физических и химических процессов. Он высокоэффективен, широко применим и может быть адаптирован к широкому спектру условий загрязнения. Физико-химические методы нейтрализации нефтешлама представлены ниже:

- механическая обработка: это один из наиболее распространенных физических методов нейтрализации нефтешлама. Этот метод основан на использовании различных механических устройств для фильтрации, разделения и удаления твердых частиц и воды из нефтешлама. Примерами механических устройств являются сита, сепараторы, центрифуги и фильтры. Преимущества механической очистки заключаются в высокой эффективности удаления крупных твердых частиц и воды из нефтешлама, относительной простоте оборудования и его относительной надежности. Однако она неэффективна при удалении мелких частиц и органических загрязнений, требует больших затрат на оборудование и обслуживание, а также может приводить к образованию отходов, требующих дальнейшей обработки и утилизации;
- флотация: процесс, при котором пузырьки воздуха прикрепляются к тяжелым частицам маслянистого осадка, таким как глобулы нефти, и поднимают их на поверхность, где они образуют пену. Это эффективно удаляет частицы с поверхности воды. Флотация часто используется для удаления из водоемов нефтяных загрязнений, таких как масляные пленки и жировые слои. Преимущества флотации заключаются в том, что она очень эффективно удаляет из воды тяжелые частицы и нефтепродукты, затраты на оборудование и обслуживание невелики, а сам метод может применяться в широком диапазоне условий, включая высокие концентрации загрязняющих веществ. Однако этот метод

- требует использования специализированного оборудования и регулярного контроля за процессом;
- осаждение: процесс, в ходе которого тяжелые частицы нефти оседают на дно водоема или бассейна под действием силы тяжести. Для ускорения процесса и содействия образованию крупнозернистого осадка могут использоваться коагулянты и флокулянты. Преимуществами осаждения являются низкие затраты на оборудование и обслуживание, простота процесса и возможность работы в широком диапазоне условий. Однако этот метод может быть неэффективен для удаления мелких частиц и органических загрязнений, требует длительного времени отстаивания и может потребовать дополнительной обработки осадка перед утилизацией или экспортом;
 - фильтрация: процесс, при котором маслянистый осадок пропускается через фильтрующий материал, который задерживает твердые частицы и другие примеси, позволяя чистому пивному продукту пройти через фильтр. В качестве фильтрующего материала могут использоваться различные сорбенты, такие как активированный уголь, силикагель или специальные мембраны. Преимуществами фильтрации являются высокая эффективность удаления твердых частиц и других примесей из нефтешлама, возможность автоматической работы и относительно низкие затраты на оборудование и обслуживание. Однако она может быть неэффективной при удалении органических загрязнений и требует регулярной замены или регенерации фильтрующего материала;
 - окисление: это один из основных химических процессов, используемых для нейтрализации нефтешлама. При этом используются различные окислительные реагенты, такие как перекись водорода, озон, перманганат калия и другие, которые вступают в реакцию с органическими загрязнениями в нефтешламе, расщепляя их на более простые и менее токсичные соединения. К преимуществам окисления

можно отнести высокую эффективность удаления органических загрязнений из нефтешлама, широкий спектр действия на различные типы загрязнений и возможность использования как в водной, так и в наземной среде. Недостатками этого метода являются высокая стоимость химических реагентов, необходимость контроля процесса окисления и возможность образования побочных продуктов, требующих дальнейшей обработки;

– сорбция: процесс, при котором органические загрязнители, содержащиеся в нефтешламе, сорбируются на поверхности специального сорбента. В качестве сорбентов могут использоваться различные материалы, такие как активированный уголь, силикагель, бентонитовая глина и т.д., которые обладают высокой поверхностной активностью и способностью сорбировать органические загрязнители. «Преимущества сорбционного метода заключаются в эффективном удалении органических загрязнителей из нефтешлама, простоте применения и возможности повторного использования сорбентов. Однако этот метод может оказаться неэффективным при обработке тяжелых металлов и других неорганических загрязнений, при обработке» [14] больших объемов нефтешлама требуется большое количество адсорбента, а адсорбенты склонны к насыщению и требуют замены или регенерации;

– нейтрализация: процесс использования кислотных или щелочных реагентов для изменения кислотно-основного баланса нефтешлама и нейтрализации токсичных или коррозионных компонентов. Нейтрализация приводит к образованию более стабильных и менее токсичных соединений, что облегчает дальнейшую обработку и утилизацию нефтешлама. Преимущества нейтрализации заключаются в снижении токсичности и коррозионной активности нефтешлама, ее применении на различных этапах обработки нефтешлама, а также в том, что этот процесс относительно прост и надежен. Однако этот

метод требует тщательно контролируемых реакций и использования специализированного оборудования и реагентов.

1.2.2 Термические методы

Термические методы нейтрализации нефтешлама основаны на использовании высоких температур для расщепления органических соединений и удаления токсичных веществ из нефтешлама.

Пиролиз: процесс термического разложения органических веществ под воздействием высоких температур без доступа кислорода. В ходе этого процесса молекулы нефтепродуктов распадаются на более простые органические соединения, газы и углеродистые остатки. Пиролиз позволяет снизить токсичность и объем нефтешлама в конечном продукте.

Преимуществами пиролиза являются высокоэффективное удаление органических загрязнений из нефтешлама, возможность использования получаемых продуктов, таких как тепло и синтез-газы, в энергетических и химических процессах, а также относительно низкие эксплуатационные расходы. Однако недостатками этого метода являются высокие температуры, необходимые для проведения процесса, что может привести к потере ценных углеводородов и образованию дымовых газов, требующих дальнейшей обработки.

Поэтапный нагрев: процесс, при котором температура нефтешлама постепенно повышается до определенного уровня, при котором происходит разложение органических соединений и испарение легких фракций. Этот метод позволяет контролировать температуру и время термического воздействия на нефтешлам, минимизируя риск выбросов и максимизируя производство ценных углеводородов.

Преимущества постобработки заключаются в сохранении большей части ценных углеводородов благодаря низкой температуре пиролиза, возможности контролировать условия процесса, способности использовать тепло, выделяемое при нагреве, для других целей, а также относительно низких эксплуатационных расходах. Недостатками этого метода являются

более длительное время обработки по сравнению с пиролизом и возможность сильного растрескивания оборудования.

Процесс термической десорбции: процесс, при котором нефтешлам подвергается термической обработке для извлечения и испарения легких фракций и органических загрязнений. Этот метод эффективно удаляет летучие органические соединения (ЛОС) из нефтешлама, снижая его токсичность и облегчая последующую обработку и утилизацию.

Преимуществами термической десорбции являются высокая эффективность удаления летучих органических соединений, возможность работы при относительно низких температурах, а также относительно простое оборудование и процессы. Недостатками этого метода являются возможный выброс отработанных газов при высоких температурах и необходимость дальнейшей обработки и очистки летучих газов.

1.2.3 Биологические методы

Технологии обезвреживания биологическим методом — это инновационный и экологически устойчивый подход к ликвидации последствий разливов нефти. «Эти методы основаны на использовании живых организмов, таких как микроорганизмы для разложения и удаления органических загрязнений из нефтесодержащих осадков».

«Биоремедиация: этот метод основан на использовании микроорганизмов (например, бактерий и грибов), способных разлагать нефтепродукты на более простые и менее токсичные соединения» [15]. Микроорганизмы могут разлагать нефтешлам в аэробных (с кислородом) и анаэробных (без кислорода) условиях, поэтому этот процесс может применяться в различных средах, таких как почва и вода.

К преимуществам биоремедиации относятся естественность и экологическая безопасность процесса, возможность использования местных микроорганизмов для очистки загрязненных участков и относительно низкая стоимость по сравнению с другими методами. Недостатками являются относительно длительное время, необходимое для завершения процесса

биоремедиации, и возможность того, что в некоторых случаях, например, при наличии высокого уровня загрязнения или токсичных веществ, результаты будут неудовлетворительными.

Фиторемедиация: использование растений для очистки территорий, загрязненных разливами нефти. Некоторые виды растений, такие как сорняки и деревья, способны накапливать нефтепродукты в своих клетках и расщеплять их с помощью микроорганизмов, живущих в их корнях. Этот процесс постепенно выводит органические загрязнители из почвы и воды.

Преимущество фиторемедиации заключается в том, что это естественный процесс, восстанавливающий природные экосистемы с помощью различных растений в зависимости от загрязнения. С другой стороны, его недостатками являются относительно длительное время обработки, высокие требования к содержанию растений и окружающей среды, а также климатические и географические условия, которые могут ограничить его применение.

Биостимуляция и биометрия: методы, направленные на стимулирование активности и роста микроорганизмов, способствующих разложению осадков сточных вод. При биостимуляции используются различные добавки, такие как удобрения и минералы, для создания оптимальных условий для выживания и размножения микроорганизмов, а при биокатализе добавляются специально выращенные микроорганизмы, чтобы они могли эффективно расщеплять углеводородный осадок.

Преимущества биокатализа и биокультуры заключаются в том, что они позволяют ускорить процесс биоремедиации, повысить эффективность удаления нефтепродуктов с загрязненных участков и адаптироваться к различным условиям загрязнения. Недостатками этих методов являются потенциальное нарушение природных экосистем, недостаточное понимание экологического воздействия добавок и микробных культур на окружающую среду, а также высокая стоимость процессов биокатализа и биодеградациии.

Таким образом, микроорганизмы расщепляют углеводороды минерализуя их с последующей гумификацией. Согласно статистическим данным, в целях обезвреживания нефтепродуктов в почве именно биологические методы набирают большую популярность. Данный метод обеззараживания почвы основан на способности некоторых микроорганизмов к разложению органических соединений, что приводит к снижению концентрации загрязняющих веществ в почве.

Также стоит отметить, что биологический способ является одним из составляющих практически всех подходов к процессу обезвреживания нефтешламов и нефтезагрязненных почв как один из не только эффективных, но и экологически безопасных способов по отношению к окружающей среде.

На основе нефтеокисляющих штаммов микроорганизмов разработан ряд биопрепаратов, используемых с целью разложения органических загрязнителей в почве. Биопрепараты содержат в своем составе активные нефтеокисляющие штаммы такие, как: *Rhodococcus*, *Bacillus*, *Pseudomonas*.

Вывод: по результатам анализа методов обезвреживания нефтезагрязненных грунтов и шламов выявлено, что наиболее эффективным с экономической и экологической точек зрения является биологический метод, который основан на биоразрушении нефтепродуктов углеводородокисляющими микроорганизмами и является мене затратным с позиции использования ресурсов, в частности энергетических, поэтому в данной в работе этот метод рассматривается как основной. Далее необходимо провести патентный поиск биологических методов обезвреживания нефтешламов и нефтезагрязненных почв и выбор биопрепаратов.

1.3 Патентный обзор технологий обезвреживания биологическим методом

Проаннотировав методы обезвреживания нефтепродуктов, был проведен патентный поиск, представленный в таблице 4.

Таблица 4 - Патентный поиск

Предмет поиска (объект исследования, его составные части)	Страна выдачи, вид и номер охранного документа. Квалификационный индекс	Заявитель (патентообладатель), страна Номер заявки, дата приоритета, конвенционный приоритет, дата публикации	Название изобретения (полезной модели)	Сведения о действии охранного документа или причина его аннулирования
Обезвреживание нефтепродуктов в почве биологическим методом	RU 2 294 804 C2 МПК B09C1/10 C12N1/26	Авторы: Максименко Анатолий Петрович Заявитель: Максименко Анатолий Петрович Заявка: 2005112993/13, 2005.04.28	Способы очистки и рекультивации почв, загрязненных нефтью и нефтепродуктами	Действует
	RU 2 479 365 C1 МПК B09C 1/10	Авторы: Бельков Владимир Максимович (RU) Холодилова Евгения Сергеевна (RU) Заявитель: Открытое акционерное общество "Научно-исследовательский институт железнодорожного транспорта" (RU) Заявка: 2011140731/13, 2011.10.07	Способ и установка для микробиологической очистки грунтов, загрязненных тяжелыми металлами и нефтепродуктами (варианты)	Действует

Продолжение таблицы 4

<p>Обезвреживание нефтепродуктов в почве биологическим методом</p>	<p>RU 2 067 993 C1 МПК C12N1/20 C02F3/34 B09C1/10 C12N1/20 C12R1/01 C12N1/20 C12R1/06 B09C101/00</p>	<p>Авторы: Мурзаков Б.Г. Заикина А.И. Рогачева Р.А. Семенова Е.В. Заявитель: Мурзаков Борис Герасимович Заявка: 93002692/13, 1993.01.26</p>	<p>Способ микробиологической очистки объектов от нефтяных загрязнений</p>	<p>Действует</p>
	<p>RU 2 421 291 C2 МПК B09C1/10 C12N1/26</p>	<p>Авторы: Одегова Татьяна Федоровна Баландина Алевтина Власовна Бурлакова Екатерина Михайловна Злотников Кирилл Макарович Злотников Артур Кириллович Кзаков Андрей Вячеславович Заявитель: Государственное Образовательное Учреждение Высшего Профессионального Образования Государственная Фармацевтическая Академия Федерального Агентства По Здравоохранению И Социальному Развитию" Впо Пгфа Росздрава) Заявка: 2008130262/10, 2008.07.21</p>	<p>Способ рекультивации почв, загрязненных нефтью и нефтепродуктами</p>	<p>Действует</p>

Продолжение таблицы 4

Обезвреживание нефтепродуктов в почве биологическим методом	RU 2 217 246 C2 МПК B09C1/10 A01B79/00 C12N1/00	Авторы: Стом Д.И. Потапов Д.С. Заявитель: Иркутский Государственный Университет Заявка: 99105601/13, 1999.03.18	Способ очистки и рекультивации загрязненных нефтью и нефтепродуктами почв	Действует
	RU 2 421 290 C1 МПКВ09C1/06 B09C1/10 C02F11/02 C12N1/26	Авторы: Рядинский Виктор Юрьевич Перминов Владимир Алексеевич Ким Евгений Викторович Кокарева Наталья Витальевна Денеко Юлия Викторовна Денеко Антон Витальевич Заявитель: Общество С Ограниченной Ответственностью Институт Экологии И Рационального Использования Природных Ресурсов" Заявка: 2009140516/21, 2009.11.02	Способ микробиологического обезвреживания нефтешламов и нефтезагрязненных грунтов	Действует
	RU 2 431 532 C1 МПК B09C1/10	Авторы: Конев Сергей Петрович Авдеева Наталья Васильевна Мельников Эдуард Владимирович Заявитель: Закрытое Акционерное Общество Компания Клиринг Ойл" Заявка: 2010115067/21, 2010.04.16	Способ обезвреживания нефтезагрязненных земель и нефтешламов	Действует

Продолжение таблицы 4

	<p>RU 2 426 833 C1 МПК E02B 15/10 C02F 1/28 C10G 25/00</p>	<p>Авторы: Телесов Антон Александрович (RU) Телесов Александр Николаевич (RU) Заявитель: Государственное автономное учреждение Тюменской области "Западно-Сибирский инновационный центр" (RU) Заявка: 2010104257/04, 2010.02.08</p>	<p>Установка и способ очистки от нефти, нефтепродуктов и нефтяного шлама</p>	<p>Действует</p>
<p>Установки обезвреживания нефтепродуктов</p>	<p>RU 2 330 734 C1 МПК B09C 1/00 C02F 11/00 C02F 101/32</p>	<p>Авторы: Амирова Лилия Минахмедовна (RU) Култашев Александр Борисович (RU) Новширванов Линар Гайнигимович (RU) Хасаншин Динар Ленарович (RU) Фассахов Роберт Харрасрвич (RU) Фаттахов Минвалей Хайрутдинович (RU) Сахапов Якуб Мотигуллинович (RU) Хамидуллин Минзагит Гумарович (RU) Заявитель: Проектный институт "Союзхимпромпроект" КГТУ (RU) Общество с ограниченной ответственностью "Промышленная экология" Заявка: 2007102110/15, 2007.01.19</p>	<p>Установка для переработки нефтезагрязненных почв, грунтов и нефтешламов</p>	<p>Действует</p>

Продолжение таблицы 4

Сорбирующий материал для сбора нефти и нефтепродуктов	RU 2 461 421 C1 МПК B01J20/26 B01J20/28 B01J20/30	Авторы: Щипакина Елена Францевна Заявитель: Щипакина Елена Францевна Заявка: 2011109934/05, 2011.03.17	Сорбирующий материал для сбора нефти и нефтепродуктов и способ его получения	Действует
Сорбирующий материал для сбора нефти и нефтепродуктов	RU 2 714 887 C1 МПК C08L3/02 C08L23/06 C08L67/04 C08L101/16	Авторы: Кирш Ирина Анатольевна Безнаева Ольга Владимировна Банникова Ольга Анатольевна Ананьев Владимир Владимирович Коровикова Ирина Аркадьевна Романова Валентина Александровна Сдобникова Ольга Алексеевна Тверитникова Изабелла Сергеевна Заявитель: Федеральное Государственное Бюджетное Образовательное Учреждение Высшего Образования Государственный Университет Пищевых Производств" Заявка: 2018141075, 2018.11.22	Биологически разрушаемая полимерная композиция	Действует

RU 2 294 804 C2.

«Изобретение относится к сельскому хозяйству и экологии и может быть использовано для очистки почвы, загрязненной нефтью и нефтепродуктами. Способ заключается в следующем. В почву вносят микроорганизмы, загрязненную почву весной или осенью вспахивают на глубину 35-50 см, перед вспашкой вносят экзотермические и минеральные удобрения, почву засыпают и прикатывают на глубину 20-40 см, затем на дно борозды высаживают местные древесные растения и саженцы кустарников местных видов и располагают их в виде регулярной смеси. Перед посадкой растения обрабатывают лазером, а затем вносят в почву микроорганизмы, погружая корневую систему растений в насыщенный водный раствор микроорганизмов, выделенных из почвы того же участка, ранее загрязненного нефтью. Этот метод ускоряет процесс восстановления загрязненной нефтью почвы» [18].

«Способ очистки и рекультивации загрязненных нефтью и нефтепродуктами почв путем внесения в почву микроорганизмов дополнительно включает весеннюю или осеннюю вспашку загрязненной почвы на глубину 35-50 см с внесением перед вспашкой перегноя и минеральных удобрений, бороздование на глубину 20-40 см с разворотом (отвалом) почвы наружу, высадку в дно борозды древесных и кустарниковых растений путем их порядного смещения (вперемежку). Для каждой местности выбирают аборигенные породы растений, причем перед посадкой растения обрабатывают лазером (лазерным лучом), а их корневую систему перед укладкой в борозду погружают в раствор, насыщенный микроорганизмами, взятыми из регионального банка микроорганизмов, создаваемого в каждом потенциально опасном с точки зрения нефтезагрязнений регионе путем выделения штаммов микроорганизмов из почв региона, ранее подвергавшихся нефтяному загрязнению» [18].

«Техническим результатом изобретения является ускорение процесса рекультивации за счет древесно-кустарниковой растительности, взаимно поддерживающей и укрепляющей одна другую, корневая система которой

способствует образованию ризосферной микрофлоры, которая обладает высоким потенциалом очистки почвы, восстановление характеристик почвы до уровня, обеспечивающего произрастание высших растений» [18].

RU 2 479 365 C1.

«Группа изобретений относится к области рекультивации и биотехнологии. В способе в биореактор загружают загрязненный грунт и равномерно распределяют его по биореактору, после чего в биореактор загружают песок с предварительно добавленным в него биосорбентом, перемешивают грунт с песком с образованием слоя смеси компонентов и обрабатывают водным раствором гуминовой кислоты с концентрацией 2-5 вес.% в воде, до влажности слоя смеси 50-60%, выдерживают, периодически перемешивая смесь в биореакторе, и после достижения нормативных значений концентраций загрязняющих веществ перемешивание прекращают и осуществляют выгрузку очищенной смеси. Вместо предварительного добавления в песок биосорбента обрабатывают смесь водного раствора гуминовой кислоты с концентрацией 2-5 вес.% в воде и биопрепарата 0,01-0,05%. Установка содержит расположенные в замкнутом объеме приемный бункер с крышкой для размещения рабочей среды, устройство перемещения рабочей среды из приемного бункера в биореактор, систему орошения установки с баком-накопителем, воздухоподувку-нагреватель для предварительного подогрева рабочей среды и автоматического поддержания заданной температуры воздуха в замкнутом объеме установки, шнек для выгрузки рабочей среды и теплоизолированное основание с подогреваемым полом. При этом приемный бункер выполнен с возможностью отдельной подачи в него элементов рабочей среды, бак-накопитель выполнен с возможностью подачи в него раствора гуминовой кислоты в воде или раствора гуминовой кислоты с биопрепаратом в воде, а теплоизолированное основание содержит два слоя, зазор между которыми связан с выходом воздухоподувки-нагревателя. Изобретения позволяют повысить эффективность и качество

очистки загрязненного грунта при обеспечении очищения грунта от нефтепродуктов и солей» [23].

RU 2 067 993 C1.

«Предлагаемый способ относится к области микробиологической очистки различных объектов окружающей среды от нефтяных загрязнений, а также к охране биосферы. Сущность изобретения: предлагаемый способ заключается в том, что для очистки объектов от нефтяных загрязнений в зависимости от условий и степени загрязнения используют биомассу в виде суспензии, пасты или порошка природных штаммов бактерий: *Acinetobacter* sp. (bicoscum) B-6445 или *Rhodococcus* sp. S-1213, или *Arthrobacter* sp. S-1212, причем соотношение расхода биомассы к нефтяным загрязнениям составляет $1:10^2 - 10^5$ » [16].

«В районах ее добычи из-под сельскохозяйственного использования выводятся тысячи гектаров плодородных земель, пастбищ, загрязняются рыбохозяйственные водоемы и источники питьевой воды. Для получения активной биомассы штаммы бактерий выращивают в непрерывном или периодическом режимах на жидкой минеральной среде. Активность роста штаммов по накоплению биомассы при росте на сырой нефти и при росте на *n*-парафинах находится в зависимости от температуры. Для наработки бактериальной биомассы пригодно стандартное оборудование, применяющееся в различных отраслях микробиологической промышленности (производстве пекарских дрожжей, ферментных препаратов, живых вакцин и т.п.). Получаемая бактериальная биомасса используется в предлагаемом способе в виде трех модификаций: рабочая суспензия; сгущенная биомасса в виде пасты; порошок, получаемый на распылительной сушилке или лиофильной установке. Первые два вида бактериальной биомассы применимы в местах, непосредственно приближенных к предприятиям по ее производству. Срок годности такой биомассы составляет (при температуре $<15^\circ\text{C}$) до 8 месяцев. Биомасса в высушенном состоянии имеет срок годности не менее 2 лет; она представляет собой мелкодисперсный слегка комковатый

порошок желтовато-серого цвета; хорошо сохраняется в бумажных крафт-мешках в сухом месте при пониженной (но не отрицательной) температуре. Порошкообразная биомасса перед применением смешивается в воде с вышеуказанными минеральными компонентами до гомогенного состояния либо без минеральных компонентов в зависимости от объекта. Расчет оптимальных доз минеральных добавок (источников азота, фосфора, калия и магния) основан на определении концентраций доступных форм элементов в природном объекте и вычислении недостающего их количества. В качестве минеральных добавок также можно использовать мочевины, сульфат аммония, суперфосфат, аммофос, калия магнезию, азофоску» [16].

RU 2 421 291 C2.

«Изобретение представляет способ обработки почвы, загрязненной нефтью и нефтепродуктами. Способ включает в себя фиторемедиацию, то есть внесение микроорганизмов в загрязненные слои почвы, и после этого агрохимическую и биологическую обработку, а также фиторемедиацию, то есть посадку нефтестойких трав. Биоремедиация делится на две фазы: до и после фиторемедиации. На первом этапе применяется суспензия, которая состоит из *Pseudomonas aureofaciens* ВКМВ - 1973D и *Bacillus megaterium*, а на втором этапе используется суспензия, состоящая из *Cephalospora tropica* и доломита. Дозировка комбинированной суспензии на первом и втором этапах составляет 100 кг/га, из расчета 20-25 мл суспензии *Cephalospora megaterium* на 1 л доломита» [21].

«Целью данного изобретения было усовершенствование известного способа рекультивации, а именно создание экологически чистого и экономичного способа ликвидации нефтяных загрязнений почвы при обеспечении снижения трудоемкости очистки и усиления процессов биодegradации (распада) загрязняющих веществ. Поставленная цель достигается предлагаемым способом рекультивации почв, загрязненных нефтью и нефтепродуктами, включающим поэтапное выполнение цикла восстановительных работ путем агрохимической и биологической обработки

посредством введения в нефтезагрязненной почвенный покров штаммов и фитомелиоративную обработку путем посева семян нефтетолерантных трав, характеризующимся тем, что второй этап цикла восстановительных работ - биологическую обработку осуществляют в две стадии, из которых первую проводят после агрохимической обработки перед фитомелиоративной обработкой, вторую - после фитомелиоративной обработки, при первой стадии биологической обработки в почвенный покров вносят комплексную суспензию из штамма DM, культуры гриба сапротрофа *Phoma eurygena* и сельскохозяйственного биопрепарата Альбит на основе гидролизата бактерий *Pseudomonas aureofaciens* ВКМ В - 1973Д и гидролизата бактерий *Bacillus megaterium*, а на второй стадии биологической обработки в почвенный покров вносят комплексную суспензию из штамма D-3, культуры гриба сапротрофа *Serphaliphora tropica* и упомянутого сельскохозяйственного биопрепарата Альбит, при этом и на первой, и на второй стадиях обработки расход комплексной суспензии составляет 100 кг/га при содержании в ней 20-25 мл штаммов титр - 10^6 - 10^{14} на 1 л Альбита» [21].

«В предлагаемом способе рекультивации используют и на первой, и второй стадиях соответственно комплексную суспензию штаммов DM и D-3, культуры грибов сапротрофов, выделенных из растительного субстрата, с pH 6,8-7,3 и биодеструктивной активностью по методу гравиметрии - не менее 60%. По заявленному способу при нагрузке нефтяных загрязнений 25-30% целесообразно первую стадию биологической обработки осуществить повторно с интервалом в 2-3 недели после проведения дополнительного рыхления почвенного покрова. Предлагаемый к использованию по описываемому способу рекультивации НЗП биологический препарат «Альбит» относится к препаратам нового поколения бактериальной природы, предназначен для повышения урожая растений и защиты их от болезней. Препарат содержит гидролизат бактерий *Pseudomonas aureofaciens* ВКМВ - 1973Д, гидролизат бактерий *Bacillus megaterium*, хвойный экстракт, хлорофилло-каротиновую пасту и раствор макро- и микроэлементов.

Выполнение бактериального препарата на пяти действующих веществах позволило обеспечить возможность его хранения более 18 месяцев (до трех лет), а также способность защищать растения от болезней, что в целом гарантирует его надежность и экономичность при широком использовании в народном хозяйстве» [21].

«Предлагаемое выполнение способа рекультивации НЗП обеспечивает экономичную ликвидацию нефтяных загрязнений почвенного покрова; обеспечивает снижение трудоемкости очистных работ; а также усиление процессов биодegradации загрязняющих веществ. Предлагаемые режимы и количественные величины применяемых при рекультивационных работах препаратов являются оптимальными и выбраны в результате анализа многочисленных опытных данных, а также многолетних работ, осуществленных на различных загрязненных нефтепродуктами как опытных, так и промышленных площадках Пермской и Нижегородской областей страны. Предлагаемый способ рекультивации НЗП обеспечивает высокую степень функциональной активности и эффективность работы микробных сообществ на нефтезагрязненных почвах разных типов, имеющих различный гранулометрический и химический состав, и соответствует критерию изобретательский уровень. Предлагаемый способ рекультивации почв, загрязненных нефтью и нефтепродуктами, был проведен в нескольких повторностях: на экспериментальных площадках и трех промышленных территориях» [21].

RU 2 217 246 C2.

«Предложенное изобретение относится к методу обработки и восстановления нефтезагрязненных почв с использованием нефтеперерабатывающих бактерий и дождевых червей. В процессе обработки препарат с бактериями наносится на почву, а черви разносят его на поверхности и вглубь почвы. Это позволяет ускорить перемещение и рассеивание бактерий, а также обеспечить доступ кислорода в глубинные слои почвы. В результате активизируется разложение нефтяного загрязнения

микроорганизмами и стимулируется очистка почвы через биогумусную деятельность червей. Такая обработка также способствует улучшению структуры почвы. В целом, предложенный метод микробиологической обработки и рекультивации почв от нефтепродуктов является эффективным и экологически безопасным способом очистки» [17].

«Известны способы с применением штаммов грибов, актиномицетов, бактерий, которые способны разрушать нефть и нефтепродукты в почвах, однако применение этих штаммов с целью очистки не решает проблемы рекультивации и возможности трансформации также ограничены. Известен штамм *Pseudomonas aeruginosa* PAO, содержащий плазмиды CAM, OCT, NAN, SAL, контролирующие утилизацию углеводов, используемый для микробиологической деградации нефти и нефтепродуктов. Известен штамм актиномицета *Actinomyces flavus*, обладающий способностью усваивать углеводороды нефти. Известен штамм *Pseudomonas putida* 36, используемый для очистки воды и почвы от нефти и нефтепродуктов. Недостатком известных штаммов и микробиологических препаратов является избирательное действие на определенные фракции нефтепродуктов, они осуществляют разрушение только верхних слоев нефтяного загрязнения и не способны осуществлять переработку более низких слоев, а также не способны рекультивировать почву. Для устранения указанных недостатков предлагается обрабатывать почву препаратами, содержащими нефтеперерабатывающие бактерии совместно с биодеструкторами следующего трофического уровня - дождевыми червями. Это активизирует разрушение нефтяного загрязнения микрофлорой, а также способствует рекультивации почв в благоприятствует образованию в процессе жизнедеятельности червей биогумуса, который представляет собой высокоэффективное органико-минеральное удобрение и агент, улучшающий структурность. Использованием электронного спектрофотометра определяли содержание нефти до и после переработки» [17].

RU 2 421 290 C1.

«Изобретение относится к защите окружающей среды в процессах добычи и переработки нефти и газа, в частности к микробиологической нейтрализации шлама и нефтезагрязненной почвы при сжигании газа с использованием тепловой энергии, вырабатываемой системой сжигания. Способ включает подготовку участка обработки, оптимально подходящего для термического сжигания в зоне теплового эффекта, и размещение нефтешлама и нефтезагрязненной почвы на участке предварительной обработки для микробиологической нейтрализации. Предварительная обработка включает в себя добавление биоудобрений и органоминеральных удобрений. Полученную смесь регулярно поливают и орошают. Для поддержания оптимальных условий для биоразложения отработанного масла в качестве источника тепла используется тепло от тепловой системы, образующееся при сжигании газов в скважине. Изобретение позволяет значительно увеличить время нейтрализации нефтесодержащего осадка, улучшить микробную деградацию нефти, снизить вредное воздействие тепла на окружающую среду и обеспечить утилизацию неиспользуемого тепла» [20].

«Заявленный способ микробиологического обезвреживания нефтешламов и нефтезагрязненных грунтов предусматривает проведение работ на специально подготовленной технологической площадке в зоне теплового оптимума факельных систем при сжигании попутного нефтяного газа. Зона теплового оптимума определяется с учетом розы ветров в данной местности расположения факельной системы. С целью соблюдения техники безопасности технологическая площадка подготавливается за границей охранной зоны факела. При сжигании попутного нефтяного газа, температура воздуха от горящего факела в зоне теплового воздействия факела, то есть до условной границы теплового воздействия, круглый год положительная, что позволяет поддерживать оптимальные температурные условия для размножения бактерий-деструкторов нефти. Заявленный способ заключается:

в подготовке технологической площадки в виде гидроизолированного приямка для размещения перерабатываемого нефтешлама в зоне оптимального теплового воздействия факела; в вывозе и размещении на технологической площадке заранее подготовленного для микробиологического обезвреживания нефтешлама и нефтезагрязненного грунта. Предварительная подготовка отходов осуществляется в отдельном шламонакопителе и заключается в добавлении биопрепарата и органоминеральных удобрений; в осуществлении ежедневного рыхления (с помощью экскаваторной техники) и периодического орошения, размещенного на технологической площадке нефтешлама. Таким образом, за счет постоянного поступления тепловой энергии факела, период времени для обезвреживания нефтешлама значительно увеличивается. За счет поддержания оптимальных температурных условий интенсифицируется процесс микробиологической деструкции нефти. За счет частичного поглощения теплового излучения нефтешламом, снижается негативное воздействие энергии тепла на окружающую природную среду и обеспечивается применение неиспользуемой тепловой энергии» [20].

RU 2 431 532 C1.

«Настоящее изобретение относится к микробиологической обработке, очистке от шлама и регенерации нефтезагрязненного грунта, который может быть использован, в частности, в нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности. Техническим результатом изобретения является рациональное использование рабочего места для эффективного и экологически безопасного обеззараживания почвы различной степени загрязнения без дополнительного специального оборудования и с минимальными затратами времени и труда на подготовку почвы к обеззараживанию» [25].

«Метод заключается в выделении отдельных рабочих зон, отборе проб для определения содержания нефтепродуктов в поступающей почве, передаче результатов отбора проб с помощью регистрирующего устройства на

аналитическое устройство, которое после сравнения со справочными данными выдает с помощью дополнительного расчетного устройства индивидуальные рекомендации по количеству структур, удобрений и биологических веществ, необходимых для подготовки очищаемого слоя на данной рабочей зоне. Удобрения вносятся в почву на участке работ в виде 0,07-0,1 % раствора в диапазоне 0,5-1 г/м². На каждом участке работ регулярно отбираются пробы рекультивационного слоя для определения содержания нефти, и расчетный модуль на основе результатов отбора проб выдает количественные рекомендации либо по добавлению добавок в рекультивационный слой на каждом участке работ, либо по внесению добавок в рекультивационный слой на каждом участке работ» [25].

RU 2 426 833 C1.

«Настоящее изобретение относится к устройству для переработки нефти, нефтепродуктов и нефтешлама в виде шнекового пресса, включающего сборный бак для загрузки материала, который соединен с устройством для прессования смеси нефтешлама и адсорбента, целлюлозных волокон, где устройство для прессования включает в себя бак для сбора жидких фракций, извлеченных из пресса, дробилку для сбора остаточных твердых фракций, и классификатор с баком для отделения тяжелой фракции от твердой фракции и сепаратор с баком для сбора твердой фракции, целлюлозных волокон. Изобретение также относится к способу переработки нефти, нефтепродуктов и нефтешлама на установке. Техническим результатом является повышение эффективности обработки нефтешлама. Волокна могут быть использованы повторно не менее четырех раз, что значительно снижает стоимость адсорбента» [22].

«Способ, осуществляемый в предложенной установке, включает смешивание сырья с адсорбционным материалом, в качестве которого используют целлюлозное волокно. Затем осуществляют отжим смеси, отвод выделенных жидкой и тяжелой твердой фракций, направляемых на переработку, и отжатого волокна (твердой фракции), направляемого на рецикл

на смешивание с сырьем. Проведены испытания, подтвердившие высокую степень сбора нефтяного шлама. Твердый остаток (целлюлозное волокно) после измельчения и отделения от него твердого шлама возвращается на повторное использование. Нефтешлам можно смешивать с целлюлозным волокном непосредственно на месте образования загрязнений» [22].

RU 2 330 734 C1.

«Изобретение относится к нефтяной промышленности и может быть использовано, в частности, для обработки осадка, нейтрализации грунта, ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов. Устройство содержит бункер с загрузочным сетчатым фильтром и горизонтально расположенную лопастную мешалку с внешним буфером на дне бункера и лопастью для удаления твердых загрязнений. Устройство для подачи жидкости из бункера в переливной резервуар выполнено в виде шнека. В верхней части переливного резервуара расположен шнековый транспортер с каналом для удаления твердых частиц. Переливной резервуар соединен боковым каналом со сборным резервуаром и насосом с гидроциклоном для дополнительной очистки. Вибратор и источник моющего раствора (распылитель) установлены над загрузочной решеткой. Вибратор может перемещаться в горизонтальном и вертикальном направлениях. В конце процесса очистки гидроциклон соединен трубопроводом, состоящим из сборного бака и насоса, с сепаратором для отделения масла от моющей жидкости; сепаратор соединен трубопроводом от системы подачи моющей жидкости с баком для приготовления моющей жидкости, подключенным к блоку подачи моющей жидкости распылителя, образуя таким образом замкнутую систему подачи и пополнения моющей жидкости. Техническое воздействие - повышение эффективности обработки почвы, загрязненной высоковязкой нефтью, и лучшее вымывание нефти из почвы» [19].

«Технический результат, на достижение которого направлено предлагаемое изобретение, заключается в повышении эффективности переработки высоковязких нефтезагрязненных черноземных глинистых почв

и нефтешламов, повышении очистки нефти от твердых включений и воды, улучшении отмывки грунтов от нефти» [19].

«Предлагаемая установка переработки высоковязких нефтезагрязненных почв и нефтешламов обеспечивает: высокую степень очистки и позволяет получить более очищенный и обезвоженный осадок за счет многостадийности процесса, а также за счет дополнительного отжима в перфорированной верхней части винтового конвейера, более очищенную от твердых включений и воды нефть за счет гидроциклона и сепаратора, а также высокую экономичность за счет замкнутой системы подачи и регенерации моющей жидкости.» [19].

RU 2 461 421 C1.

«Настоящее изобретение относится к области защиты окружающей среды. Адсорбент представляет собой плиссированное нетканое полотно, имеющее насыпную плотность 0,01 - 0,06 г/см³ и толщину 0,5 - 5,0 см. Нетканое полотно изготовлено из гидрофобных полиэтиленовых или полипропиленовых волокон, гидрофильных полиэфирных или полиамидных волокон и вязкозных волокон. Гидрофильные волокна обработаны латексной водной эмульсией, содержащей бутадиен-стирольный каучук, полиметилгидросилоксан и алкилсиликаты» [26].

«Поглощение нефти сорбирующим материалом, например, с поверхности воды происходит следующим образом. Нетканое полотно помещается на поверхность воды, на которой находится пятно нефти. Благодаря гидрофобизирующим свойствам нижний слой сорбирующего полотна смачивается нефтью. Межволоконные полости заполняются нефтью, и нефть поднимается на поверхность волокна благодаря капиллярному эффекту. Полотно собирается с поверхности и отжимается, а затем неоднократно используется для сбора нефти. Волокна образуют объемный волокнистый каркас, содержащий в межволоконном пространстве незамкнутую систему капиллярных полостей, в которые может проникать нефть и там оставаться. При этом обеспечивается необходимое количество и

размер межволоконных капиллярных полостей, в которых удерживание поглощенной нефти или других каких-либо нефтепродуктов на материале обеспечивается не только их сродством друг к другу, но и за счет капиллярного эффекта и адгезии» [26].

Способ производства адсорбирующего материала включает формирование полотна путем соединения указанных гидрофобных и гидрофильных волокон с латексной водной эмульсией, термически обработанной при температуре 100-140 °С. Настоящее изобретение увеличивает гидрофобность материала, тем самым повышая его маслосъемкость.

RU 2 714 887 C1.

«Изобретение относится к полимерным композициям для производства биоразлагаемых упаковочных материалов и изделий. Биоразлагаемые полимерные композиции для изготовления изделий содержат (по массе): полиэтилен (45-68), поликапролактон (5-10), свекловичный жом (5-10), биоразлагаемые наполнители, такие как крахмал (20-30) и технические добавки, такие как бентонит (2-5). Технические результаты - Предложенный состав позволяет получить однородный материал, который может быть переработан на стандартном оборудовании для получения биоразлагаемых продуктов. Предлагаемое решение упрощает технологию изготовления термопласта за счет исключения использования жидких компонентов, значительно уменьшает стоимость готового изделия, т.к. сырьем для термопласта служит полиэтилен» [24].

«Задача изобретения - создание термопластичной композиции с использованием биоразлагаемого наполнителя свекловичного жома (отходов сахарной промышленности), крахмала, поликапролактона (ПКЛ), бентонита для получения упаковки и материалов, которые разрушаются под действием света, влаги и микрофлоры почвы. Это достигается тем, что биологически разрушаемая термопластичная композиция для изделий, согласно изобретению, содержит полиэтилен (45-68 мас. %), биоразлагаемый

наполнитель, в качестве которого используют отходы сахарной промышленности - жом свекловичный (5-10 мас. %), крахмал (20-30 мас. %) и бентонит (2-5 мас. %), поликапролактон (5-10 мас. %). Согласно изобретению в качестве биоразлагаемого наполнителя, стимулирующего процесс биологического разрушения конечных изделий, изготовленных из полиэтиленf, используется жом свекловичный в количестве 5-10 мас. %, крахмал 20-30 мас. %» [24].

«Полимерная композиция обладает реологическими характеристиками, которые соответствуют требованиям, предъявляемым к материалам для переработки на традиционном для пластмасс оборудовании (экструдер, термопластавтомат). Изделия из предлагаемой композиции обладают заданными эксплуатационными характеристиками, в том числе биологической разрушаемостью. Выбор оптимальных соотношений полимера и наполнителя обусловлен теоретическим пределом наполнения, который определяется силой взаимодействия на границе раздела фаз» [24].

«Согласно изобретению оптимальным является соотношение «свекловичный жом - крахмал - поликапролактон - бентонит - полиэтилен» (10:30:10:5:45)» [24].

1.4 Характеристика биопрепаратов отечественного производства

Биопрепараты — это биологические продукты, содержащие живые микроорганизмы или их метаболиты, которые используются для различных целей, включая очистку загрязненных почв, воды и воздуха, биологическое управление вредителями, улучшение почвенной фертильности и другие.

На сегодняшний день существует множество биологических препаратов, предназначенных для очистки почвы и грунта от загрязнений нефтью и нефтепродуктами. В таблицах 5, 6 и 7 представлены характеристики биопрепаратов.

Таблица 5 – Список биопрепаратов для очистки почв и грунтов от нефти и нефтепродуктов, предлагаемых различными отечественными организациями и фирмами

Название биопрепарата	Организация, фирма	Название биопрепарата	Организация, фирма
Путидойл	ЗапСибНИГНИ, Тюмень	Бациспектин	Институт биологии НЦ РАН Уфа
Биоприн (олеворин)	Институт белка, Пушино, Московская обл	Биосэт	Центр экотоксиметрии ИХФ им Н.Н Сеченова Санкт- Петербург
Деворойл	НПП «Биотехинвест», Москва	Охромин	ООО «Башгеопроект», Уфа
Деворойл-1	Институт микробиологии РАН, Москва	Микрозим ТМ Петро Трит	ООО «РЭС-трейдинг», Москва
Деворойл-2	Институт микробиологии РАН, Москва	Родер	МГУ, химфак, каф. Химической энзимологии, Москва
Devoroil	Предприятие «Микробные», технологии Москва	ЭКОБЕЛ	Институт микробиологии Национальной АН Беларусь, Минск
Ленойл СХП	Республика Башкортостан, г. Уфа	Гумиком	г. Самара

Таблица 6 – Общая характеристика отечественных биопрепаратов для очистки почв и грунтов от загрязнения нефтью и нефтепродуктами

Параметр	Диапазон возможных изменений параметра	Примечание
Углевородородокисляющие микроорганизмы	от монокультуры до ассоциации	–
Титр микроорганизмов, кл/мл (кл/г)	$2,8 \times 10^8$ кл/г; 10^{10} - 10^{11} кл/мл; плотность 10^6 кл/см ²	данные по четырем препаратам
Форма биопрепарата	жидкость, жидкий гель, паста, суспензия, эмульсия, порошок	–
Характер загрязнения	нефть и нефтепродукты, керосин, сырая нефть, мазут, тяжелые фракции нефти, длительное загрязнение нефтью, нефтешлам	–

Продолжение таблицы 6

Степень загрязнения	толщина загрязненного слоя <3см; 1 кг/м ² ; 10–30%; 60%; 175 г/кг; 60 – 180 м ³ /га	–
Продолжительность очистки	от 72 часов до 4-х месяцев, в среднем 2–3 месяца	–
pH	1,5 – 10	Данные по пяти препаратам
T ⁰ C	3 – 50 ⁰ C	Данные по семи препаратам
Эффективность очистки (% от исходного загрязнения)	сырая нефть - 50 – 90 %, нефть - 25 – 94%, парафины - 98%, дизельное топливо - 85 – 95%, нефтепродукты - 50 – 100%, нефтешлам - 33 – 53%, длительное загрязнение нефтью - 78 – 96%»	–

В ходе исследования Рогозиной Е. А. проведен детальный сравнительный анализ различных биопрепаратов, включая Путидойл, Деворойл, Сойлекс, Bio-Gel, Микрозим ТМ Петро Трит и Ленойл СХП, которые активно используются в России для очистки почвы и грунта от загрязнений нефтью и нефтепродуктами. В ходе анализа учтены такие критерии, как титр микроорганизмов, форма биопрепарата и характер загрязнения (таблица 7) [31].

Таблица 7- «Сравнительная характеристика биопрепаратов и технологий их использования, используемых в российской практике очистки почв и грунтов от нефти и нефтепродуктов» [31]

Характеристика биопрепарата. Технологии использования	Путидойл	Деворойл	Сойлекс	Bio-Gel	Микрозим ТМ Петро Трит	Ленойл СХП
Углекислородоокисляющие микроорганизмы	Putida 36	Углекислородоокисляющие бактерии (5 видов микроорганизмов) и дрожжи	Ассоциация штаммов -деструкторов	Живые бактерии и питательные вещества с концентрацией O_2 до 40 частей/млн.	Биоактивные компоненты консорция 12 видов микроорганизмов	Arthrobacter sp.,
Титр микроорганизмов (кл/мл, кл/г)	-	2,8×10 ⁸ кл/г	-	-	-	-
Форма биопрепарата	сухой порошок	сухой (рабочие растворы негорючие)	-	жидкий гель	сухой порошок (пластиковые ведра по 13 кг)	сухой
Характер загрязнения	1-нефтяные загрязнения; 2 -сырая нефть в т.ч асф см фракции	грунт, водоемы, реки, загрязнения н/п и н/шлам соли до 150 г/л	нефтезагрязнения, тяжелые фракции нефти	почвы, загрязненные нефтепродуктами	нефть и нефтепродукты в почве и воде	почвы, загрязненные нефтепродуктами
Степень загрязнения	2 до 25 г/л	-	-	в тоще грунта под зданиями до 20 м	20 –25% (г.л. до 60 см)	45-55%
Продолжительность очистки	1 – до 30 дней	1 – 2 месяца	-	-	1-й этап 1–1,5 месяца	4 месяца
pH	--	4,5 – 9,5	4,5 – 8,2 1,5 – 8,2	-	-	6-8

Продолжение таблицы 7

$T^{\circ}\text{C}$	10-35 °C	5 – 40 ⁰ C	3 – 40 ⁰ C	15 – 50 ⁰ C	-	3-50 ⁰ C
Эффективность (% очистки от исходного) загрязнения	1 – 33,0	85 – 92 до 99	-	1-й этап – 70–85; 2-й этап – 95–99	-	85-100
Токсичность	не токсичен	-	-	-	соотв. 5 классу опасных веществ	-
Срок хранения, мес.	12	12 - при +15 ⁰ C	1,5 года	-	1,5 года	-
Разработчик	ЗапСибНИГНИ, Тюмень	Ин-т микробиологии РАН, Москва	-	-	-	-
Внедряющая организация	АООТ «Экогеос-1», Тюмень	ООО «СитиСтрой», Москва	Полиинформ, Санкт-Петербург	К0 «Водоканал- строй» датской фирмой «Cleanfield/ Ttamprotection», Санкт-Петербург	ООО «РЭС Трейдинг»	-
Разрешение государственных служб к применению	-	Госсанэпиднадзор от 29.08.95; от 27.10.97	-	Заключение СЭС от 11.08.04	Разрешен по- научному исследованию ГУНИИ МТ РАМИ	-

Проанализировав характеристики различных биопрепаратов отечественного производства, был выбран биопрепарат «Ленойл СХП», так как он предлагает преимущества:

- работает в широком температурном диапазоне, достигая до +50 °С;
- нет необходимости в использовании специализированных кормовых добавок, достаточно любого азотно-фосфорного удобрения;
- может быть использован на болотистых территориях;
- не модифицирует свойства почвы и соответствует стандартам безопасности, поэтому не является угрозой для людей и животных.

Более того, «Ленойл СХП» эффективно уменьшает уровень нефтепродуктов.

«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, оксиллол, нафталин), к некоторым окисленным углеводородам (изопропиловый спирт, фенол)» [54].

В таблице 8 сведена информация по окислительной активности штаммов и препарата «Ленойл».

Таблица 8 – 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-Ксиллол	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» [42].

1.5 Обоснование выбора технологии обезвреживания нефтешлама и нефтезагрязненных грунтов

Выбор конкретного метода обезвреживания зависит от нескольких факторов, включая характеристики загрязнения, доступные ресурсы, экономическую целесообразность и экологическую приемлемость. Важно также учитывать возможность комбинирования различных методов обезвреживания для достижения наилучших результатов.

Таким образом, при выборе эффективного способа обезвреживания нефтешламов необходимо оценивать каждый метод с учетом его преимуществ и ограничений, а также с учетом конкретных условий загрязнения и требований к очистке.

Проанализировав результаты патентного поиска и перечень биопрепаратов, доступных на российском рынке в настоящее время, рассмотрена наиболее эффективную технологию нейтрализации нефтезагрязненного грунта с использованием нетканого материала.

Использование абсорбирующих нетканых полотен позволяет извлекать большую часть выделяемых с поверхности почвы нефтепродуктов. После этого остается некоторое количество загрязнения, которое можно устранить химическим окислением, используя перекись водорода или пероксид водорода. Необходимо выбрать определенную концентрацию окислителя в зависимости от степени загрязнения и состава углеводов, чтобы не нанести вред экосистеме. Для окончательной очистки почвы можно

использовать микроорганизмы, которые могут быть либо местными видами, либо специально выращенными. Рекомендуется использовать готовые препараты на основе аналогичных или консервированных микроорганизмов, чтобы избежать дополнительных затрат на их культивирование.

Биологические агенты состоят из клеток микроорганизмов и имеют разнообразные физиологические и биохимические свойства. Их эффективность зависит от химического состава загрязняющих веществ и характеристик почвы и климата. Биологические агенты широко используются для обеззараживания не только почв и нефтепродуктов, но и водоемов, промышленных отходов и технических резервуаров. Ранее были представлены данные о препаратах, содержащих штаммы *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Rolterella*, *Enterobacteriaceae* и *Klebsiella*, обнаруженных в загрязненных нефтепродуктами почвах.

По результатам проведенного патентного поиска, был определен наиболее подходящий под условия, а также являющийся наиболее эффективным.

В патенте RU 2 714 079 С1 «рассматриваемое изобретение относится к области очистки окружающей среды. Предложен биodeградируемый сорбирующий материал для сбора нефти и нефтепродуктов, представляющий собой нетканое полимерное волокнистое полотно, выполненное из одного или нескольких слоев волокон биополимера: полигидроксипутирата, полилактида или их смеси, полученных методом электростатического формования на подложке. Диаметр моноволокон составляет 0,5-5 мкм, толщина одного слоя волокон составляет от 10 до 300 мкм, и объемная плотность полотна составляет 0,12-0,22 г/см³. Предложен также способ получения материала. Предложенный материал обладает высокой эффективностью - нефтепоглощение в пределах 14-48 г/г. Материал подвергается полному биоразложению в течение 2-6 месяцев» [27].

«Задачей изобретения является создание экологически безопасного биоразлагаемого сорбирующего материала для сбора нефти и

нефтепродуктов, в том числе из тонких пленок с поверхности воды, обладающего высокой эффективностью и высокой технологичностью процесса получения. Материал должен быть удобным при использовании и обеспечивать сохранность свойств при хранении и транспортировке. Задачей изобретения является также разработка способа получения заявляемого экологически безопасного биodeградируемого сорбирующего материала для сбора нефти и нефтепродуктов, который обеспечит получаемому материалу требуемые свойства и будет отличаться высокой технологичностью процесса.

Решение поставленной задачи достигается предлагаемым сорбирующим материалом для сбора нефти и нефтепродуктов, полученным в виде полимерных волокон методом электростатического формования из раствора полимера в органическом растворителе, который, согласно изобретению, является биodeградируемым и представляет собой нетканое полимерное волокнистое полотно, выполненное из одного или нескольких слоев волокон биополимера: полигидроксипутирата, полилактида или их смеси. Для повышения износостойкости нетканого полимерного волокнистого полотна оно может быть размещено внутри сетки, выполненной из полимера, металла или композиционного материала.

Предлагаемый материал может использоваться для сбора и удаления нефти и нефтепродуктов с поверхности воды и грунта при ликвидации аварийных разливов, в качестве фильтрующей загрузки очистных фильтрующих установок для очистки нефтесодержащих сточных вод и промышленных стоков, а также в фильтрах для улавливания паров нефтепродуктов из воздуха. Способ получения заявляемого материала обеспечивает требуемые свойства и отличается высокой технологичностью процесса, что позволит легко организовать крупнотоннажное промышленное производство предлагаемого биodeградируемого сорбирующего материала» [27].

Результаты исследования предлагаемого сорбента представлены в таблице 9.

Таблица 9 – Сорбционные характеристики нетканого полотна, представленного в патенте RU 2 714 079 C1 [38]

Пример получения сорбента	Сорбент	Максимальная нефтеемкость, г/г	Влагоемкость, г/г
1	Полигидроксибутират	44,76	6,91
2	Полигидроксибутират	43,87	6,06
3	Полигидроксибутират + 1,5 % наночастиц кремния	30,53	3,44
4	Полигидроксибутират + 0,1 % наночастиц карбида кремния	13,96	2,51
5	Полилактид	30,45	3,83
6	Полигидроксибутират/ Полилактид 50/50	15,71	13,86
7	Полигидроксибутират/ Полилактид 10/90	17,03	9,81
8	Полигидроксибутират/ Полилактид 90/10	25,23	10,44

Затем по результатам анализа характеристик биопрепаратов, представленных в разделе 1.4, был выбран препарат «Ленойл», так как в состав входят штаммы, которые похожи на те, что были найдены в данной местности по литературным источникам. Это позволяет снизить риск нарушения баланса местной экосистемы. Помимо этого, «Ленойл» обладает высокими показателями эффективности в борьбе с нефтяными загрязнениями. Это делает его оптимальным выбором для данной ситуации.

1.6 Анализ использования математических моделей для оценки загрязнения почвы нефтепродуктами

Математические модели оценки загрязнения почвы нефтешламами основаны на решении уравнений, описывающих процессы переноса и трансформации объекта загрязнения в почве. Одной из основных задач моделирования является определение концентрации нефтешламов в почве в зависимости от времени и пространственных координат.

Одной из наиболее распространенных моделей для расчета загрязнения почвы нефтешламами является модель распространения загрязнения в

однородной почве. Для расчета концентрации загрязнения используется уравнение диффузии, которое описывает процесс переноса нефтепродуктов в почве.

Модель конвективного переноса учитывает скорость движения загрязняющих веществ с помощью уравнения диффузии. Она базируется на предположении о равномерном распределении загрязнений в почве и позволяет оценить изменение концентрации загрязняющих веществ в зависимости от времени и расстояния.

«Объектом анализа является решение уравнения переноса в водонасыщенных почвах с глубоким и близким залеганием уровня грунтовых вод с учетом равновесной сорбции (характеризуемой линейной изотермой обмена), а также неравновесной необратимой сорбции (характеризуемой биологической трансформацией в почвенном растворе, протекающей в соответствии с моделью кинетики первого порядка) в почве» [11].

«Уравнение имеет вид» [11]:

$$\left(1 + \frac{\rho}{\theta} k\right) \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v \frac{\partial c}{\partial x} - \mu c(x, t), \quad (1)$$

где « $C(x, t)$ – концентрация почвенного раствора (ML–3);

k – константа уравнения изотермы адсорбции Фрейндлиха (L3M–1);

θ – объемная влажность почвы (L3L–3);

ρ – плотность сложения почвы (ML–3);

D – коэффициент конвективной диффузии (L2T–1);

v – средняя скорость потока почвенной влаги (LT–1);

t – время (T);

x – расстояние (M);

μ – коэффициент скорости разложения в почвенном растворе (T–1)».

Однако в действительности почва в большинстве случаев является неоднородной, что приводит к неравномерному распределению в ней нефтешлама. Поэтому важным фактором в таких математических моделях

следует учесть геометрическую структуру почвенного слоя. Для учета этого фактора используются более сложные модели. Эти модели позволяют учесть влияние пористости почвы, степени насыщения влагой, а также гидродинамических свойств веществ на распределение загрязнений в почве.

Кроме того, модели для расчета концентрации загрязнения почвы нефтешламами могут учитывать различные процессы трансформации загрязнителей, такие как биологическое разложение, физико-химические реакции и адсорбция на минеральных частицах почвы. Это позволяет более точно предсказывать динамику загрязнения и оценивать эффективность различных методов очистки почвы.

Одним из примеров таких моделей является модель Моно, которая описывает распространения загрязнения почвы нефтешламами с учетом биологического разложения. В этой модели учитывается процесс разложения нефтешламов под воздействием микроорганизмов, что позволяет оценить скорость очистки почвы и определить оптимальные условия для биоремедиации.

«Модель Моно описывает процесс изменения количества субстрата под действием микроорганизмов» [38]:

$$\frac{d(t)}{dt} = -\frac{\alpha\mu C(t)}{C(t)+K}M(t) \quad (2)$$

$$\frac{dM(t)}{dt} = -\frac{\mu C(t)}{C(t)+K}M(t) - \lambda M(t), \quad (3)$$

где « $C(t)$ – концентрация субстрата;

$M(t)$ – концентрация микроорганизмов;

μ – максимальная скорость роста микроорганизмов при данных условиях;

K – константа, численно равная концентрации субстрата, при которой скорость роста культуры равна половине максимальной;

α^{-1} – коэффициент, показывающий, какая часть поглощенного субстрата идет на приращение биомассы;

λ – скорость отмирания клеток;

t – время (в мес.)».

«В случае внесения в почву микроорганизмов-нефтедеструкторов в качестве субстрата выступает нефть. Однако модель не учитывает того, что часть компонентов нефти может разлагаться под действием физико-химических факторов. Рассмотрим линейную модель разложения компонентов нефти под действием физико-химических факторов» [38]:

$$\frac{dC_1(t)}{dt} = -\delta C_1(t), \quad (4)$$

где « $C_1(t)$ – часть компонентов нефти, разлагаемых под действием физико-химических факторов;

δ – коэффициент, зависящий от характера загрязнения и свойств почвы, рассчитывается на основе экспериментальных данных».

«С учетом действия физико-химических факторов модель изменения концентрации нефти в случае внесения в почву нефтеразлагающих микроорганизмов может быть записана в виде» [38] (5):

$$\begin{cases} \frac{dC(t)}{dt} = \frac{dC_1(t)}{dt} + \frac{dC_2(t)}{dt}; \\ \frac{dC_1(t)}{dt} = -\delta C_1(t); \\ \frac{dC_2(t)}{dt} = -\frac{\alpha \mu C_2(t)}{C_2(t) + K} M(t); \\ \frac{dM(t)}{dt} = \frac{\mu C_2(t)}{C_2(t) + K} M(t) - \lambda M(t), \end{cases} \quad (5)$$

где $C(t)$ – концентрация нефти в почве;

$C_1(t)$ – часть компонентов нефти, разлагаемых под действием физико-химических факторов;

$C_2(t)$ – часть компонентов нефти, разлагаемых под действием микроорганизмов.

Начальные условия для такой системы имеют вид:

$$M(0) = M_0, C(0) = C_0, \quad (6)$$

$$C_1(0) = (1 - \sigma)C_0, C_2(0) = \sigma C_0 \quad (7)$$

«Коэффициент σ определяет часть нефти, разлагаемой под действием микроорганизмов» [38].

«При изменении допущений математическая модель динамики численности микроорганизмов и разложения нефти в почве записывалась в виде следующей системы дифференциальных уравнений: первоначальная концентрация биомассы микроорганизмов M_0 установилась после достаточно длительного времени функционирования микробиоты и является уровнем насыщения для данной экологической ниши; зависимость скорости разложения нефти в почве от первоначальной концентрации микроорганизмов в почве; а фактор влияния сохранившихся микроорганизмов на скорость разложения нефти; учет простого разложения нефти под действием физико-химических факторов» [2].

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dM(t)}{dt} = M(t) \times \left(\alpha \frac{M_0 - M(t)}{K_1 + M(t)} - \right. \\ \left. - \beta \frac{(M_0 - M(t))(C(t) - \gamma)}{(K_1 + M(t))(K_2 + C(t))} - \frac{\tau C(t)}{(t + 0,9)^4} \right) \\ \frac{dC_1(t)}{dt} = -C_1(t) \times \left(\lambda M_0 + \right. \\ \left. + \mu \frac{M(t)}{K_1 + M(t)} \cdot \frac{C_1(t)}{K_2 + C_1(t)} \right) \\ \frac{dC_2(t)}{dt} = -\sigma C_2(t) \\ C(t) = C_1(t) + C_2(t) \end{array} \right. \quad (8)$$

«Начальные условия задавались следующим образом: $M(0) = M_0$, $C(0) = C_0$, $C_1(0) = \sigma C_0$, $C_2(0) = (1 - \sigma)C_0$. Коэффициент σ определял часть нефти, разлагаемую с помощью только биологических факторов. Система дифференциальных уравнений учитывала все отмеченные выше моменты как в функционировании микробиоты в почве, так и разложении нефти. Для отыскания коэффициентов системы использовались данные экспериментов, использованные в работах в других, при этом коэффициенты подбирались с учетом ранее полученных оценок: так, $\sigma = 0,78$, $\delta = 1,13$ и т. д., что соответствовало значениям сходных коэффициентов в ранее рассматриваемых математических моделях. Система уравнений может применяться для описания управления процессом биодegradации нефти в почве при внесении биопрепаратов, содержащих различные комплексы углеводородразлагающих микроорганизмов» [2].

В другой работе, «Сафаров А.Х. и соавторы представили моделирование для прогноза биодegradации тяжелой нефти ассоциацией аборигенных нефтеструктурирующих микроорганизмов. В ходе исследования авторы изучили процесс деструкции нефти и нефтепродуктов консорциумом аборигенных нефтеструктуров и на основе эксперимента получена база данных. Далее получена модель, описывающая биодegradацию тяжелой нефти и изменение численности микроорганизмов» [33].

«В качестве базы для моделирования была рассмотрена модифицированная модель Келлера–Сигала, которая учитывала также процессы диффузии нефтепродуктов и хемотаксис микроорганизмов. Система уравнений решалась численно, для чего была написана программа на языке Python. Численное решение осуществлялось методом предиктор–корректор» [33].

В результате получена система уравнений вида (9):

$$\begin{cases}
\frac{\partial M(t, x)}{\partial t} = \\
= M(t, x) \left[\frac{S(t) + M_0 - kM(t, x)}{K_M + M(t, x)} \times \right. \\
\left. \times \left(\alpha - \beta \frac{C(t, x)}{K_C + C(t, x)} \right) \right] + k_1 \frac{\partial^2 M}{\partial x^2}; \\
\frac{\partial Y(t, x)}{\partial t} = \\
= \frac{Y(t, x)}{Y(t, x) + K_{YY}} \left(\nu C(t, x) + S(t) - \right. \\
\left. - \eta \frac{Y(t, x)}{Y(t, x) + K_{YY}} \right) + k_2 \frac{\partial^2 Y(t, x)}{\partial x^2}; \\
\frac{\partial C(t, x)}{\partial t} = \\
= -C(t, x) \left[\frac{\mu_C \frac{C(t, x)}{K_{SC} + C(t, x)} \times \right. \\
\left. \times \frac{Y(t, x)}{K_{MY} + Y(t, x)} \right] + \delta \frac{\partial^2 C(t, x)}{\partial x^2}; \\
S(t) = \alpha_0 e^{-t^2},
\end{cases} \quad (9)$$

«где $M(t)$ – численность микроорганизмов;

$Y(t)$ – численность АНМ;

$C(t)$ – количество оставшихся в почве нефтепродуктов в момент времени t ;

$S(t)$ – функция, определяющая количество АНМ, внесенных в почву;

t – время, в днях» [33].

«Модель Н.Д. Иерусалимского. В 1965 году им был сформулирован закон «лимитирующего фактора» для ферментативных процессов» [8]. «Также Иерусалимский показал, что при отсутствии продукта скорость роста биомассы максимальна, 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» [14].

«Модель имеет вид»:

$$\mu = \frac{\mu_m}{1 + \frac{P}{K_p}}, \quad (10)$$

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» [30]. «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» [14].

«Модель имеет вид:

$$\frac{dx}{dt} = r \cdot x \cdot \left(1 - \frac{x}{K}\right), \quad (11)$$

где r – количество клеток;

x – удельная скорость роста клеток, сутки-1;

K – емкость 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» [14].

«Модель для молодых и старых клеток может быть записана в следующем виде (12), где множитель 2 предполагает, что старая клетка делится на две молодые» [42]:

$$\frac{dN_1}{dt} = \frac{2 \cdot N_2}{T_2} - \frac{N_1}{T_1} - D \cdot N_1 \quad (12)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = \frac{N_1}{T_1} - \frac{N_2}{T_2} - D \cdot N_2, \quad (13)$$

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 Холдейна: (с учетом ингибирующего действия субстрата) (14)

$$\frac{dx}{dt} = \mu_{max} \cdot \frac{S}{k_S + S + S^2/k_i} \cdot x, \quad (14)$$

где k_i – константа ингибирования.

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{x}{Y_{S/x}} \cdot \mu_{max} \cdot \frac{S}{k_S + S + S^2/k_i} \quad (15)$$

Модель Герберта (с учетом гибели микроорганизмов) (16):

$$\frac{dx}{dt} = \mu_{max} \cdot \frac{S}{k_S + S} \cdot x - \beta \cdot x \quad (16)$$

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{x}{Y_{S/x}} \cdot \mu_{max} \cdot \frac{S}{k_S + S} \quad (17)$$

Модели для смешанных популяций учитывают гетерогенность видового состава биомассы.

Модель Кеннела (учитывает взаимоотношение микроорганизмов как хищник – жертва) (18).

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{1}{\alpha} \cdot \frac{\mu_m x S}{(k_S + S)} \quad (18)$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\mu_m x S}{(k_s + S)} - \frac{\mu_b x b}{\alpha_b (k_x + x)}$$

$$\frac{db}{dt} = \frac{\mu_b x b}{(k_x + b)}$$

Также существуют модели, которые учитывают влияние различных факторов на распространение загрязнения, таких как температура, влажность почвы, наличие растительности и другие. Это позволяет более точно предсказывать динамику загрязнения и разрабатывать эффективные стратегии управления и восстановления загрязненных почв.

Для прогнозирования биоремедиации почв Gilberto Martins и коллеги в статье описывают применение математической модели, которая учитывала процессы массопереноса и биodeградации алканов по времени и глубине столба почвы. Моделирование по алифатическим углеводородам авторами выбрано в виду их ограниченного растворения в воде по сравнению с ароматическими, и они составляют от 50 до 90 % углеводородной фракции нефти. Далее моделировался эффект от добавления кислорода, нитрата или сульфата железа (III) в качестве акцепторов электронов. Модель показывает, что удаление насыщенных углеводородов происходит в основном за счет процессов адсорбции/десорбции и транспорта в верхних слоях почвы за счет метаногенного биodeградации в более глубоких слоях, поскольку другие микробные процессы вскоре лимитируются отсутствием акцепторов электронов. Результаты моделирования показывают, что более высокие начальные концентрации акцепторов электронов привели к более высокому удалению углеводородов, подтверждая, что модель работает в соответствии с ожидаемыми. Вблизи поверхности (на глубине 0,1 м) все сценарии предсказывали удаление более 83% углеводородов после двух лет моделирования. Реаэрация почвы приводит к более быстрому удалению углеводородов (более 20% через год), а добавление поверхностно-активных веществ (около 15% через год) также может ускорить биоремедиацию почвы.

В этой модели интегрированы одновременные вклады различных физико-химических и биологических процессов, что облегчает моделирование и сравнение различных сценариев биовосстановления [48].

В ходе моделирования приняты следующие допущения:

- в модели рассматривали гетерогенную систему: жидкость, протекающая через твердый слой почвы. Для упрощения концентрацию углеводородов, растворенных в жидкой фазе без учета плотности веществ (что приводит к поднятию и разделению фаз).
- температура почвы принималась постоянной и равной 20°C;
- все параметры учитывались только для алканов;
- стехиометрические расчеты проводились для гексадекана, так как является алканом промежуточной длины цепи и составляет основную часть компонентов нефти;
- биомасса нефтедеструкторов подчиняется кинетике роста в соответствии с уравнением Моно.

Для данного исследования использован комплекс уравнений скорости процесса бидеградации, но основным уравнением, описывающим скорость аэробной биодegradации, являлось следующее [48]:

$$r = u_{max,aer} \left(\frac{C_{TPH}}{K_{S,TPH} + C_{TPH}} \right) \left(\frac{O_2}{K_{S,O_2} + O_2} \right) X_{aer} \quad (19)$$

При этом модель была реализована в системе AQUASIM, программном обеспечении для анализа и моделирования водных систем, которое позволяет определить пространственную конфигурацию системы как набор отсеков. Программа позволяет определять новые переменные и процессы в любое время. В данном случае авторы использовали в качестве отсека насыщенный столб почвы (с сорбцией и поровым обменом объема). «Учитывался адвективно-дисперсионный транспорт веществ, находящихся в жидкой фазе (первый и второй члены уравнения соответственно), а также трансформация

(третий член уравнения) за счет процессов адсорбции/десорбции и биodeградации. Предполагалось, что биоразложение происходит только в жидкой фазе» [48]:

$$\frac{\partial C_{mob,i}}{\partial t} = -\frac{1}{A\theta} \frac{\partial}{\partial x} (QC_{mob,i}) + \frac{1}{A\theta} \frac{\partial}{\partial x} \left(A\theta E \frac{\partial C_{mob,i}}{\partial x} \right) + rC_{mob,i}, \quad (20)$$

где $C_{mob,i}$ – концентрация компонента i в жидкой фазе;

t - время;

A – площадь поперечного сечения столба грунта;

θ – пористость;

Q – расход воды через колонну,

E – коэффициент продольной дисперсии;

r – срок реакции.

1.7 Биологическое окисление углеводородов нефтешламов

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), которые содержатся в нефтешламах, представляют серьезную угрозу для окружающей среды. Многие из них являются цитотоксичными, мутагенными и потенциально канцерогенными веществами. Неправильное управление и утилизация нефтешламов может привести к загрязнению окружающей среды. Ученые-экологи все больше внимания уделяют проблеме негативного воздействия нефтешламов на экологию и плодородие почв. Биологическая доступность и биоразлагаемость субстрата для разлагающих микроорганизмов также влияют на успех процесса биоремедиации.

Некоторые из наиболее опасных для окружающей среды полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), содержащихся в нефтешламах, включают нафталин, 1-метилнафталин, 2-метилнафталин, аценафтилен, аценафтен, флуорен, антрацен, фенантрен, флуорантен, пирен, хризен, бензо[а]антрацен, бензо[б]флуорантен, бензо[к]флуорантен,

бензо[а]пирен и инденол(1,2,3-сd)пирен. Эти органические соединения могут представлять как острую, так и хроническую опасность для окружающей среды. Они присутствуют в значительных количествах в нефтешламах и подвержены микробному разложению [53].

Нафталин.

Это ароматический углеводород с химической формулой $C_{10}H_8$, который представляет собой соединение из двух конденсированных бензольных колец. Бактерии окисляют нафталин до D-транс-1,2-дигидрокси-1,2-дигидронафталина. Для разложения нафталина бактерии используют диоксигеназную реакцию, которая в дальнейшем катализируется дегидрогеназой. В результате образуется 1,2-дигидрокси нафталин [53].

Фенантрен.

Фенантрен — это полициклический ароматический углеводород, состоящий из трех конденсированных бензольных колец. Многие виды бактерий, обитающие в почве, могут использовать фенантрен как субстрат для своего роста. Бактерии способны окислять фенантрен до цис-1,2-дигидрокси-1,2-дигидрофенантрена, при дальнейшем ферментативном дегидрировании превращается в 1,2-дигидрофенантрен [53].

Пирен.

Пирен — это полициклический ароматический углеводород, состоящий из четырех конденсированных бензольных колец. Пирен является самым маленьким периконденсированным полициклическим ароматическим углеводородом, где кольца слиты более чем через одну грань.

Многие микроорганизмы, такие как бактерии рода *Rhodococcus* sp. штамм UW1, продемонстрировали способность использовать в качестве источника углерода ароматические углеводороды с четырьмя кольцами, например, пирен. Было обнаружено, что эти бактерии могут минерализовать до 72% пирена до углекислого газа в течение двух недель [53].

Флуорен.

Флуорен представляет собой полициклический ароматический углеводород, который, как было обнаружено, в различной степени подвержен микробному разложению. Первоначальная атака флуорена катализируется диоксигеназой с образованием 9-флуоренола и 1,1а-дигидрокси-1-гидро-9-флуоренона [53].

Флуорантен.

Полициклический ароматический углеводород, состоящий из нафталина и представляющий собой четыре конденсированных бензольных кольца. Многие микроорганизмы продемонстрировали способность утилизировать флуорантен. Недавно был обнаружен катаболический путь, описывающий биodeградацию флуорантена *M. vanbaalenii* PYR-1, инициируемую моно- и дезоксигенированными реакциями [53].

Бензо [а] пирен.

Это пятициклический полициклический ароматический углеводород ($C_{20}H_{12}$), метаболиты которого обладают мутагенными и высококанцерогенными свойствами. Бензо[а]пирен может окисляться различными микроорганизмами до различных метаболитов, к которым относятся: транс-7, 8-дигидрокси-7, 8-дигидробензо[а]пирен, 3-гидроксибензо[а]пирен и 9- гидроксибензо [а] пирен, транс-9,10-дигидрокси-9,10-дигидробензо[а]пирен, бензо[а]пирен-1,6-хинон, бензо[а]пирен-3,6-хинон [53].

Антрацен.

Полициклический ароматический углеводород, состоящий из трех конденсированных бензольных колец. Он также входит в состав каменноугольной смолы. Начальные реакции бактериальной деградации антрацена включают образование транс-1,2-дигидроксиантрацена перед делением кольца. Дополнительные исследования показали, что штамм 199 *Pseudomonas putida* и *Beijerinckia* sp. штамм В-836 окислял антрацен до (+)-цис-1,2-дигидрокси-1,2-дигидроксиантрацена. Показано, что бактерии, выращенные на среде нафталина, окисляют антрацен, 1,2-дигидроксиантрацен

до 2-гидрокси-3-нафталальдегида. Также реакции деградации антрацена катализируются многокомпонентными диоксигеназами с образованием цис-1,2-дигидродиолов [53].

Другие токсичные полициклические ароматические углеводороды также могут присутствовать в значительных количествах в нефтешламах и также могут быть подвержены микробному разложению.

Нефтешламы демонстрируют свою биоразлагаемость в окружающей среде через процесс, включающий трансформацию, конверсию или минерализацию, а также через специфические механизмы адгезии и выработку внеклеточных эмульгаторов микроорганизмами. Для успешной микробной деградации нефтешламов критически важно понимание и овладение механизмами, необходимыми для управления деятельностью микроорганизмов. В частности, микроорганизмы, применяемые для разложения нефтешламов, должны иметь способность использовать углеводороды в качестве субстратов [53]. Первый этап этого механизма предполагает катаболизм нефтешламов бактериями и грибами, процесс, который включает окисление субстрата оксигеназами и требует присутствия молекулярного кислорода. Этот механизм микробного окисления углеводородов требует аэробных условий [53].

Микробиологическая биоремедиация нефтешламов зависит от ряда факторов, включая характеристики нефтешлама, присутствующую микробную популяцию, а также «другие физико-химические факторы, такие как температура, pH и влажность». «Стоит отметить, что характеристики и судьба нефтешлама также зависят от его молекулярного размера, топологии или стехиометрии. Удаление низкомолекулярных нефтяных углеводородов (с четырьмя кольцами или меньше) осуществляется сначала путем испарения». «По мере увеличения размера молекул скорость биоразложения замедляется. Нефтешламы подвержены разложению естественной микрофлорой. Однако этот процесс снижает уровень питательных веществ и кислорода в почве, что, в свою очередь, препятствует другим экологическим процессам, таким как

трансформация или минерализация. Чтобы усилить процессы биоразложения нефтешламов и сделать их экономически выгодным и быстрыми, необходимо повысить биодоступность углеводов, присутствующих в матрице нефтешламов. Это можно достичь с помощью биостимуляции, которая представляет собой простое добавление питательных веществ для стимуляции роста и разложения местных микроорганизмов» [53]. Некоторые штаммы микроорганизмов способны разлагать только определенные компоненты нефтешламов. Однако нефтешламы представляют собой сложную смесь различных нефтяных углеводов. Поэтому смесь различных видов бактерий, способных разлагать широкий спектр углеводородных компонентов, будет иметь большой потенциал». Также критически важно принять меры для обеспечения того, чтобы оригинальные местные бактериальные сообщества были включены в процесс. Предполагается, что местные микроорганизмы, выделенные из загрязненного участка, будут способствовать решению этой проблемы, поскольку они могут разлагать компоненты и не нанесут ущерба экосистеме [53].

«Существует множество факторов, в том числе физических, химических и биологических, которые могут в конечном итоге определить эффективность стратегии микробной биоремедиации нефтешламов» [53]. «К ним относятся: биоповерхностно-активные вещества, влияние pH, питательных веществ, солености, кислорода, температуры и активности воды/содержания влаги». Исследования показывают, что большинство бактерий и грибов, способных разлагать нефть, наиболее эффективно работают в условиях нейтрального pH. Грибы могут выдерживать более кислые условия, что расширяет их возможности применения. Питательные вещества, такие как органические соединения, играют ключевую роль в росте гетеротрофных бактерий и грибов. «У аэробных микроорганизмов, то есть тех, которым для жизнедеятельности необходим кислород, акцептором электронов служит именно кислород. Соленость также влияет на процесс биоразложения. Исследования показывают, что между соленостью и скоростью минерализации

полиароматических углеводородов (ПАУ) существует положительная корреляция» [53].

Температура является одним из важнейших факторов, влияющих на деградацию углеводородов. Увеличение температуры понижает плотность нефтяных углеводородов, что благоприятно влияет на степень биodeградации загрязняющих веществ в почве. Также изменение температуры влияет на микроорганизмы: при понижении температуры снижается скорость разложения углеводородов микроорганизмами [51].

Микроорганизмы, способные к разложению нефтяных углеводородов, действуют в определенном диапазоне температур: термофилы ($>50^{\circ}\text{C}$), мезофилы ($15-45^{\circ}\text{C}$), психрофилы ($<20^{\circ}\text{C}$). Однако наибольшую эффективность проявляют микроорганизмы в мезотермическом диапазоне температур [51].

Аналогично влияние оказывает уровень pH. Оптимальный уровень для минерализации нефтяных отложений находится в диапазоне от 5,0 до 7,8. В основном загрязненная местность не имеет идеального уровня pH и при этом наблюдается низкая активность микроорганизмов, поскольку они не будут разлагать полициклические ароматические углеводороды при сильнощелочной или сильно кислой среде. Регулирование pH почвы часто осуществляют путем внесения извести [51].

Кислород является наиболее важным элементом в биоразложении углеводородов. Разложение загрязняющих почву веществ нефтедеструкторами в основном протекает в аэробных условиях и в ходе данного процесса при разложении 1 мл углеводородов расходуется примерно 3-4 мл кислорода [51].

«В биоремедиации выделяются три основных подхода: биотрансформация (превращение молекул загрязняющих веществ в менее опасные или безопасные соединения), биodeградация (разложение органических веществ до более простых органических или неорганических молекул) и минерализация (полное биологическое разложение органических

материалов до неорганических компонентов, таких как углекислый газ или вода). Эти подходы могут быть реализованы как на месте загрязнения (*in situ*), так и за его пределами (*ex situ*). Стратегии *in situ* позволяют обрабатывать загрязнения непосредственно на месте, без их перемещения, что обычно более экономически выгодно, но менее контролируемо и занимает больше времени. Стратегии *ex situ*, включающие удаление загрязнителей с загрязненного участка и их обработку в другом месте, позволяют упростить мониторинг и управление процессом, но могут быть дорогостоящими и потенциально опасными, а также могут привести к большему воздействию токсичных материалов на рабочих и население в целом» [53].

Биоремедиация обладает рядом преимуществ по сравнению с физическими и химическими методами, включая совместимость с природой, надежность, экономическую эффективность, возможность повторного использования конечных продуктов, которые обычно безвредны, меньшую разрушительность и способность навсегда устранить отходы, снижая долгосрочную ответственность. Биоремедиация может быть сочетана с другими физическими или химическими методами. «Однако, биоремедиация имеет свои ограничения: некоторые химические вещества, такие как тяжелые металлы, радионуклиды и некоторые хлорированные соединения, не поддаются биоремедиации, а в некоторых случаях микробный метаболизм загрязнителей может привести к образованию токсичных метаболитов. Таким образом, биоремедиация является научно интенсивной процедурой, которая должна быть адаптирована к конкретным условиям и загрязнениям, и которая может включать в себя множество методов, таких как биостимуляция, биоаугментация, захоронение, земледелие, использование биореакторов и компостирование» [53].

Биостимуляция.

Биостимуляция - это управление природной средой для стимулирования активности микроорганизмов. Исследования показывают, что низкая

эффективность биоразложения нефтешламов связана с дисбалансом питательных добавок [53].

Биостимуляция может быть одним из решений, так как нефтешламы содержат ограниченное количество азота и фосфатов, а также из-за токсичного влияния нефтешламов. В одном из исследований было показано, что побочный продукт переработки сахарного тростника, может стимулировать активность и рост микробной популяции в условиях нефтешламов. Однако, это не привело к повышению эффективности биоремедиации до уровня минерализации. Таким образом, биостимуляцию следует рассматривать как важный инструмент в процессе биоремедиации, так как она может усилить активность и рост деградирующих бактерий. Однако, биоремедиация — это медленный процесс с ограниченными знаниями о микробных процессах и требует оптимизации условий для стимуляции роста и активности микробов [53].

Биоаугментация.

«Биоремедиация включает в себя использование специализированных или генно-инженерных микроорганизмов, способных «атаковать» определенные химические соединения. Эти организмы умеют разлагать распространенные органические загрязнители, включая полихлорированные дифенилы, органические растворители и нефтяные углеводороды. Для разработки оптимальных стратегий биоремедиации очень важно определить ключевые микроорганизмы, играющие важную роль в процессах» разложения загрязнителей» [53].

Специализированные сочетания микроорганизмов часто используются в случаях, когда местные бактерии неспособны метаболизировать соответствующие загрязнители. Этот подход может быть особенно эффективным, если загрязняющие вещества токсичны для обычных бактерий. Для повышения биологической активности может быть использовано введение специализированных бактерий [53].

Биоаугментация нефтешламов может быть медленным процессом по сравнению с земледелием и компостированием. Поэтому необходимо проводить дополнительные исследования, чтобы стимулировать рост микроорганизмов на нефтешламе и улучшить эффективность процесса биоаугментации [53].

В статье Prisha Mandree и соавторы представили исследование активности штамма *Bacillus spp.* по отношению к разложению полициклических ароматических углеводородов. Данный штамм имеет эффективность в нейтрализации углеводородов, и исследователи представили результаты определения потенциала использования штаммов для эффективного удаления низко- и высокомолекулярных ПАУ. Авторы исследовали два прототипа из шести потенциальных штаммов на способность удаления ПАУ из почвы в течение 11 недель. Через 11 недель контрольный образец показал наличие нафталина, фенантрена, флуорантена и пирена, а система, обработанная прототипом 2 показала практически 100 % эффективность. Прототип 1 не был эффективен и наблюдалось накопление ароматических углеводородов [55].

Авторы основывались на исследовании штаммов Masika W. S. и коллег, которые провели экспериментально определение эффективности консорциумов штаммов *Bacillus subtilis* и *Bacillus amyloliquefaciens* по отношению к разложению углеводородов в промышленных сточных водах. Masika W. S. и коллеги выделили три штамма *Bacillus subtilis*, *Bacillus methylotropicus* и *Bacillus amyloliquefaciens*, которые объединили в три различных консорциума. Результаты исследования показали, что наиболее эффективным оказался консорциум 1, а результаты степени разложения по отношению к углеводородам C₈-C₂₈ для трех прототипов составили соответственно: 64,5 %, 53,6 %, 52,7 % [52].

Автор Sharfina Nadhilah и коллеги использовали данный подход при изучении процесса восстановления почв при загрязнении их сырой нефтью и нефтепродуктами. Для исследования авторы использовали изоляты

микроорганизмов-нефтедеструкторов: *Pseudomonas* sp., «*Pseudomonas xanthomarina* и *Arthrobacter nitroguajacolicus*». «Авторы отмечают, что через 25 дней общее содержание нефтяных углеводов с 31 000 мг/кг снизилось до 90–10 000 мг/кг или с 67,7% до 99,70%. Также обнаружили снижение содержания полициклических ароматических углеводов на 14 000 мг/кг до 8–40 мг/кг с пределом обнаружения» 99,94% всего за 5–10 дней» [56]. В исследовании произведен расчет кинетики удаления общих нефтяных углеводов и далее произвели расчет по рекомендуемой обработке двух пластов почв объемом 55 м³. Наиболее эффективным отмечается удаление сырой нефти при температуре 30°C и при уровне pH около 7, при этом самый высокий уровень удаления общих нефтяных углеводов составлял 99% на 1% (об./об.) ферментативной активности, осуществляемой бактериями *Pseudomonas* sp и *Pseudomonas xanthomarina* как бактериями гидрокластического типа. Авторы предположили, что биоремедиация земельных участков на одном пласте объемом 55 м³ сможет переработать 159 тонн загрязненной сырой нефтью почвы 9,6 л гидрокарбонатно-кластических бактерий примерно за 3723 часа [56].

Авторы исследования по биоремедиации почвы, загрязненной нефтяными углеводородами с помощью бактериального консорциума, выделенного на очистных сооружениях промышленных сточных вод, отмечают, что использование биоаугментации акклиматизированным консорциумом значительно снижает уровень загрязнения. Важными факторами, влияющими на успех микробного биоразложения, являются доступность питательных веществ, содержание влаги, pH и температура почвенного матрикса. Процесс деградации углеводов, загрязняющих почву, разделен на два основных этапа: с высокой скоростью разложения и с медленным разложением. На первом этапе деградации подвергаются наиболее доступные углеводороды, и эта стадия занимает около 60% от общей деградации. На втором этапе скорость разложения замедляется из-за разложения других фракций, таких как ароматические углеводороды и

конденсированные циклические углеводороды, которые менее доступны для деградации. Исследование авторов показало, что алифатический ряд углеводородов в загрязненной почве был разложен полностью в течение 30 дней после обработки почвы. При этом в течение первых 15 дней были потреблены низкомолекулярные структуры C_{10} – C_{18} до уровня деградации около 95%. Это связано с тем, что алканы с короткой и средней длиной цепи обычно легче разлагаются из-за их более низкой гидрофобности [45]. Техника биоаугментации, использованная в этом исследовании, усилила деградацию основных нефтяных углеводородов по сравнению с неизменными почвами. Однако эффективность биоремедиации, скорее всего, зависела от селективности и специализации добавленных микроорганизмов. Исследование микробного разнообразия загрязненных углеводородами почв показало, что среди бактерий, обнаруженных в процессе биоремедиации, преобладают виды, принадлежащие к родам *Mycobacterium*, *Williamsia*, *Gordonia* и *Alcanivorax*, известные как деструкторы углеводородов и используемые для биоремедиации загрязненных углеводородами среды. Эти результаты обусловлены, главным образом, высокой эффективностью модифицированного микробного консорциума по разложению нефтяных углеводородов, находящихся в загрязненной почве [45].

Сравнение эффективности деградации нефтепродуктов представлено в исследовании Ветровой А.А. и коллег. В статье представлен обзор сравнения применения консорциума и препаратов «Биоойл» и «МикроБак». Оценка эффективности сравниваемых систем проводилась в трех условиях: в жидкой среде, в почве с 2 % загрязнением нефтью и в полевых условиях [1].

В первом случае в жидкой минеральной среде с 15 % нефти при температурах 4°C и 24°C эксперимент проводился в течение 30 дней. В итоге при низкой температуре наблюдали уменьшение углеводородов на 44 %, 36 % и 40 % соответственно для: подобранной ассоциации, биопрепарата «Биоойл» и биопрепарата «МикроБак» [1].

При оценке эффективности в модельных почвенных системах с 2 % нефти эксперимент проводили в течение 42 дней с внесением нитроаммофоски и результат получили соответственно: 58,7 %, 44,5 % и 51,2 % [59].

В полевых испытаниях на территории Ямало-Ненецкого автономного округа использовали ассоциацию штаммов и препараты ЗАО «Биоойл». «В этом случае установлено, что через 2 месяца после внесения разработанной ассоциации и удобрений степень очистки грунта от нефти составила 80 %, по сравнению с участками, обработанными биопрепаратами (50-70 %)» [1].

Захоронение мусора.

Метод захоронения нефтешламов заключается в их намеренном размещении на специально отведенных земельных участках без предварительной переработки. Такой подход был наиболее распространенным в области утилизации подобных отходов. Однако этот метод имеет свои ограничения. Во-первых, для его реализации требуются значительные площади земли. Во-вторых, при отсутствии предварительной обработки нефтешлама, в атмосферу могут попадать летучие органические соединения [53]. При выборе мест для размещения полигонов под захоронение нефтешламов, в первую очередь учитывались доступность и удобство земельных участков, а не гидрогеологические характеристики местности. Это подчеркивает необходимость более строгих законодательных ограничений в отношении захоронения отходов [53].

Биореакторы.

Процесс биореактора представляет собой ферментационную технологию, способную трансформировать нефтешлам в экологически безопасные сточные воды, характеризующиеся минимальным содержанием углеводов. Основой данного процесса служит использование автогенной бактериальной культуры, которая подвергается отбору и акклиматизации природным путем. В процессе также добавляется тщательно отобранная смесь питательных веществ, которая включает азот, фосфат, необходимые минералы и поверхностно-активные вещества [53].

«Архитектура и операционные условия данной технологии способствуют росту активной микробной популяции, которая быстро преобразует компоненты нефтешлама в углекислый газ и воду. В процессе участвуют известные нефтеперерабатывающие бактерии, такие как *Pseudomonas*, *Acinetobacter*, *Rhodococcus* и *Alcaligenes*. После успешного проведения обработки большая часть переработанных материалов подвергается утилизации, а реактор» перезапускается с новой партией нефтешлама. Оставшийся материал в реакторе используется в качестве инокулята для следующего цикла. Этот процесс позволяет достичь высоких степеней деградации углеводородов и превратить их в безопасные уровни. Однако важным фактором является доступность кислорода для биодеградации полиароматических углеводородов. В одном из экспериментов было зафиксировано значительное увеличение скорости деградации при высокой доступности кислорода» [53].

Водные нефтяные углеводороды с низким общим содержанием могут быть отправлены в систему сточных вод. «Твердые остатки могут быть утилизированы на ферме, на безопасной свалке, обезвожены и повторно использованы в других промышленных целях. Этот метод может быть использован в процессе восстановления вторичной нефти, биоразложения нефтешламов» и утилизации очищенных нефтешламов. Кроме того, он исключает необходимость распыления нефтешлама высокой концентрации на большие площади земли. Биореакторные процессы обладают более высокими скоростями и степенью деградации по сравнению с процессами земледелия, благодаря минимизации ограничений массообмена, высокой биодеградации органических веществ и постепенного уменьшения общего рабочего времени. Ограничения этого метода включают значительные затраты при выемке и транспортировке нефтешлама, так как это процесс *ex-situ*. Реактор-смеситель потребляет энергию, и для этого метода требуется наличие хорошо обученного персонала. Он также связан с риском воздействия загрязняющих

веществ и устранением ограничивающих факторов в ходе биоремедиации» [53].

Биореактор с резервуаром непрерывного перемешивания (CSTR) использовался авторами исследования для оптимизации осуществимой и надежной биотехнологической системы для очистки промышленных сточных вод, загрязненных углеводородами. В ходе исследования в течение 225 дней авторы разработали микробный консорциум, который показал эффективность при обработке сточных вод. В ходе эксперимента остаточное общее количество нефтяных углеводородов снизилось в 40 раз. Авторы отмечают высокую эффективность разложения *n*-алканов ряда C₁₀-C₃₅. Были идентифицированы 5 штаммов, которые были тесно связаны с *Aeromonas punctata* (*Aeromonas caviae*), *Bacillus cereus*, *Ochrobactrum intermedium*, *Stenotrophomonas maltophilia* и *Rhodococcus* sp., и шестой изолят принадлежал к роду *Achromobacter*. Также отмечено, что очищенные сточные воды можно считать нетоксичными по результатам теста на фитотоксичность, поскольку индекс всхожести *Lepidium sativum* составлял от 57 до 95%. Таким образом технология очистки представляет собой эффективный метод, возможный к применению для обезвреживания загрязненных вод нефтью и нефтепродуктами [44].

Несмотря на свой потенциал, использование биореакторов ограничено. Большинство исследований сосредоточено на синтетических остатках. Также, ограничения по содержанию кислорода влияют на скорость деструкции загрязняющих веществ [53]. Кроме того, метод проявляет недостатки по ряду причин. Метод не применим для тяжелых металлов или хлорированных углеводородов. В случае непроницаемой почвы требуется дополнительная ее обработка [57].

К преимуществам данного метода можно отнести несколько аспектов. Метод подходит для широкого спектра загрязняющих веществ. Пригодность применяемой системы возможно оценить по данным исследования на месте. В данном случае наблюдается большая эффективность биодеградациии по

сравнению с методами в твердых фазах, поскольку в этом случае процесс более управляемый [57].

Компостирование.

Биологическое восстановление нефтешламов в окружающей среде, несмотря на длительные исследования, продолжает оставаться актуальной темой. Влияние различных физических, химических и биологических факторов может оказывать сопротивление процессам разложения нефтешламов, что приводит к частичной эффективности или высоким эксплуатационным затратам [53].

«Процесс компостирования включает в себя использование «кислорода, технологического подхода и температуры. При аэробном компостировании обеспечивается активность аэробных микробов и подача кислорода в процессе компостирования. Этот метод требует более тщательного обслуживания, регулярного переворачивания и перемешивания для обеспечения доступа воздуха к материалу».

«В то время как анаэробное компостирование характеризуется низкими температурами и протекает более медленно. Биоремедиация компоста основывается на смешивании первичных ингредиентов компоста с загрязняющими веществами». Нефтешлам подвергается компостированию, и по мере созревания компоста загрязняющие вещества разлагаются активной микрофлорой. Полученный компост называется адаптированным, так как он специально создан для очистки конкретных загрязнений на определенных объектах. Атагана провел компостирование «биоремедиации нефтяных углеводородов с использованием компоста из осадка сточных вод на загрязненной почве с общей концентрацией нефтяных углеводородов 380 000 мг/кг в течение 19 месяцев». В исследовании использовали три компостные кучи для эксперимента и три кучи как контрольные. В контрольных кучах не содержалось осадка сточных вод. Результаты, полученные после периода эксперимента, показали эффективность удаления общих нефтяных углеводородов на 99%, в то время как у контрольных

образцов наблюдали снижение на 17 %. Кроме того, отмечено, что в образцах, содержащих осадок сточных вод температура повышалась до 58°C, а в контрольных – была в диапазоне от 5 до 35°C. Автором показано, что микробная активность коррелирует со снижением содержания углеводов» [42]. Биоремедиация через компостирование обеспечивает экономически эффективную и экологически чистую обработку нефтешламов за счет эффективного использования биологических, физических и химических процессов [53].

Выводы по разделу 1: одним из эффективных методов обезвреживания нефтезагрязненного грунта и нефтешламов с экономической и экологической точек зрения является биологический метод, который основан на способности микроорганизмов, окисляющих углеводороды, разлагать нефтепродукты. Микроорганизмы используют нефтепродукты как источник углерода и энергии. Этот метод менее затратен с точки зрения использования ресурсов, особенно энергетических. Таким образом, происходит циклический процесс: микроорганизмы расщепляют загрязняющие почву углеводороды, превращая их в минеральные вещества, которые затем гумифицируются.

Обзор патентов представляет изобретения в области биоразлагаемых нефтяных композиций, очищения почвенных поверхностей и использования абсорбирующих материалов для сбора нефти и позволил определить для использования при подготовке к использованию биологического метода для снижения концентрации нефтепродуктов в загрязненном грунте патент патенте RU 2 714 079 C1, в котором используется «нетканый полимерный материал, который состоит из одного или нескольких слоев биополимера: полигидроксипутирата, полилактида или их сочетания. Эти слои формируются методом электростатического» формирования.

Основные преимущества этого изобретения:

- материал эффективно поглощает нефть - от 14 до 48 граммов на грамм материала;
- материал полностью биоразлагается за 2-6 месяцев;

–нефть и нефтепродукты, впитавшиеся в этот материал, можно восстановить с помощью центрифугирования.

На основании анализа биопрепаратов на российском рынке с учетом требований к ним был выбран препарат «Ленойл СХП».

«Ленойл СХП» выбрали по подходящим характеристикам:

- продукт можно использовать при температуре до +50 °С;
- не нужно добавлять специальные пищевые добавки, подойдут любые азотофосфорные удобрения;
- можно применять на болотистых почвах;
- средство сохраняет свойства почвы и соответствует стандартам безопасности, не представляя опасности для людей и животных;
- эффективно снижает уровень нефтепродуктов в почве.

Изучены различные методы очистки нефтезагрязненных почв и шламов, включая механические, химические и термические методы. Исследование также обсуждало использование биоремедиации как возможного решения для очистки нефтезагрязненных участков. Предполагается, что эти методы будут внедрены в будущие математические модели для улучшения их точности и эффективности. Кроме того, были рассмотрены различные стратегии управления рисками, связанные с очисткой нефтезагрязненных участков, чтобы обеспечить безопасность и устойчивость почвы в процессе и после завершения процессов очистки. Это включает в себя мониторинг и анализ уровня загрязнения, а также разработку стратегий восстановления и реабилитации почвы после очистки.

Проведен литературный анализ использования методов математического моделирования для оценки степени загрязнения почвы нефтепродуктами, что позволит в дальнейшем составить математические модели для нефтезагрязненных почв и нефтешламов, позволяющих оценить эффективность очистки нефтезагрязненного грунта и шлама с учетом применения физико-химических и биологических методов и оптимизировать эти процессы без использования дополнительных затрат на исследования.

2 Моделирование процесса обезвреживания нефтезагрязненного грунта и нефтешламов

2.1 Экспериментальные исследования по определению концентрации исследуемого нефтешлама

«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 было определено в соответствии с ГОСТ 2477-65. Сущность метода состоит в нагревании пробы нефтепродукта с нерастворимым в воде растворителем и измерении объема сконденсированной воды» [6].

«Отобранную пробу массой 20,14 г поместили в чашку (массой 56,6908 г). Затем проводилось удаление воды путем выпаривания на кипящей водяной бане. После удаления основного количества воды в анализируемой пробе, помещаем пробу в сушильный шкаф на 30 минут при температуре 105 °С. Затем взвешиваем пробу и доводим до постоянной массы».

«Расчет объемной доли воды проводим по формуле» (21):

$$X = \frac{m_1 - m_2}{m} \cdot 100\%, \quad (21)$$

где « m_1 – масса чашки с влажной пробой, г;

m_2 – масса чашки с сухой пробой, г;

m – масса пробы, взятая на анализ, г.»

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

«Затем определяем содержание механических примесей в соответствии с ГОСТ 10577-78. Сущность данного метода заключается в фильтровании анализируемого продукта с предварительным растворением медленно фильтрующихся продуктов в бензине или толуоле с последующем промыванием осадка на фильтре растворителем, а затем высушиванием и взвешиванием пробы» [5].

«Предварительно высушенный бумажный фильтр при 105 °С в течение 1 часа, поместили в воронку и смочили толуолом, кратность толуола к количеству нефтешлама составила 4. Затем сшиваем нефтешлам, массой 42,70 г, с толуолом. Горячий раствор фильтруем через подготовленный фильтр, а затем оставшейся на фильтре осадок промываем толуолом до тех пор, пока фильтрат не станет прозрачным. Затем фильтр с осадком переносим в бюкс и ставим сушится в сушильный шкаф до постоянной массы при температуре 105 °С в течение 30 минут» [5].

«Массовую долю механических примесей определим по формуле (22):

$$X = \frac{G_1 - G_2}{G} \cdot 100\%, \quad (22)$$

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

G_2 – масса бюкса с фильтром, г;

G – масса пробы, взятая на анализ, г.

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

«Определение содержания нефтепродуктов проводим в соответствии с ПНД Ф 16.1:2.2.2:2.3:3.64-10. Сущность метода заключается в определении массовой доли нефтепродуктов путем экстракции образца воздушно-сухой пробы хлороформом, с последующем отделении от полярных соединений методом колоночной хроматографии после замены растворителя на гексан, а также в количественном определении гравиметрическим методом» [29].

«Отобранную навеску нефтешлама массой 3,08 г, помещаем в стакан 150 см³ и проводим экстракцию путем добавления 10 см³ хлороформа, перемешиваем в течение 5 минут». «Экстракция проводится до тех пор, пока экстракт не станет прозрачным». Затем проводим удаление хлороформа путем выпаривания экстракта на водяной бане. Осадок, который остался в стакане растворяем в 5 см³ гексана. Далее пропускаем раствор через хроматографическую колонку, заполненную оксидом алюминия, в стакан массой 39,9003 г. «После этого промываем колонку 3 см³ гексана. Затем необходимо удалить гексан из полученной смеси, путем его испарения при комнатной температуре. После чего масса стаканчика с образцом составила 40,0084 г, а масса нефтепродуктов 0,1081 г.»

По формуле (23) определяем содержание нефтепродуктов

$$X = \frac{A}{B} \cdot 0,1, \quad (23)$$

где А – количество нефтепродуктов, мг;

В – масса анализируемой пробы, г

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

Результаты проведения качественного анализа сведены в таблицу 10.

Таблица 10 – Результаты качественного анализа

Наименование компонента	Методика определения	Содержание, %
Содержание воды	ГОСТ 2477-65	21,51
Содержание механических примесей	ГОСТ 10577-78	74,98
Содержание нефтепродуктов	ПНД ф 16.1:2.2:2.2:2.3:3.64-10	3,51

В дальнейшем концентрация нефтепродуктов в исследуемом образце будет использоваться как входные данные для процесса моделирования.

2.2 Математическое моделирование по обезвреживанию нефтезагрязненных почв и нефтешламов

На основе литературного обзора и с учетом обоснования использования физико-химического и биологического способов составляем математические модели для оценки эффективности обезвреживания нефтезагрязненных почв и нефтешламов.

Математическая модель оценки концентрации нефтепродуктов в нефтешламах в почвах с применением биоразлагаемых деструкторов. Так, модель Моно описывает процесс изменения качества субстрата под действием микроорганизмов по формуле 24:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_0}{\partial t} &= \frac{\alpha \mu C_0}{C_0 + R} \cdot M \\ \frac{\partial M}{\partial t} &= \frac{\mu C_0}{C_0 + K} \cdot M - \lambda M \end{aligned} \quad (24)$$

«Примем, что обезвреживаемый нефтешлам будет являться субстратом, а имеющиеся в нем углеводороды будут веществами, которые и будут перерабатывать микроорганизмы» [10]. Рассмотрим линейную модель разложения компонентов нефти под действием физико-химического метода по формуле 25:

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = -\delta C_1 \quad (25)$$

Начальные условия для системы будут иметь вид, выраженный в формуле 6:

$$M = M_0, C = C_0, C_1 = (1 - \delta) \cdot C_0, C_2 = \delta C_0 \quad (26)$$

С учетом действия физико–химических факторов, модель обезвреживания отходов нефтешламов с учетом внесения в субстрат нефтеразлагающих микроорганизмов модель будет составлена по формуле 27:

$$\left(\begin{array}{l} \frac{\partial C_1}{\partial t} = -\delta C_1 \\ \frac{\partial C_2}{\partial t} = -\frac{\alpha \mu C_2}{C_2 + K} \cdot M \\ \frac{\partial C_3}{\partial t} = \frac{\partial C_1}{\partial t} + \frac{\partial C_2}{\partial t} \\ \frac{\partial M}{\partial t} = \frac{\mu C_2}{C_2 + K} \cdot M - \lambda M \end{array} \right) \quad (27)$$

Для проведения процесса определен оптимальный временной период, который составляет 6 месяцев. Так как микроорганизмы имеют максимальную скорость роста микроорганизмов именно в теплый период.

В таблице 11 представлена спецификация принятых обозначений и численные значения основных параметров, входящих в математическое описание.

Таблица 11 – Специфика принятых обозначений и численные значения параметров

Символ	Наименование	Размерность	Численное значение
C_1	Часть компонентов нефти разлагаемых под действием физико-химических факторов	$\frac{МГ}{КГ}$	$C_1 = (1 - \delta) \cdot C_3$
C_2	Часть компонентов нефти, разлагаемые под действием микроорганизмов.	$\frac{МГ}{КГ}$	$C_2 = \delta C_3$
C_3	Часть компонентов нефти, поглощаемых сорбентом.	$\frac{МГ}{КГ}$	35100*

Продолжение таблицы 11

M	Концентрация нефтеразлагаемых микроорганизмов	КОЕ	$8,8 \cdot 10^5$ *
μ	Максимальная скорость роста микроорганизмов при данных условиях	$\frac{\text{МГ}}{\text{КГ}}$	0,04*
K	Константа, численно равная концентрации субстрата, при которой скорость роста культуры равна половине максимальной.	у.е.	$4,7 \cdot 10^4$ *
α^{-1}	Коэффициент, показывающий, какая часть поглощенного субстрата идет на приращение биомассы	у.е.	0,31*
λ	Скорость отмирания клеток	мес	0,4*
β	Кинетический коэффициент ($\beta > 0$)	у.е.	0,28*
ψ	Коэффициент, характеризующий поглощение свойства сорбента	у.е.	16,7*
δ	Коэффициент, зависящий от характера загрязнения и свойств почвы.		0,79*
t	Время	месяц	6*
<p>Примечание</p> <p>1. C_3 – часть компонентов нети поглощаемых сорбентом, получена по результатам экспериментальной части;</p> <p>2. M – концентрация нефтеразлагаемых микроорганизмов, взята на основании протокола исследования биопрепарата «Ленойл»;</p> <p>3. μ- максимальная скорость роста микроорганизмов при данных условиях, так как микроорганизмы довольно быстро гибнут в процессе обезвреживания почвы, поэтому считается близким к 0,</p> <p>4. На основании научных трудов было выбрано значение 0,04; на основании научных трудов В.В. Водопьянова были выбраны также следующие численные значения: $\alpha^{-1} = 0,31$, $\lambda = 0,4$, $\beta = 0,28$, $\delta = 0,79$, $\beta = 0,28$;</p> <p>5. На основании характеристик сорбирующего нетканого полотна принято $\psi = 16,7$ (нетканое полотно).</p>			

Константа, численно равная концентрации субстрата, при которой скорость роста культуры равна половине максимальной, определяется по формуле (28):

$$K = \frac{\mu_{\max} \cdot C}{\mu} \cdot C \quad (28)$$

Внеся все данные в программу Mathcad 14 получим математическую модель следующего вида, рисунок 1, 2, 3, 4, 5, 6:

Исходные данные

$\text{ORIGIN} := 1$

$t := 6$ $\sigma := 0.79$ $\mu := 0.04$ $K := 4.7 \cdot 10^4$

$M := 8.8 \cdot 10^5$ $\alpha := 0.31$ $\lambda := 0.4$

C3 - начальная концентрация нефтепродуктов в грунте, мг/кг

$C3 := 35100$

C1 - часть компонентов нефти, разлагаемая под действием физико-химических факторов, мг/кг

$C1 := (1 - \sigma) \cdot C3$

C2 - Часть компонентов нефти, разлагаемая под действием микроорганизмов, мг/кг

$C2 := \sigma \cdot C3$

$$\underline{C} := \begin{pmatrix} C1 \\ C2 \\ C3 \\ M \end{pmatrix}$$
$$D(t, C) := \begin{bmatrix} -\sigma \cdot C_1 \\ \frac{-\alpha \cdot \mu \cdot C_2}{C_2 + K} \cdot C_4 \\ -\sigma \cdot C_1 + \left(\frac{-\alpha \cdot \mu \cdot C_2}{C_2 + K} \cdot C_4 \right) \\ \frac{\mu \cdot C_2}{C_2 + K} \cdot C_4 - \lambda \cdot C_4 \end{bmatrix}$$

$n := 1..1000$

$z := \text{rkfixed}(C, 0, 100, 1000, D)$

Рисунок 1- Расчет изменения концентраций нефтепродуктов в грунте

	1	2	3	4	5
1	0	$7.371 \cdot 10^3$	$2.773 \cdot 10^4$	$3.51 \cdot 10^4$	$8.8 \cdot 10^5$
2	0.1	$6.811 \cdot 10^3$	$2.733 \cdot 10^4$	$3.414 \cdot 10^4$	$8.467 \cdot 10^5$
3	0.2	$6.294 \cdot 10^3$	$2.696 \cdot 10^4$	$3.325 \cdot 10^4$	$8.147 \cdot 10^5$
4	0.3	$5.816 \cdot 10^3$	$2.66 \cdot 10^4$	$3.241 \cdot 10^4$	$7.839 \cdot 10^5$
5	0.4	$5.374 \cdot 10^3$	$2.625 \cdot 10^4$	$3.163 \cdot 10^4$	$7.543 \cdot 10^5$
6	0.5	$4.966 \cdot 10^3$	$2.593 \cdot 10^4$	$3.089 \cdot 10^4$	$7.257 \cdot 10^5$
7	0.6	$4.589 \cdot 10^3$	$2.561 \cdot 10^4$	$3.02 \cdot 10^4$	$6.983 \cdot 10^5$
z = 8	0.7	$4.24 \cdot 10^3$	$2.532 \cdot 10^4$	$2.956 \cdot 10^4$	$6.718 \cdot 10^5$
9	0.8	$3.918 \cdot 10^3$	$2.503 \cdot 10^4$	$2.895 \cdot 10^4$	$6.464 \cdot 10^5$
10	0.9	$3.62 \cdot 10^3$	$2.476 \cdot 10^4$	$2.838 \cdot 10^4$	$6.219 \cdot 10^5$
11	1	$3.345 \cdot 10^3$	$2.45 \cdot 10^4$	$2.784 \cdot 10^4$	$5.983 \cdot 10^5$
12	1.1	$3.091 \cdot 10^3$	$2.425 \cdot 10^4$	$2.734 \cdot 10^4$	$5.757 \cdot 10^5$
13	1.2	$2.856 \cdot 10^3$	$2.401 \cdot 10^4$	$2.687 \cdot 10^4$	$5.538 \cdot 10^5$
14	1.3	$2.639 \cdot 10^3$	$2.378 \cdot 10^4$	$2.642 \cdot 10^4$	$5.328 \cdot 10^5$
15	1.4	$2.439 \cdot 10^3$	$2.357 \cdot 10^4$	$2.601 \cdot 10^4$	$5.126 \cdot 10^5$
16	1.5	$2.254 \cdot 10^3$	$2.336 \cdot 10^4$	$2.561 \cdot 10^4$...

Рисунок 2 - Результаты расчета изменения концентраций нефтепродуктов в грунте

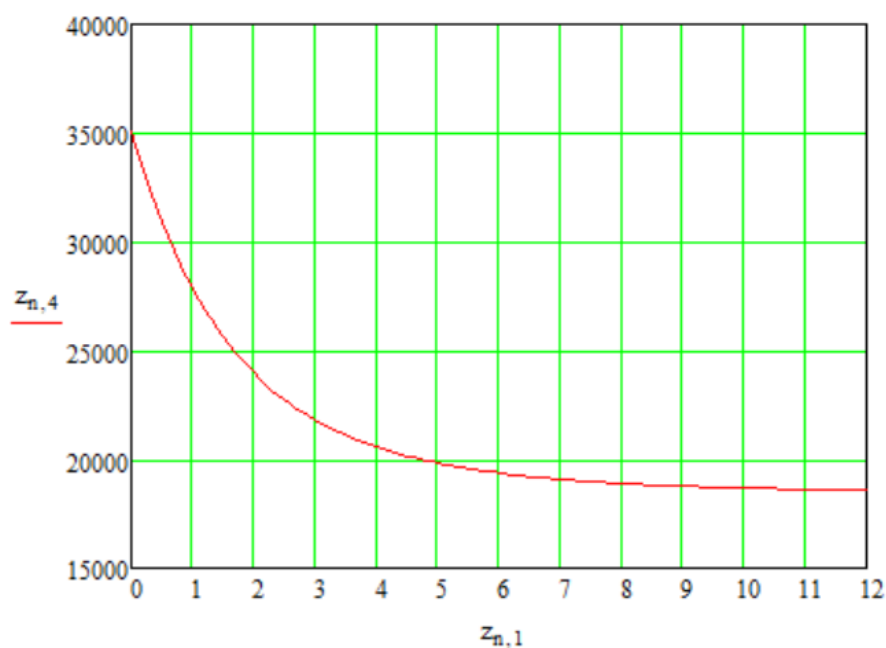


Рисунок 3- Зависимость концентрации нефтепродуктов в грунте от времени

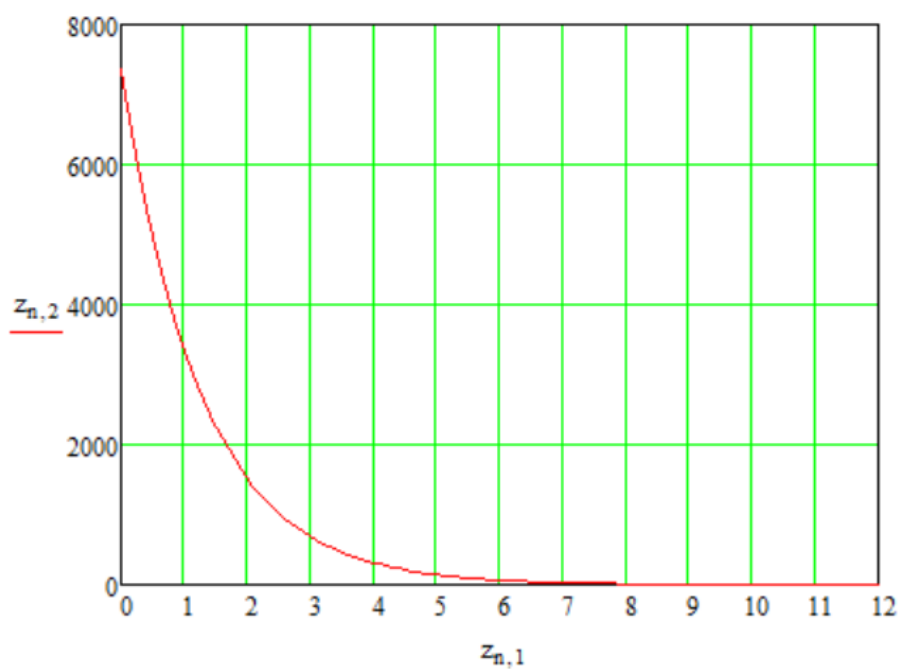


Рисунок 4 - Зависимость концентрации нефтепродуктов в грунте разлагаемых под действием физико-химических факторов от времени

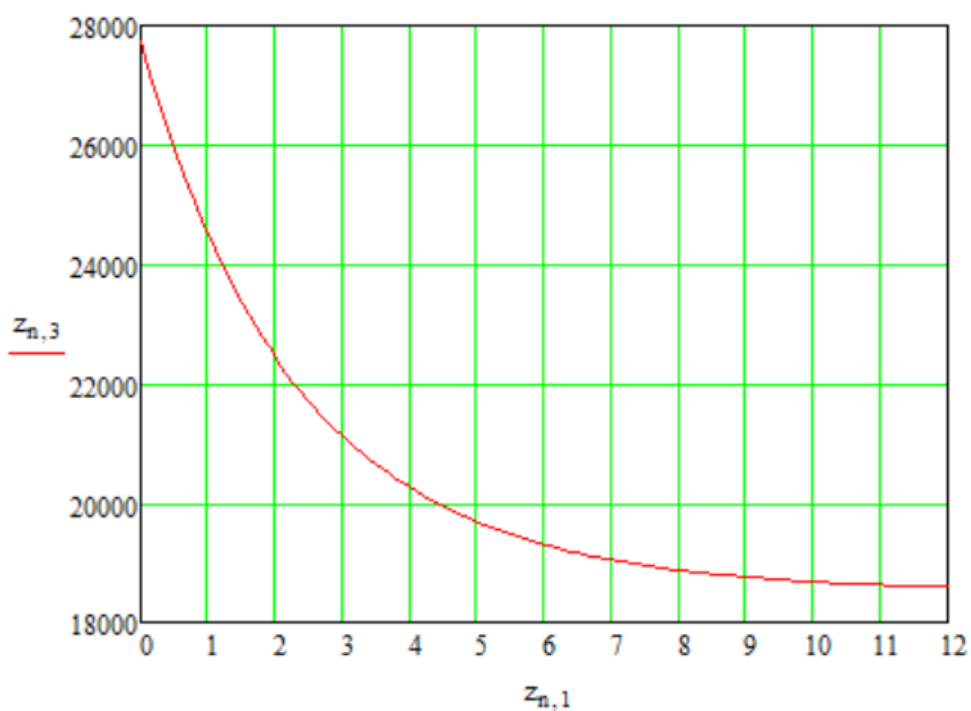


Рисунок 5 - Зависимость концентрации нефтепродуктов в грунте разлагаемых под действием микроорганизмов-биодеструкторов от времени

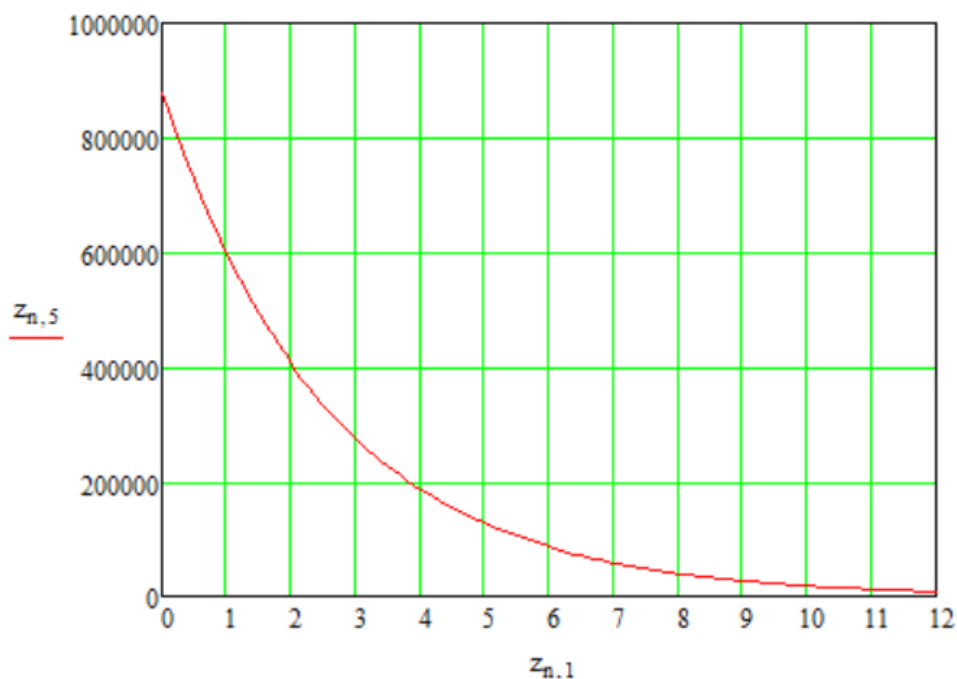


Рисунок 6 - Зависимость концентрации микроорганизмов от времени

Начальная концентрация 12600 мг/кг принята по результатам протокола КХА, представленном на рисунке 7.

№ п/п	Наименование ингредиента	Результаты анализа, ±d					Единицы измерения	Методы измерения	Методики измерения
		Проба №1	Проба №2	Проба №3	Проба №4	Проба №5			
1	pH	8,20+0,10	8,25+0,10	7,98+0,10	8,14+0,10	8,10+0,10	ед. pH	потенциометрический	ПНДФ 16.2.2.2.3.3.33-02
2	Влажность	9,18+0,92	8,54+0,85	8,89+0,89	7,72+0,77	9,47+0,95	%	гравиметрический	ПНДФ 16.1.2.2.2.3.3.58-08
3	Нефтепродукты	126650,00+12595,50	124390,00+6585,30	128780,00+7770,60	124450,00+25501,50	125890,00+12390,30	мг/кг	гравиметрический	ПНДФ 16.1.2.2.2.3.3.64-10
4	Ртуть (валовое содержание)	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	мг/кг	атомно-абсорбционный	ПНДФ 16.1.2.2.3.10-98
5	Мышьяк (валовое содержание)	5,84+3,50	6,17+3,70	4,52+2,71	8,33+5,00	5,47+3,28	мг/кг	атомно-абсорбционный	ПНДФ 16.1.2.2.3.17-98
6	Свинец (валовое содержание)	<100,00	<100,00	<100,00	<100,00	<100,00	мг/кг	атомно-абсорбционный	ПНДФ 16.1.2.2.3.3.36-02
7	Свинец (подвижная форма)	2,63+0,79	4,56+1,37	3,74+1,12	4,52+1,36	5,96+1,79	мг/кг	атомно-абсорбционный	РД 52.18.685-2006
8	Кадмий (валовое содержание)	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	мг/кг	атомно-абсорбционный	ПНДФ 16.3.24-2000
9	Кадмий (подвижная форма)	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	мг/кг	атомно-абсорбционный	РД 52.18.289-90
10	Медь (валовое содержание)	109,69+27,42	108,62+43,45	121,65+48,56	114,32+41,06	117,85+47,14	мг/кг	атомно-абсорбционный	ПНДФ 16.1.2.2.2.3.3.36-02
11	Медь (подвижная форма)	<20,00	<20,00	<20,00	<20,00	<20,00	мг/кг	атомно-абсорбционный	РД 52.18.289-90
12	Цинк (валовое содержание)	151,72+37,93	142,35+35,59	159,32+39,83	164,23+41,06	168,24+42,06	мг/кг	атомно-абсорбционный	ПНДФ 16.1.2.2.2.3.3.36-02
13	Цинк (подвижная форма)	<20,00	<20,00	<20,00	<20,00	<20,00	мг/кг	атомно-абсорбционный	РД 52.18.289-90
14	Никель (валовое содержание)	<50,00	<50,00	<50,00	<50,00	<50,00	мг/кг	атомно-абсорбционный	ПНДФ 16.1.2.2.2.3.3.36-02
15	Никель (подвижная форма)	<20,00	<20,00	<20,00	<20,00	<20,00	мг/кг	атомно-абсорбционный	РД 52.18.289-90
16	Хром (валовое содержание)	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	мг/кг	атомно-абсорбционный	ПНДФ 16.1.2.2.2.3.3.36-02
17	Хром (подвижная форма)	<20,00	<20,00	<20,00	<20,00	<20,00	мг/кг	атомно-абсорбционный	РД 52.18.289-90

Рисунок 7 - Протокол КХА Самаранефтегаз

Внеся все данные в программу Mathcad 14 получим математическую модель следующего вида, рисунок 8, 9, 10, 11, 12, 13:

Исходные данные

ORIGIN := 1

t := 6 $\sigma := 0.79$ $\mu := 0.04$ $\underline{K} := 1.7 \cdot 10^4$

M := $8.8 \cdot 10^5$ $\alpha := 0.31$ $\lambda := 0.4$

C3 - начальная концентрация нефтепродуктов в грунте, мг/кг

C3 := 12600

C1 - часть компонентов нефти, разлагаемая под действием физико-химических факторов, мг/кг

C1 := (1 - σ) · C3

C2 - Часть компонентов нефти, разлагаемая под действием микроорганизмов, мг/кг

C2 := σ · C3

$$\underline{C} := \begin{pmatrix} C1 \\ C2 \\ C3 \\ M \end{pmatrix}$$
$$D(t, C) := \begin{bmatrix} -\sigma \cdot C_1 \\ \frac{-\alpha \cdot \mu \cdot C_2}{C_2 + K} \cdot C_4 \\ -\sigma \cdot C_1 + \left(\frac{-\alpha \cdot \mu \cdot C_2}{C_2 + K} \cdot C_4 \right) \\ \frac{\mu \cdot C_2}{C_2 + K} \cdot C_4 - \lambda \cdot C_4 \end{bmatrix}$$

n := 1..1000

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

Рисунок 8 - Расчет изменения концентраций нефтепродуктов в грунте

	1	2	3	4	5
1	0	$2.646 \cdot 10^3$	$9.954 \cdot 10^3$	$1.26 \cdot 10^4$	$8.8 \cdot 10^5$
2	0.1	$2.445 \cdot 10^3$	$9.564 \cdot 10^3$	$1.201 \cdot 10^4$	$8.467 \cdot 10^5$
3	0.2	$2.259 \cdot 10^3$	$9.197 \cdot 10^3$	$1.146 \cdot 10^4$	$8.147 \cdot 10^5$
4	0.3	$2.088 \cdot 10^3$	$8.854 \cdot 10^3$	$1.094 \cdot 10^4$	$7.838 \cdot 10^5$
5	0.4	$1.929 \cdot 10^3$	$8.531 \cdot 10^3$	$1.046 \cdot 10^4$	$7.541 \cdot 10^5$
6	0.5	$1.783 \cdot 10^3$	$8.228 \cdot 10^3$	$1.001 \cdot 10^4$	$7.255 \cdot 10^5$
7	0.6	$1.647 \cdot 10^3$	$7.944 \cdot 10^3$	$9.591 \cdot 10^3$	$6.98 \cdot 10^5$
z = 8	0.7	$1.522 \cdot 10^3$	$7.677 \cdot 10^3$	$9.199 \cdot 10^3$	$6.714 \cdot 10^5$
9	0.8	$1.406 \cdot 10^3$	$7.426 \cdot 10^3$	$8.832 \cdot 10^3$	$6.459 \cdot 10^5$
10	0.9	$1.3 \cdot 10^3$	$7.189 \cdot 10^3$	$8.489 \cdot 10^3$	$6.213 \cdot 10^5$
11	1	$1.201 \cdot 10^3$	$6.967 \cdot 10^3$	$8.168 \cdot 10^3$	$5.977 \cdot 10^5$
12	1.1	$1.11 \cdot 10^3$	$6.758 \cdot 10^3$	$7.868 \cdot 10^3$	$5.749 \cdot 10^5$
13	1.2	$1.025 \cdot 10^3$	$6.562 \cdot 10^3$	$7.587 \cdot 10^3$	$5.53 \cdot 10^5$
14	1.3	947.479	$6.376 \cdot 10^3$	$7.324 \cdot 10^3$	$5.319 \cdot 10^5$
15	1.4	875.508	$6.201 \cdot 10^3$	$7.077 \cdot 10^3$	$5.116 \cdot 10^5$
16	1.5	809.005	$6.037 \cdot 10^3$	$6.846 \cdot 10^3$...

Рисунок 9 - Результаты расчета изменения концентраций нефтепродуктов в грунте

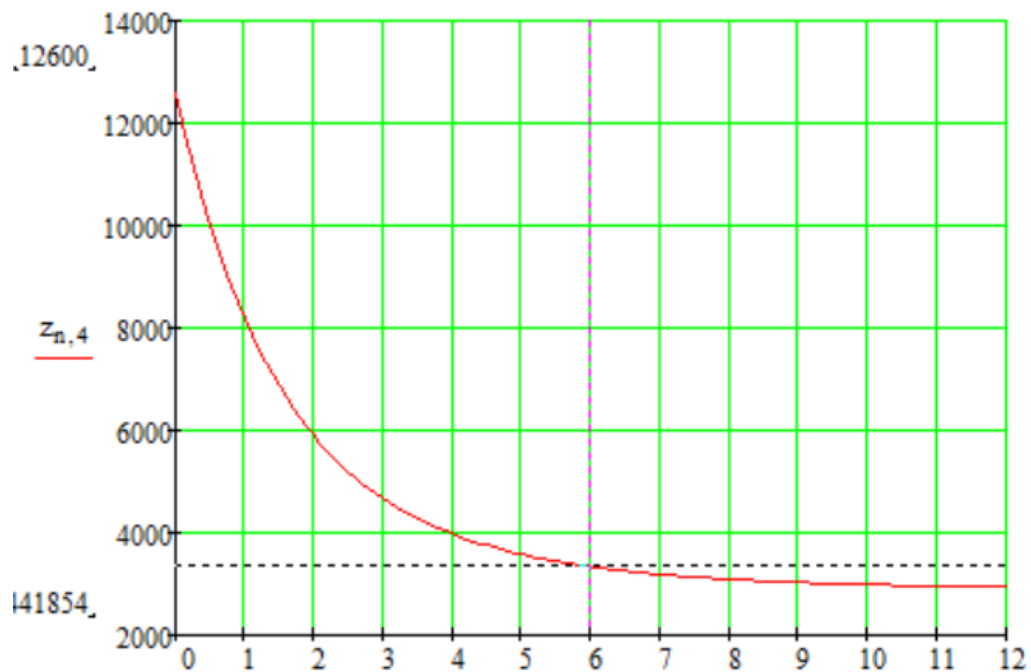


Рисунок 10 - Зависимость концентрации нефтепродуктов в грунте от времени

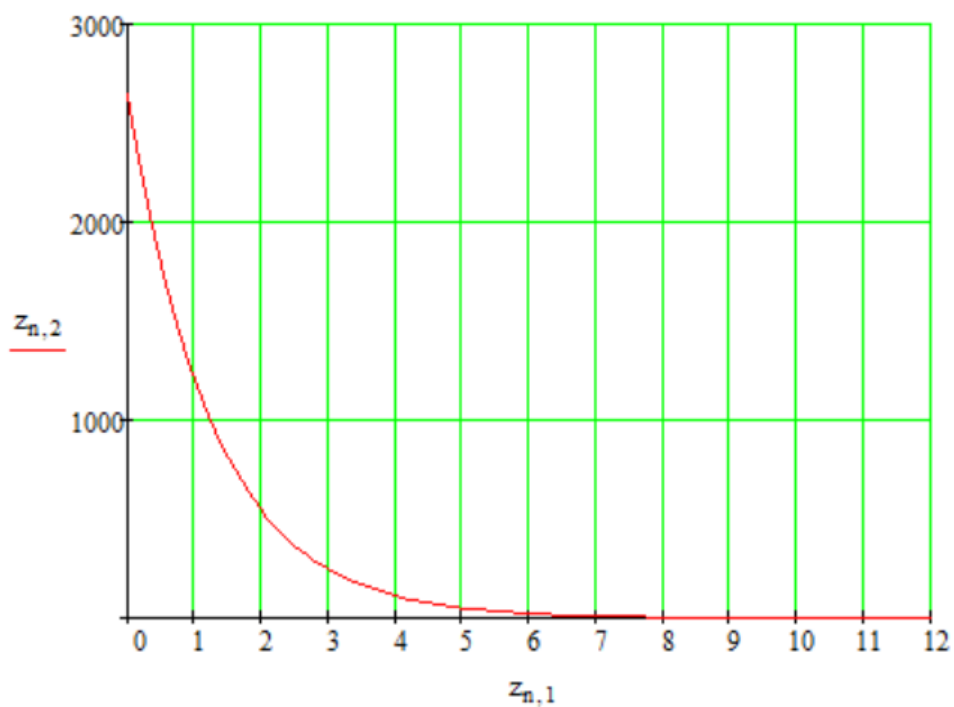


Рисунок 11 - Зависимость концентрации нефтепродуктов в грунте разлагаемых под действием физико-химических факторов от времени

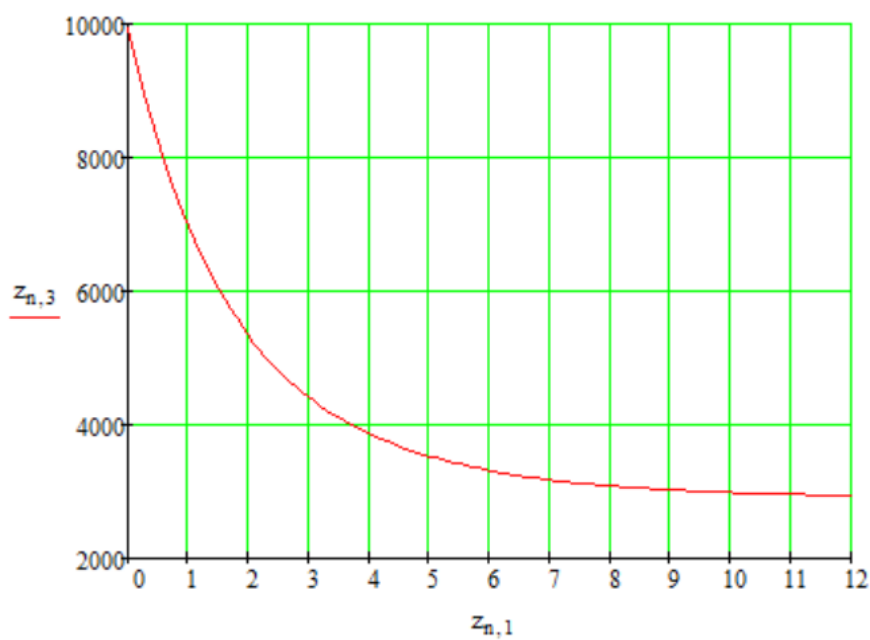


Рисунок 12 - Зависимость концентрации нефтепродуктов в грунте разлагаемых под действием микроорганизмов-биодеструкторов от времени

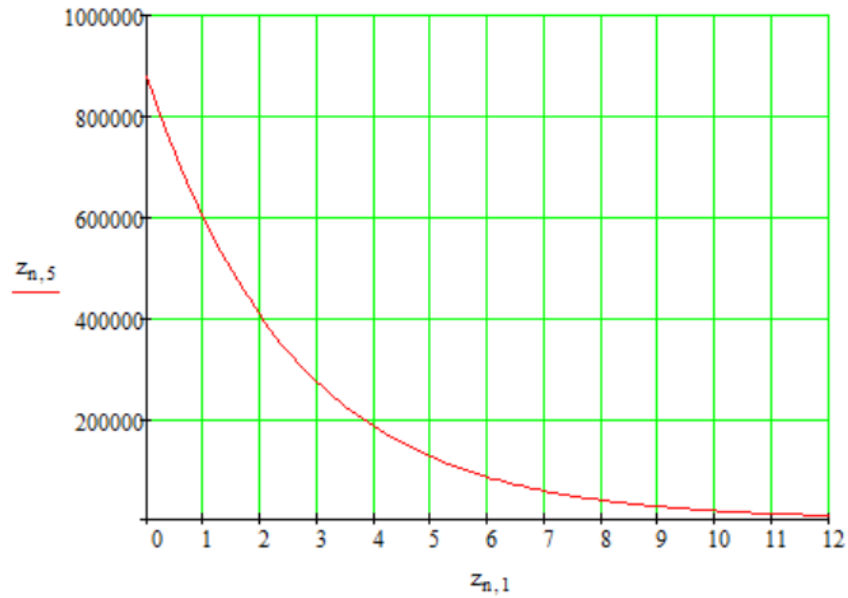


Рисунок 13 - Зависимость концентрации микроорганизмов от времени

Внеся все данные в программу Mathcad 14, при начальной концентрации 70000 мг/кг получим математическую модель следующего вида, рисунок 14, 15, 16, 17, 18, 19:

Исходные данные

ORIGIN := 1

t := 6 σ := 0.79 μ := 0.04 K := 9.4705·10⁴

M := 8.8·10⁵ α := 0.31 λ := 0.4

C3 - начальная концентрация нефтепродуктов в грунте, мг/кг

C3 := 70000

C1 - часть компонентов нефти, разлагаемая под действием физико-химических факторов, мг/кг

C1 := (1 - σ)·C3

C2 - Часть компонентов нефти, разлагаемая под действием микроорганизмов, мг/кг

C2 := σ·C3

$$C := \begin{pmatrix} C1 \\ C2 \\ C3 \\ M \end{pmatrix}$$

$$D(t, C) := \begin{bmatrix} -\sigma \cdot C_1 \\ \frac{-\alpha \cdot \mu \cdot C_2}{C_2 + K} \cdot C_4 \\ -\sigma \cdot C_1 + \left(\frac{-\alpha \cdot \mu \cdot C_2}{C_2 + K} \cdot C_4 \right) \\ \frac{\mu \cdot C_2}{C_2 + K} \cdot C_4 - \lambda \cdot C_4 \end{bmatrix}$$

n := 1..1000

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

Рисунок 14 - Расчет изменения концентраций нефтепродуктов в грунте

	1	2	3	4	5
1	0	1.47·10 ⁴	5.53·10 ⁴	7·10 ⁴	8.8·10 ⁵
2	0.1	1.358·10 ⁴	5.491·10 ⁴	6.849·10 ⁴	8.467·10 ⁵
3	0.2	1.255·10 ⁴	5.453·10 ⁴	6.708·10 ⁴	8.147·10 ⁵
4	0.3	1.16·10 ⁴	5.417·10 ⁴	6.577·10 ⁴	7.839·10 ⁵
5	0.4	1.072·10 ⁴	5.382·10 ⁴	6.454·10 ⁴	7.543·10 ⁵
6	0.5	9.903·10 ³	5.349·10 ⁴	6.339·10 ⁴	7.258·10 ⁵
7	0.6	9.151·10 ³	5.317·10 ⁴	6.232·10 ⁴	6.983·10 ⁵
8	0.7	8.456·10 ³	5.287·10 ⁴	6.132·10 ⁴	6.719·10 ⁵
9	0.8	7.813·10 ³	5.257·10 ⁴	6.039·10 ⁴	6.465·10 ⁵
10	0.9	7.22·10 ³	5.229·10 ⁴	5.951·10 ⁴	6.22·10 ⁵
11	1	6.672·10 ³	5.203·10 ⁴	5.87·10 ⁴	5.985·10 ⁵
12	1.1	6.165·10 ³	5.177·10 ⁴	5.793·10 ⁴	5.758·10 ⁵
13	1.2	5.696·10 ³	5.152·10 ⁴	5.722·10 ⁴	5.54·10 ⁵
14	1.3	5.264·10 ³	5.128·10 ⁴	5.655·10 ⁴	5.33·10 ⁵
15	1.4	4.864·10 ³	5.106·10 ⁴	5.592·10 ⁴	5.129·10 ⁵
16	1.5	4.494·10 ³	5.084·10 ⁴	5.533·10 ⁴	...

Рисунок 15 - Результаты расчета изменения концентраций нефтепродуктов в грунте

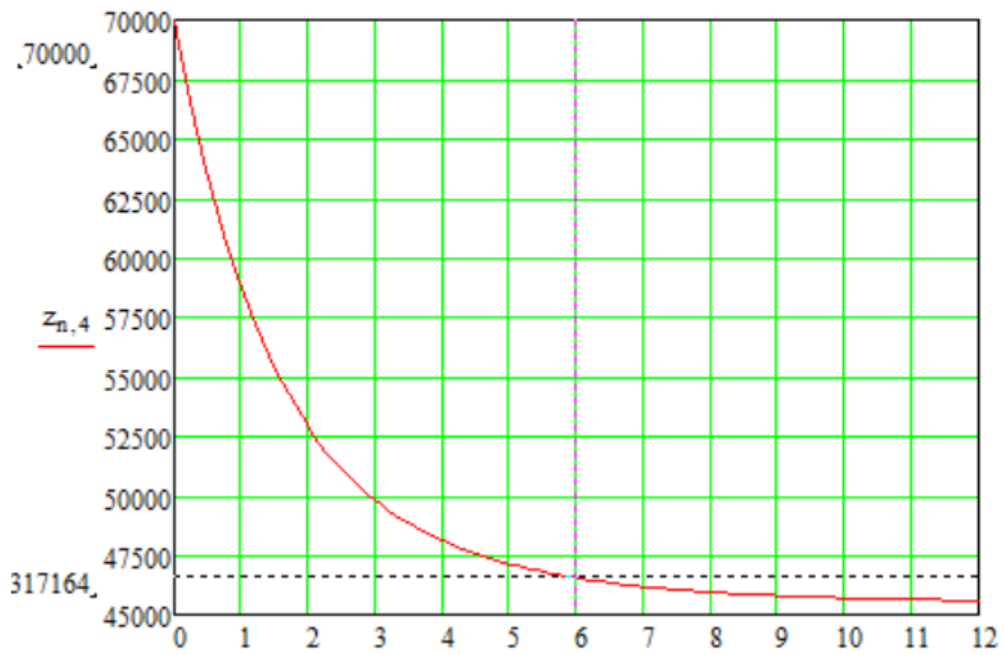


Рисунок 16 - Зависимость концентрации нефтепродуктов в грунте от времени

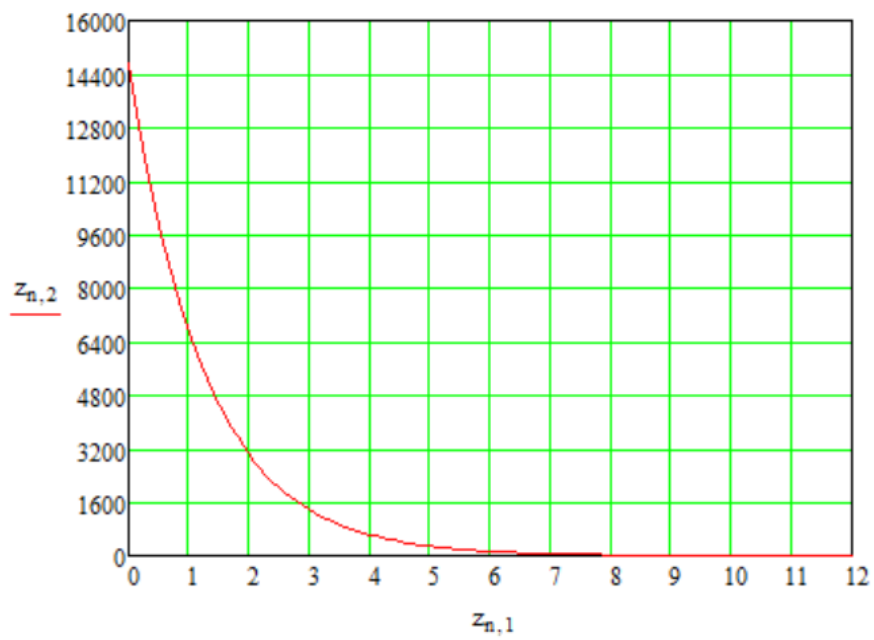


Рисунок 17 - Зависимость концентрации нефтепродуктов в грунте разлагаемых под действием физико-химических факторов от времени

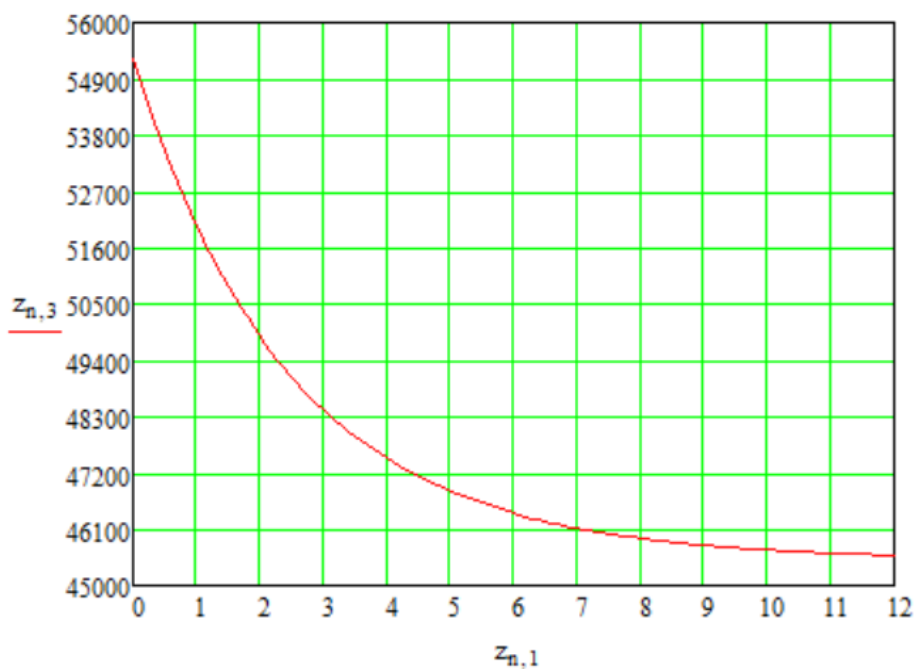


Рисунок 18 - Зависимость концентрации нефтепродуктов в грунте разлагаемых под действием микроорганизмов-биодеструкторов от времени

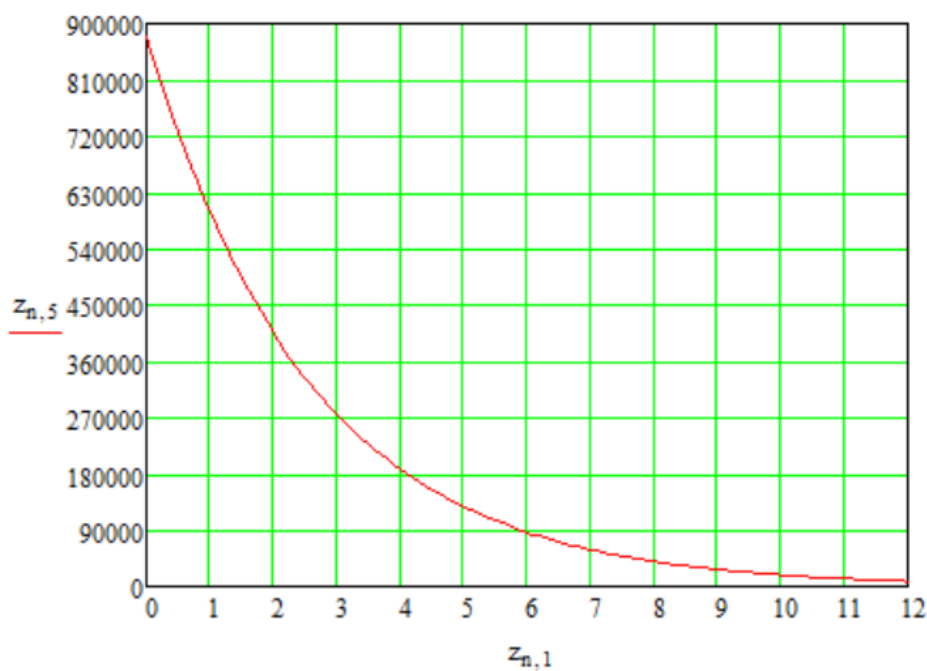


Рисунок 19 - Зависимость концентрации микроорганизмов от времени

Внеся все данные в программу Mathcad 14, при начальной концентрации 10000 мг/кг получим математическую модель следующего вида, рисунок 20, 21 22, 23, 24, 25:

Исходные данные

$\text{ORIGIN} := 1$

$t := 6$ $\sigma := 0.79$ $\mu := 0.04$ $\underline{K} := 1.3529 \cdot 10^4$

$M := 8.8 \cdot 10^5$ $\alpha := 0.31$ $\lambda := 0.4$

C3 - начальная концентрация нефтепродуктов в грунте, мг/кг

$C3 := 10000$

C1 - часть компонентов нефти, разлагаемая под действием физико-химических факторов, мг/кг

$C1 := (1 - \sigma) \cdot C3$

C2 - Часть компонентов нефти, разлагаемая под действием микроорганизмов, мг/кг

$C2 := \sigma \cdot C3$

$$\underline{C} := \begin{pmatrix} C1 \\ C2 \\ C3 \\ M \end{pmatrix}$$
$$D(t, C) := \begin{bmatrix} -\sigma \cdot C_1 \\ -\alpha \cdot \mu \cdot C_2 \\ \frac{\mu \cdot C_2}{C_2 + K} \cdot C_4 \\ -\sigma \cdot C_1 + \left(\frac{-\alpha \cdot \mu \cdot C_2}{C_2 + K} \cdot C_4 \right) \\ \frac{\mu \cdot C_2}{C_2 + K} \cdot C_4 - \lambda \cdot C_4 \end{bmatrix}$$

$n := 1..1000$

$z := \text{rkfixed}(C, 0, 100, 1000, D)$

Рисунок 20 - Расчет изменения концентраций нефтепродуктов в грунте

	1	2	3	4	5
1	0	$2.1 \cdot 10^3$	$7.9 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^4$	$8.8 \cdot 10^5$
2	0.1	$1.94 \cdot 10^3$	$7.512 \cdot 10^3$	$9.452 \cdot 10^3$	$8.467 \cdot 10^5$
3	0.2	$1.793 \cdot 10^3$	$7.15 \cdot 10^3$	$8.943 \cdot 10^3$	$8.147 \cdot 10^5$
4	0.3	$1.657 \cdot 10^3$	$6.812 \cdot 10^3$	$8.469 \cdot 10^3$	$7.838 \cdot 10^5$
5	0.4	$1.531 \cdot 10^3$	$6.498 \cdot 10^3$	$8.029 \cdot 10^3$	$7.54 \cdot 10^5$
6	0.5	$1.415 \cdot 10^3$	$6.205 \cdot 10^3$	$7.62 \cdot 10^3$	$7.254 \cdot 10^5$
7	0.6	$1.307 \cdot 10^3$	$5.932 \cdot 10^3$	$7.239 \cdot 10^3$	$6.978 \cdot 10^5$
8	0.7	$1.208 \cdot 10^3$	$5.677 \cdot 10^3$	$6.885 \cdot 10^3$	$6.713 \cdot 10^5$
9	0.8	$1.116 \cdot 10^3$	$5.439 \cdot 10^3$	$6.556 \cdot 10^3$	$6.457 \cdot 10^5$
10	0.9	$1.031 \cdot 10^3$	$5.218 \cdot 10^3$	$6.249 \cdot 10^3$	$6.211 \cdot 10^5$
11	1	953.074	$5.01 \cdot 10^3$	$5.963 \cdot 10^3$	$5.974 \cdot 10^5$
12	1.1	880.679	$4.817 \cdot 10^3$	$5.698 \cdot 10^3$	$5.746 \cdot 10^5$
13	1.2	813.782	$4.636 \cdot 10^3$	$5.45 \cdot 10^3$	$5.526 \cdot 10^5$
14	1.3	751.967	$4.467 \cdot 10^3$	$5.219 \cdot 10^3$	$5.315 \cdot 10^5$
15	1.4	694.848	$4.309 \cdot 10^3$	$5.003 \cdot 10^3$	$5.111 \cdot 10^5$
16	1.5	642.067	$4.16 \cdot 10^3$	$4.802 \cdot 10^3$...

Рисунок 21 - Результаты расчета изменения концентраций нефтепродуктов в грунте

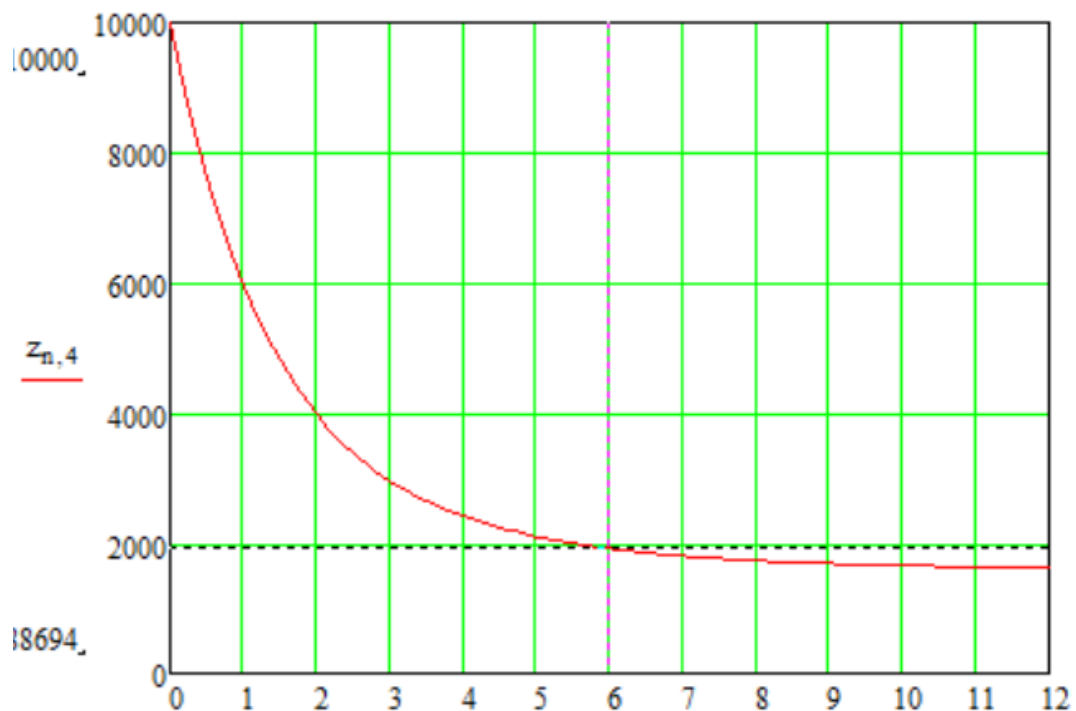


Рисунок 22 - Зависимость концентрации нефтепродуктов в грунте от времени

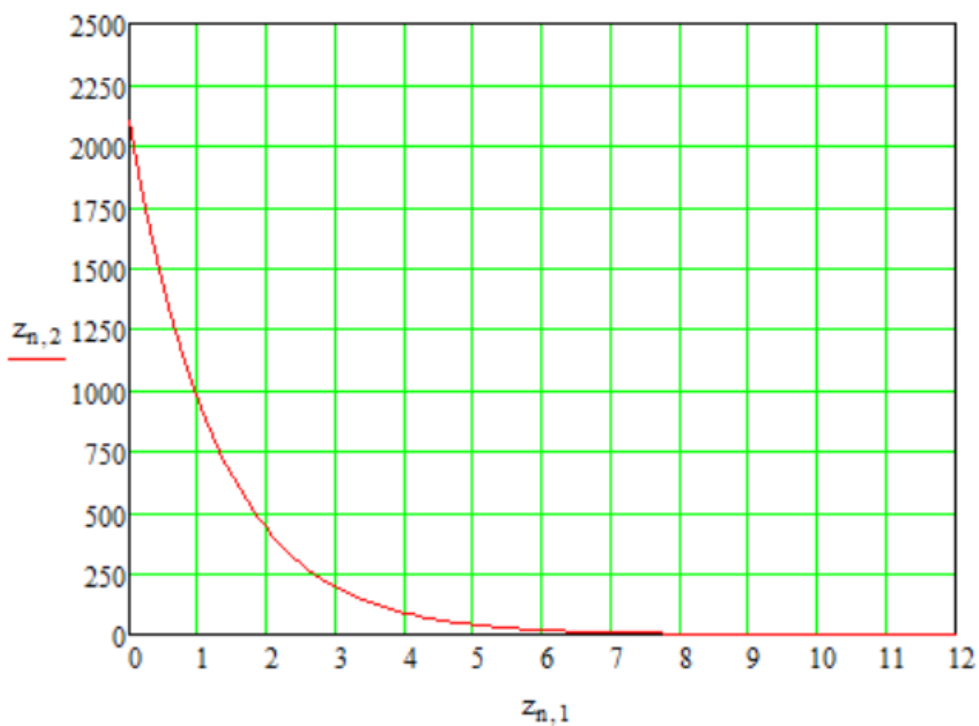


Рисунок 23 - Зависимость концентрации нефтепродуктов в грунте разлагаемых под действием физико-химических факторов от времени

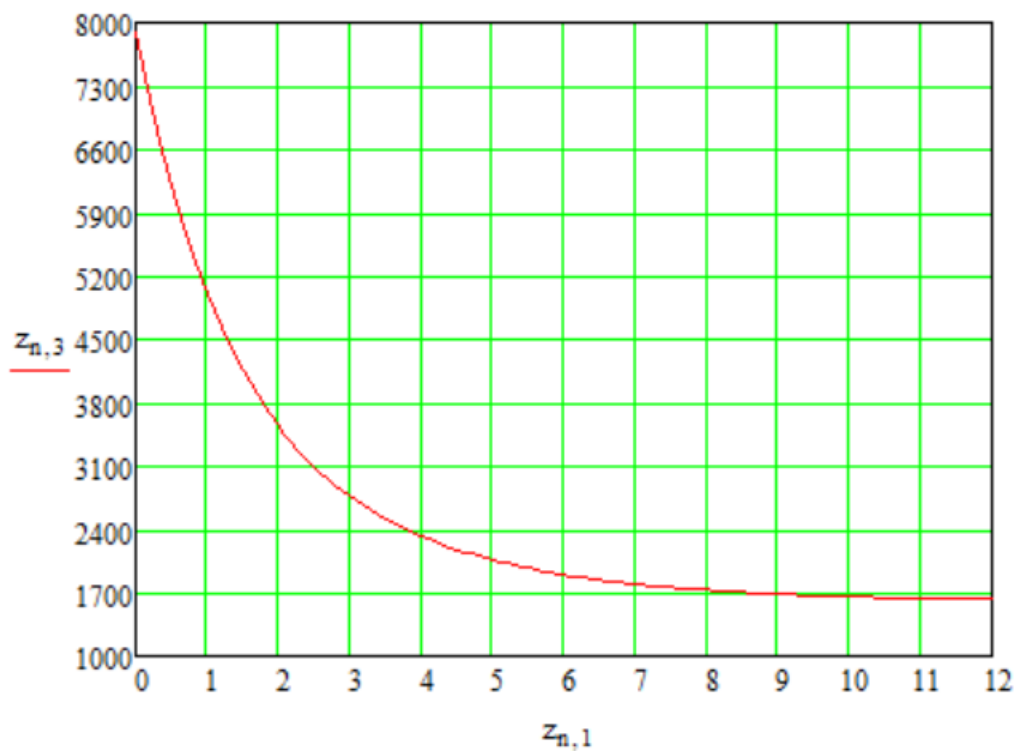


Рисунок 24 - Зависимость концентрации нефтепродуктов в грунте разлагаемых под действием микроорганизмов-биодеструкторов от времени

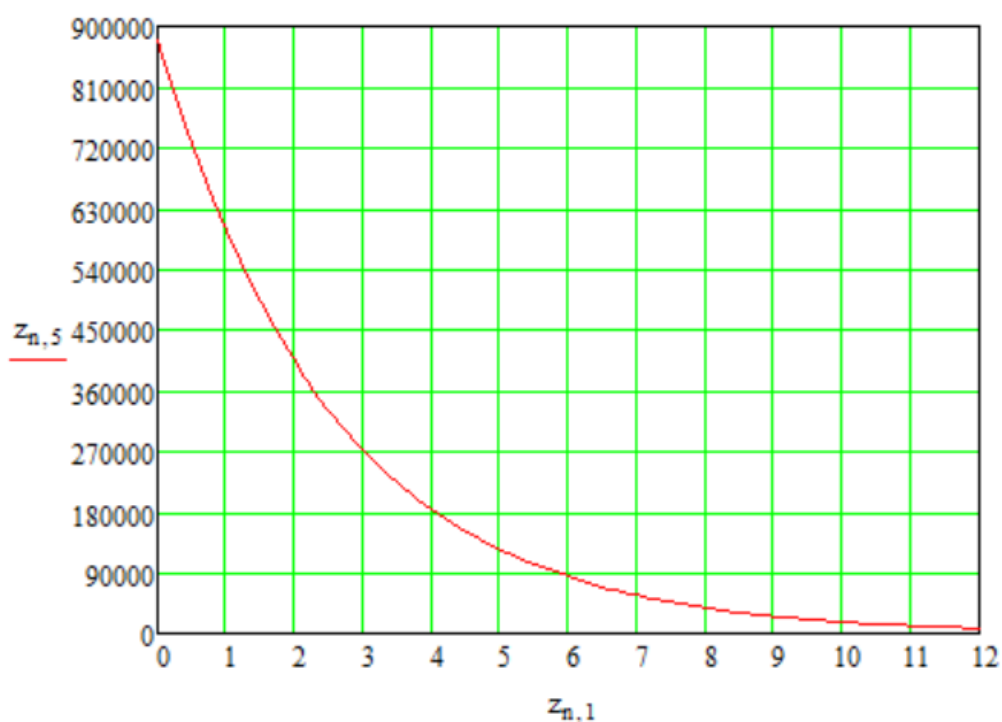


Рисунок 25 - Зависимость концентрации микроорганизмов от времени

В таблице 12 представлены концентрация нефтепродуктов по истечению 6 месяцев.

Таблица 12 – Концентрация нефтепродуктов в почве

Концентрация исходная, мг/кг	Время, мес	Концентрация, мг/кг
35100	6	19367
12600	6	3338
70000	6	46540
10000	6	1917,3

Составим математическую модель комплексного обезвреживания нефтезагрязненных почв, в которой будет дополнительно учитываться внесение сорбентов (нетканое волокно), показанного в формуле 29:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial C_0}{\partial t} = \frac{\partial C_1}{\partial t} + \frac{\partial C_2}{\partial t} - k \cdot \frac{\partial C_3}{\partial t} \\ \frac{\partial C_1}{\partial t} = -\delta C_1 \\ \frac{\partial C_2}{\partial t} = \frac{-\alpha \mu C_2}{C_2 + R} \cdot M \\ \frac{\partial C_3}{\partial t} = \beta \left(C_0 - \frac{C_3}{\psi} \cdot M \right) \\ \frac{\partial C_2}{\partial t} = \frac{\alpha \mu C_2}{C_2 + R} \cdot M - \lambda M \end{array} \right. \quad (29)$$

В случае расчета участия в процессе биоремедиации нетканого полотна, которые принимаются за сорбент необходимо учитывать их влагоемкость и природу их происхождения, что соответственно снижает количество углеводородов в почве. Для учета данных факторов внесем начальные условия для системы уравнений по формуле 30:

$$M = M_0, C = C_0, C_1 = (1 - \delta) \cdot C_0, C_2 = \delta C_0, C_3 = 0, \quad (30)$$

где коэффициент δ представляет часть нефти, разлагаемой под действием микроорганизмов.

В таблице 13 представлена спецификация принятых обозначений и численные значения основных параметров, входящих в математическое описание.

Таблица 13 – Специфика принятых обозначений и численные значения параметров

Символ	Наименование	Размерность	Численное значение
C_1	Часть компонентов нефти разлагаемых под действием физико-химических факторов	$\frac{\text{мг}}{\text{кг}}$	$C_1 = (1 - \delta) \cdot C_3$
C_2	Часть компонентов нефти, разлагаемые под действием микроорганизмов.	$\frac{\text{мг}}{\text{кг}}$	$C_2 = \delta C_3$
C_3	Часть компонентов нефти, поглощаемых сорбентом.	$\frac{\text{мг}}{\text{кг}}$	35100
M	Концентрация нефтеразлагаемых микроорганизмов.	КОЕ	$8,8 \cdot 10^5$
μ	Максимальная скорость роста микроорганизмов при данных условиях	$\frac{\text{мг}}{\text{кг}}$	0,04
K	Константа, численно равная концентрации субстрата, при которой скорость роста культуры равна половине максимальной.	у.е.	$4,7 \cdot 10^4$
α^{-1}	Коэффициент, показывающий, какая часть поглощенного субстрата идет на приращение биомассы	у.е.	0,31
λ	Скорость отмирания клеток	мес	0,4
β	Кинетический коэффициент ($\beta > 0$)	у.е.	0,28
ψ	Коэффициент, характеризующий поглощение свойства сорбента	у.е.	16,7
δ	Коэффициент, зависящий от характера загрязнения и свойств почвы.		0,79
t	Время	месяц	6
<p>Примечание: *</p> <p>1. C_3 – часть компонентов нефти поглощаемых сорбентом, получена по результатам экспериментальной части;</p> <p>2. M – концентрация нефтеразлагаемых микроорганизмов, взята на основании протокола исследования биопрепарата «Ленойл»;</p> <p>3. μ - максимальная скорость роста микроорганизмов при данных условиях, так как микроорганизмы довольно быстро гибнут в процессе обезвреживания почвы, поэтому считается близким к 0, на основании научных трудов было выбрано значение 0,04;</p> <p>4. На основании научных трудов В.В. Водопьянова были выбраны также следующие численные значения: $\alpha^{-1} = 0,1$, $\lambda = 0,4$, $\beta = 0,28$, $\delta = 0,79$, $\psi = 16,7$;</p> <p>5. На основании характеристик сорбирующего нетканого полотна принято $\psi = 16,7$ (нетканое полотно).</p>			

Внеся все данные в программу Mathcad 14 получим математическую модель следующего вида, рисунок 26, 27, 28, 29, 30, 31:

Исходные данные

ORIGIN := 1

t := 6 σ := 0.79 μ := 0.04 K := $4.7 \cdot 10^4$ β := 0.28

α := 0.31 λ := 0.4 ψ := 16.7 k := 0.12 M := $8.8 \cdot 10^5$

C0 - начальная концентрация нефтепродуктов в грунте, мг/кг

C0 := 35100

C1 - часть компонентов нефти, разлагаемая под действием физико-химических факторов, мг/кг

C1 := $(1 - \sigma) \cdot C0$

C2 - Часть компонентов нефти, разлагаемая под действием микроорганизмов, мг/кг

C2 := $\sigma \cdot C0$

C3 - Часть компонентов нефти, поглощаемая сорбентом, мг/кг

C3 := 0

$$\underline{C} := \begin{pmatrix} C0 \\ C1 \\ C2 \\ C3 \\ M \end{pmatrix} \quad D(t, C) := \begin{bmatrix} -\sigma \cdot C_2 + \left(\frac{-\alpha \cdot \mu \cdot C_3}{C_3 + K} \cdot C_5 \right) - k \cdot \left[\beta \cdot \left(C_1 - \frac{C_4}{\psi} \right) \right] \\ -\sigma \cdot C_2 \\ \frac{-\alpha \cdot \mu \cdot C_3}{C_3 + K} \cdot C_5 \\ \beta \cdot \left(C_1 - \frac{C_4}{\psi} \right) \\ \frac{\mu \cdot C_3}{C_3 + K} \cdot C_5 - \lambda \cdot C_5 \end{bmatrix}$$

n := 1..1000

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

Рисунок 26 - Расчет изменения концентраций нефтепродуктов в грунте с сорбентом

	1	2	3	4	5
1	0	$3.51 \cdot 10^4$	$7.371 \cdot 10^3$	$2.773 \cdot 10^4$	0
2	0.1	$3.403 \cdot 10^4$	$6.811 \cdot 10^3$	$2.733 \cdot 10^4$	966.83
3	0.2	$3.302 \cdot 10^4$	$6.294 \cdot 10^3$	$2.696 \cdot 10^4$	$1.903 \cdot 10^3$
4	0.3	$3.208 \cdot 10^4$	$5.816 \cdot 10^3$	$2.66 \cdot 10^4$	$2.81 \cdot 10^3$
5	0.4	$3.118 \cdot 10^4$	$5.374 \cdot 10^3$	$2.625 \cdot 10^4$	$3.69 \cdot 10^3$
6	0.5	$3.035 \cdot 10^4$	$4.966 \cdot 10^3$	$2.593 \cdot 10^4$	$4.545 \cdot 10^3$
7	0.6	$2.956 \cdot 10^4$	$4.589 \cdot 10^3$	$2.561 \cdot 10^4$	$5.375 \cdot 10^3$
z = 8	0.7	$2.881 \cdot 10^4$	$4.24 \cdot 10^3$	$2.532 \cdot 10^4$	$6.182 \cdot 10^3$
9	0.8	$2.811 \cdot 10^4$	$3.918 \cdot 10^3$	$2.503 \cdot 10^4$	$6.968 \cdot 10^3$
10	0.9	$2.745 \cdot 10^4$	$3.62 \cdot 10^3$	$2.476 \cdot 10^4$	$7.734 \cdot 10^3$
11	1	$2.683 \cdot 10^4$	$3.345 \cdot 10^3$	$2.45 \cdot 10^4$	$8.48 \cdot 10^3$
12	1.1	$2.624 \cdot 10^4$	$3.091 \cdot 10^3$	$2.425 \cdot 10^4$	$9.208 \cdot 10^3$
13	1.2	$2.568 \cdot 10^4$	$2.856 \cdot 10^3$	$2.401 \cdot 10^4$	$9.918 \cdot 10^3$
14	1.3	$2.515 \cdot 10^4$	$2.639 \cdot 10^3$	$2.378 \cdot 10^4$	$1.061 \cdot 10^4$
15	1.4	$2.465 \cdot 10^4$	$2.439 \cdot 10^3$	$2.357 \cdot 10^4$	$1.129 \cdot 10^4$
16	1.5	$2.418 \cdot 10^4$	$2.254 \cdot 10^3$	$2.336 \cdot 10^4$...

Рисунок 27 - Результаты расчета изменения концентраций нефтепродуктов в грунте

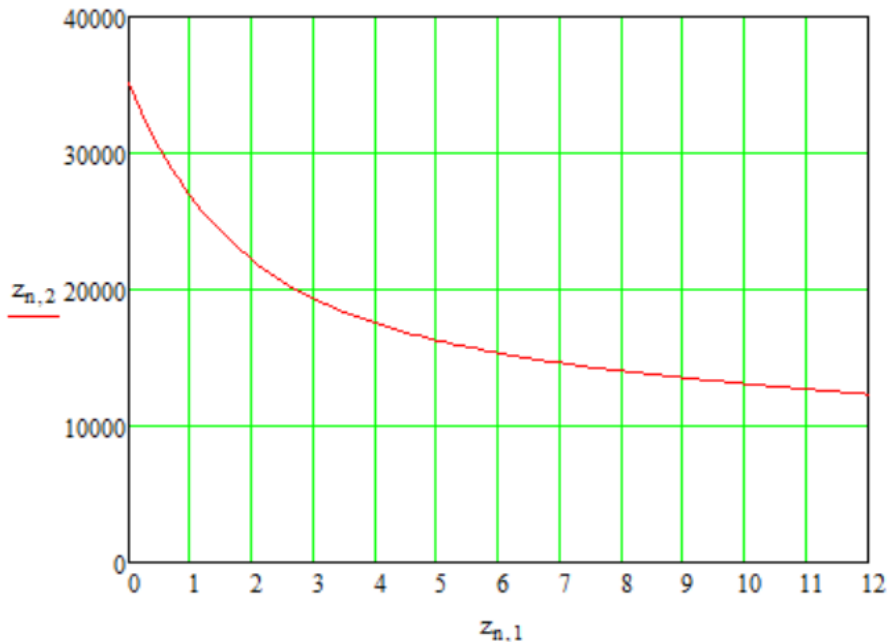


Рисунок 28 - Зависимость концентрации нефтепродуктов в грунте в присутствии сорбента от времени

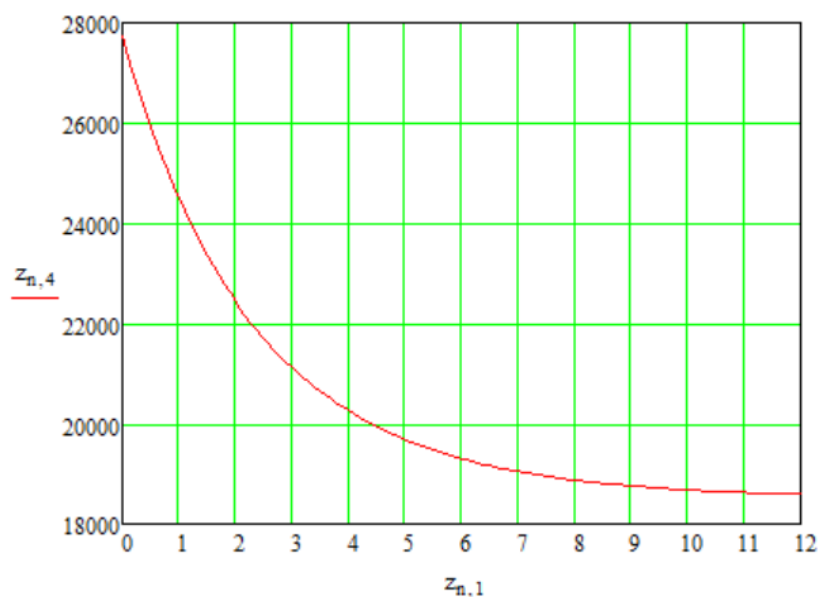


Рисунок 29 - Зависимость концентрации нефтепродуктов в грунте разлагаемых под действием физико-химических факторов от времени

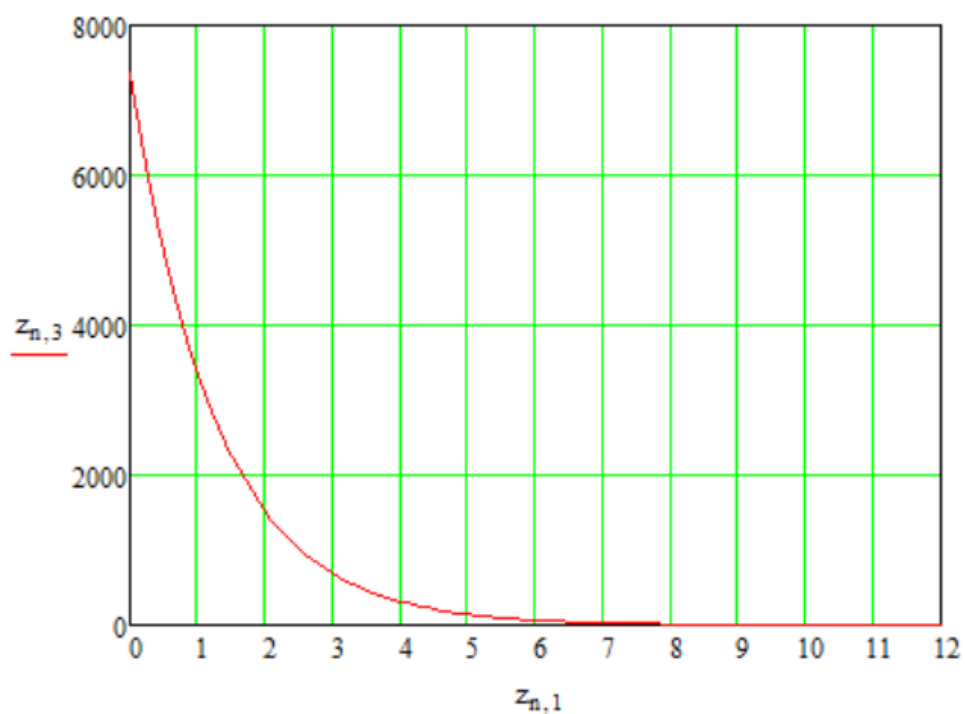


Рисунок 30 - Зависимость концентрации нефтепродуктов в грунте разлагаемых под действием микроорганизмов-биодеструкторов от времени

Начальная концентрация 12600 мг/кг принята по результатам протокола КХА, представленном на рисунке 31.

№ п/п	Наименование ингредиента	Результаты анализа, +d					Единицы измерения	Методы измерения	Методики измерения
		Проба №1	Проба №2	Проба №3	Проба №4	Проба №5			
1	pH	8,20+0,10	8,25+0,10	7,98+0,10	8,14+0,10	8,10+0,10	ед. pH	потенциометрический	ПНДФ 16.2.2.2.3.3.3-02
2	Влажность	9,18+0,92	8,54+0,85	8,89+0,89	7,72+0,77	9,47+0,95	%	гравиметрический	ПНДФ 16.1.2.2.2.3.3.58-08
3	Нефтепродукты	126650,00+12595,50	124390,00+6585,30	128780,00+7770,60	124450,00+25501,50	125890,00+12390,30	мг/кг	гравиметрический	ПНДФ 16.1.2.2.2.3.3.64-10
4	Ртуть (валовое содержание)	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	мг/кг	атомно-абсорбционный	ПНДФ 16.1.2.3.3.10-98
5	Мышьяк (валовое содержание)	5,84+3,50	6,17+3,70	4,52+2,71	8,33+5,00	5,47+3,28	мг/кг	атомно-абсорбционный	ПНДФ 16.1.2.2.3.17-98
6	Свинец (валовое содержание)	<100,00	<100,00	<100,00	<100,00	<100,00	мг/кг	атомно-абсорбционный	ПНДФ 16.1.2.2.2.3.3.36-02
7	Свинец (подвижная форма)	2,63+0,79	4,56+1,37	3,74+1,12	4,52+1,36	5,96+1,79	мг/кг	атомно-абсорбционный	РД 52.18.685-2006
8	Кадмий (валовое содержание)	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	мг/кг	атомно-абсорбционный	ПНДФ 16.3.24-2000
9	Кадмий (подвижная форма)	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	мг/кг	атомно-абсорбционный	РД 52.18.289-90
10	Медь (валовое содержание)	109,69+27,42	108,62+43,45	121,65+48,56	114,32+41,06	117,85+47,14	мг/кг	атомно-абсорбционный	ПНДФ 16.1.2.2.2.3.3.36-02
11	Медь (подвижная форма)	<20,00	<20,00	<20,00	<20,00	<20,00	мг/кг	атомно-абсорбционный	РД 52.18.289-90
12	Цинк (валовое содержание)	151,72+37,93	142,35+35,59	159,32+39,83	164,23+41,06	168,24+42,06	мг/кг	атомно-абсорбционный	ПНДФ 16.1.2.2.2.3.3.36-02
13	Цинк (подвижная форма)	<20,00	<20,00	<20,00	<20,00	<20,00	мг/кг	атомно-абсорбционный	РД 52.18.289-90
14	Никель (валовое содержание)	<50,00	<50,00	<50,00	<50,00	<50,00	мг/кг	атомно-абсорбционный	ПНДФ 16.1.2.2.2.3.3.36-02
15	Никель (подвижная форма)	<20,00	<20,00	<20,00	<20,00	<20,00	мг/кг	атомно-абсорбционный	РД 52.18.289-90
16	Хром (валовое содержание)	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	мг/кг	атомно-абсорбционный	ПНДФ 16.1.2.2.2.3.3.36-02
17	Хром (подвижная форма)	<20,00	<20,00	<20,00	<20,00	<20,00	мг/кг	атомно-абсорбционный	РД 52.18.289-90

Рисунок 31 – Результаты протокола КХА АО «Самаранефтегаз»

Внеся все данные в программу Mathcad 14 получим математическую модель следующего вида, рисунок 32, 33, 34, 35, 36:

Исходные данные

$ORIGIN := 1$

$t := 6 \quad \sigma := 0.79 \quad \mu := 0.04 \quad K_{33} := 1.704 \cdot 10^4 \quad \beta := 0.28$

$\alpha := 0.31 \quad \lambda := 0.4 \quad \psi := 16.7 \quad k := 0.12 \quad M := 8.8 \cdot 10^5$

C0 - начальная концентрация нефтепродуктов в грунте, мг/кг
 $C0 := 12600$

C1 - часть компонентов нефти, разлагаемая под действием физико-химических факторов, мг/кг
 $C1 := (1 - \sigma) \cdot C0$

C2 - Часть компонентов нефти, разлагаемая под действием микроорганизмов, мг/кг
 $C2 := \sigma \cdot C0$

C3 - Часть компонентов нефти, поглощаемая сорбентом, мг/кг
 $C3 := 0$

$$C := \begin{pmatrix} C0 \\ C1 \\ C2 \\ C3 \\ M \end{pmatrix}$$

$$D(t, C) := \begin{bmatrix} -\sigma \cdot C_2 + \left(\frac{-\alpha \cdot \mu \cdot C_3}{C_3 + K} \right) \cdot C_5 - k \cdot \left[C_1 - \frac{C_4}{\psi} \right] \\ -\sigma \cdot C_2 \\ \frac{-\alpha \cdot \mu \cdot C_3}{C_3 + K} \cdot C_5 \\ \beta \cdot \left(C_1 - \frac{C_4}{\psi} \right) \\ \frac{\mu \cdot C_3}{C_3 + K} \cdot C_5 - \lambda \cdot C_5 \end{bmatrix}$$

$n := 1..1000$

$z := \text{rkfixed}(C, 0, 100, 1000, D)$

Рисунок 32 - Расчет изменения концентраций нефтепродуктов в грунте

	1	2	3	4	5
1	0	$1.26 \cdot 10^4$	$2.646 \cdot 10^3$	$9.954 \cdot 10^3$	0
2	0.1	$1.197 \cdot 10^4$	$2.445 \cdot 10^3$	$9.564 \cdot 10^3$	343.561
3	0.2	$1.138 \cdot 10^4$	$2.259 \cdot 10^3$	$9.199 \cdot 10^3$	669.453
4	0.3	$1.083 \cdot 10^4$	$2.088 \cdot 10^3$	$8.855 \cdot 10^3$	978.826
5	0.4	$1.031 \cdot 10^4$	$1.929 \cdot 10^3$	$8.533 \cdot 10^3$	$1.273 \cdot 10^3$
6	0.5	$9.827 \cdot 10^3$	$1.783 \cdot 10^3$	$8.231 \cdot 10^3$	$1.552 \cdot 10^3$
7	0.6	$9.376 \cdot 10^3$	$1.647 \cdot 10^3$	$7.947 \cdot 10^3$	$1.818 \cdot 10^3$
z = 8	0.7	$8.953 \cdot 10^3$	$1.522 \cdot 10^3$	$7.68 \cdot 10^3$	$2.071 \cdot 10^3$
9	0.8	$8.558 \cdot 10^3$	$1.406 \cdot 10^3$	$7.429 \cdot 10^3$	$2.313 \cdot 10^3$
10	0.9	$8.188 \cdot 10^3$	$1.3 \cdot 10^3$	$7.193 \cdot 10^3$	$2.543 \cdot 10^3$
11	1	$7.841 \cdot 10^3$	$1.201 \cdot 10^3$	$6.972 \cdot 10^3$	$2.763 \cdot 10^3$
12	1.1	$7.516 \cdot 10^3$	$1.11 \cdot 10^3$	$6.763 \cdot 10^3$	$2.973 \cdot 10^3$
13	1.2	$7.211 \cdot 10^3$	$1.025 \cdot 10^3$	$6.566 \cdot 10^3$	$3.174 \cdot 10^3$
14	1.3	$6.925 \cdot 10^3$	947.479	$6.381 \cdot 10^3$	$3.367 \cdot 10^3$
15	1.4	$6.656 \cdot 10^3$	875.508	$6.207 \cdot 10^3$	$3.551 \cdot 10^3$
16	1.5	$6.404 \cdot 10^3$	809.005	$6.042 \cdot 10^3$...

Рисунок 33 - Результаты расчета изменения концентраций нефтепродуктов в грунте

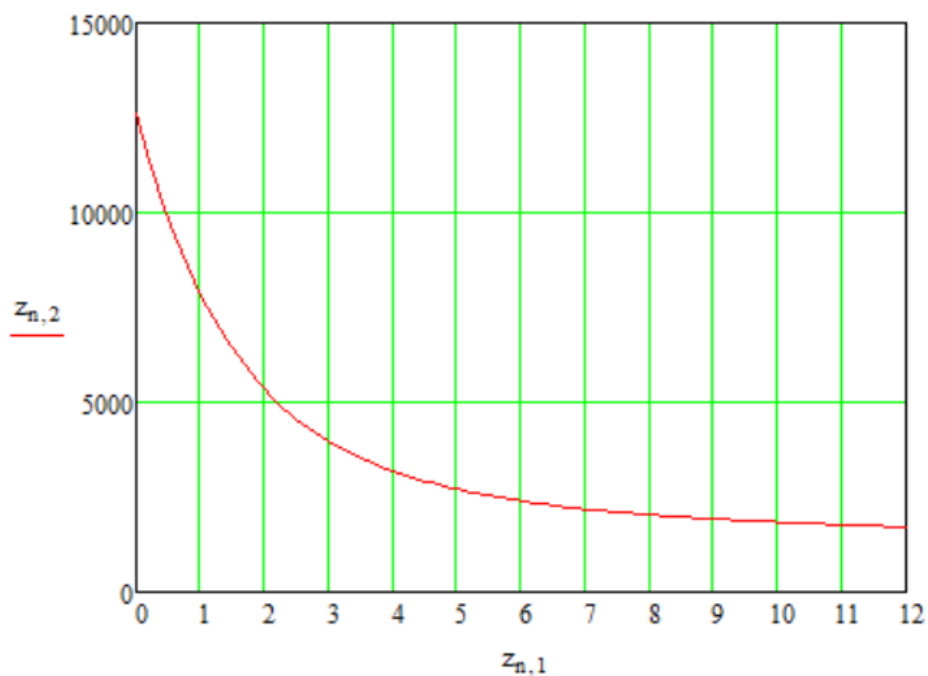


Рисунок 34 - Зависимость концентрации нефтепродуктов в грунте от времени

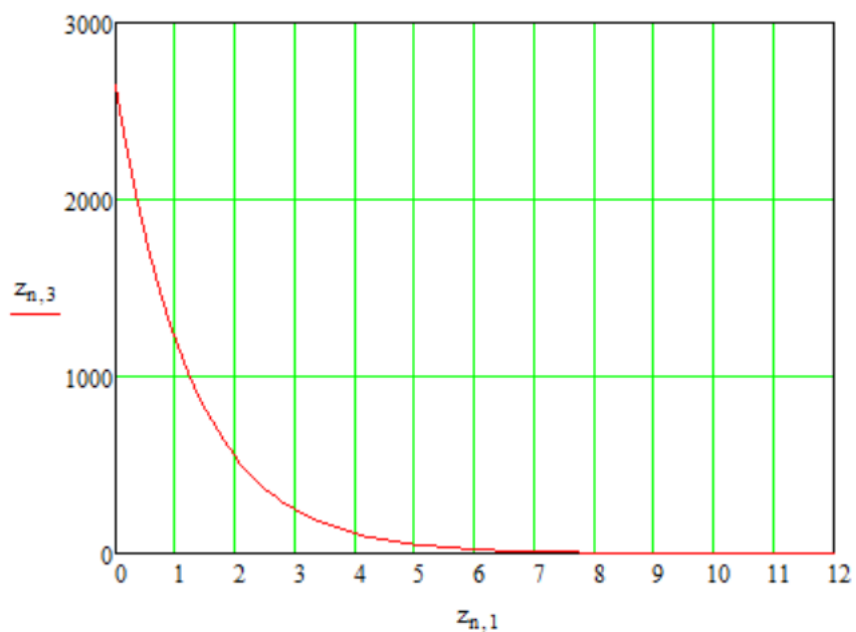


Рисунок 35 - Зависимость концентрации нефтепродуктов в грунте разлагаемых под действием физико-химических факторов от времени

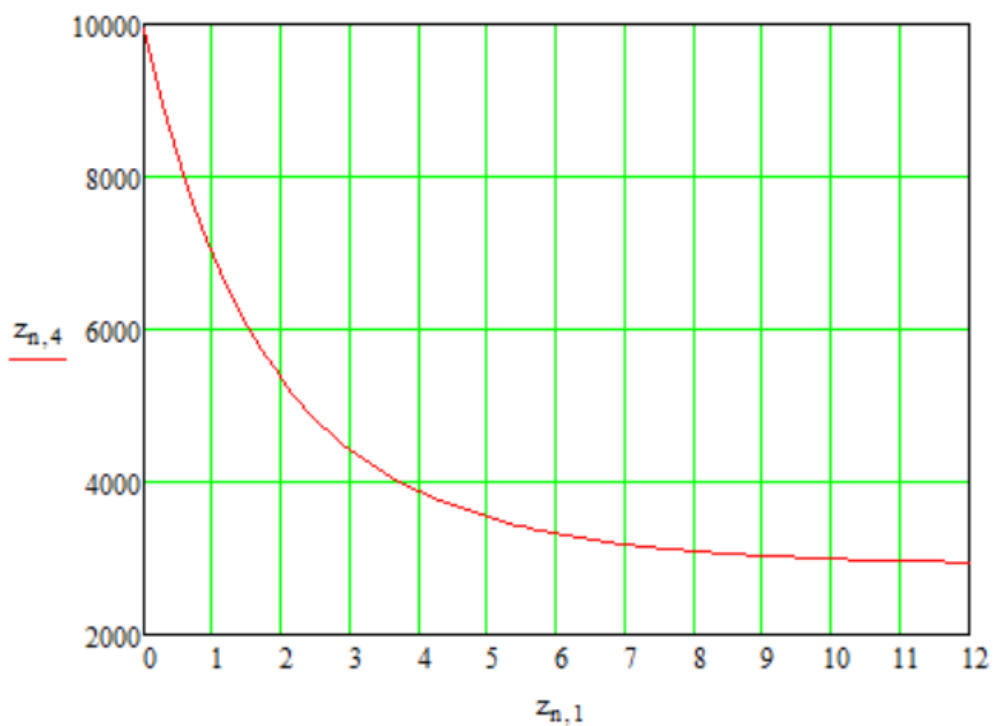


Рисунок 36 - Зависимость концентрации нефтепродуктов в грунте разлагаемых под действием микроорганизмов-биодеструкторов от времени

Внеся все данные в программу Mathcad 14, при начальной концентрации 70000 мг/кг, получим математическую модель следующего вида, рисунок 37, 38, 39, 40, 41.

Исходные данные

ORIGIN := 1

t := 6 σ := 0.79 μ := 0.04 K := 9.4705·10⁴ β := 0.28

α := 0.31 λ := 0.4 ψ := 16.7 k := 0.12 M := 8.8·10⁵

C0 - начальная концентрация нефтепродуктов в грунте, мг/кг

C0 := 70000

C1 - часть компонентов нефти, разлагаемая под действием физико-химических факторов, мг/кг

C1 := (1 - σ)·C0

C2 - Часть компонентов нефти, разлагаемая под действием микроорганизмов, мг/кг

C2 := σ·C0

C3 - Часть компонентов нефти, поглощаемая сорбентом, мг/кг

C3 := 0

$$\underset{\text{C}}{\overset{\text{C}}{\text{C}}} := \begin{pmatrix} C_0 \\ C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ M \end{pmatrix} \quad D(t, C) := \begin{bmatrix} -\sigma \cdot C_2 + \left(\frac{-\alpha \cdot \mu \cdot C_3}{C_3 + K} \cdot C_5 \right) - k \cdot \left[\beta \cdot \left(C_1 - \frac{C_4}{\psi} \right) \right] \\ -\sigma \cdot C_2 \\ \frac{-\alpha \cdot \mu \cdot C_3}{C_3 + K} \cdot C_5 \\ \beta \cdot \left(C_1 - \frac{C_4}{\psi} \right) \\ \frac{\mu \cdot C_3}{C_3 + K} \cdot C_5 - \lambda \cdot C_5 \end{bmatrix}$$

n := 1..1000

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

Рисунок 37 - Расчет изменения концентраций нефтепродуктов в грунте

	1	2	3	4	5
1	0	$7 \cdot 10^4$	$1.47 \cdot 10^4$	$5.53 \cdot 10^4$	0
2	0.1	$6.826 \cdot 10^4$	$1.358 \cdot 10^4$	$5.491 \cdot 10^4$	$1.934 \cdot 10^3$
3	0.2	$6.662 \cdot 10^4$	$1.255 \cdot 10^4$	$5.453 \cdot 10^4$	$3.817 \cdot 10^3$
4	0.3	$6.509 \cdot 10^4$	$1.16 \cdot 10^4$	$5.417 \cdot 10^4$	$5.653 \cdot 10^3$
5	0.4	$6.365 \cdot 10^4$	$1.072 \cdot 10^4$	$5.382 \cdot 10^4$	$7.444 \cdot 10^3$
6	0.5	$6.229 \cdot 10^4$	$9.903 \cdot 10^3$	$5.349 \cdot 10^4$	$9.193 \cdot 10^3$
7	0.6	$6.101 \cdot 10^4$	$9.151 \cdot 10^3$	$5.317 \cdot 10^4$	$1.09 \cdot 10^4$
z = 8	0.7	$5.981 \cdot 10^4$	$8.456 \cdot 10^3$	$5.287 \cdot 10^4$	$1.257 \cdot 10^4$
9	0.8	$5.868 \cdot 10^4$	$7.813 \cdot 10^3$	$5.257 \cdot 10^4$	$1.421 \cdot 10^4$
10	0.9	$5.762 \cdot 10^4$	$7.22 \cdot 10^3$	$5.229 \cdot 10^4$	$1.581 \cdot 10^4$
11	1	$5.661 \cdot 10^4$	$6.672 \cdot 10^3$	$5.203 \cdot 10^4$	$1.738 \cdot 10^4$
12	1.1	$5.566 \cdot 10^4$	$6.165 \cdot 10^3$	$5.177 \cdot 10^4$	$1.893 \cdot 10^4$
13	1.2	$5.476 \cdot 10^4$	$5.696 \cdot 10^3$	$5.152 \cdot 10^4$	$2.044 \cdot 10^4$
14	1.3	$5.392 \cdot 10^4$	$5.264 \cdot 10^3$	$5.128 \cdot 10^4$	$2.192 \cdot 10^4$
15	1.4	$5.311 \cdot 10^4$	$4.864 \cdot 10^3$	$5.106 \cdot 10^4$	$2.338 \cdot 10^4$
16	1.5	$5.235 \cdot 10^4$	$4.494 \cdot 10^3$	$5.084 \cdot 10^4$...

Рисунок 38 - Результаты расчета изменения концентраций нефтепродуктов в грунте

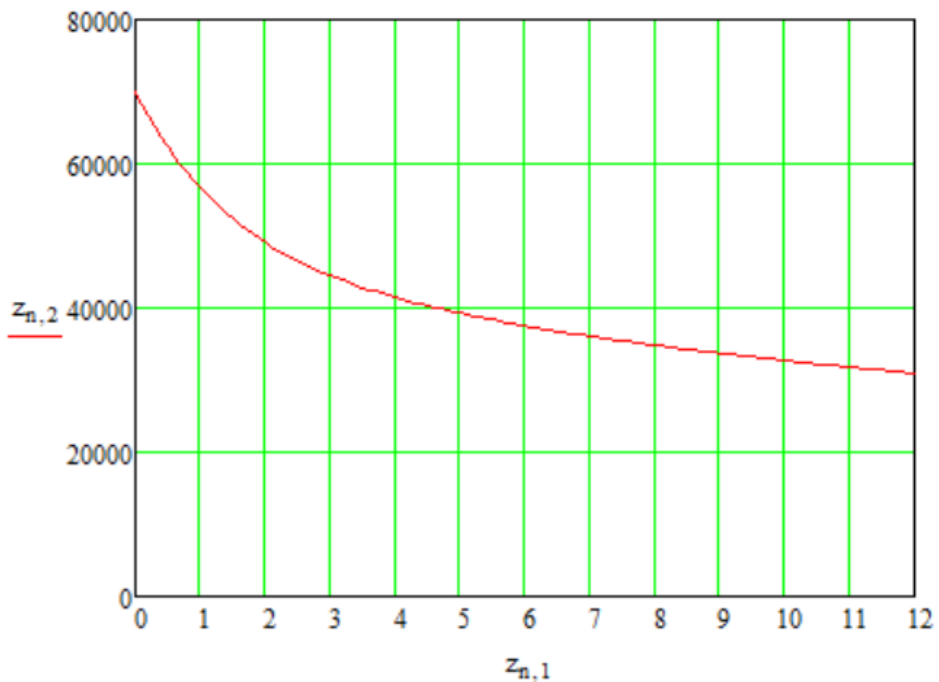


Рисунок 39 - Зависимость концентрации нефтепродуктов в грунте от времени

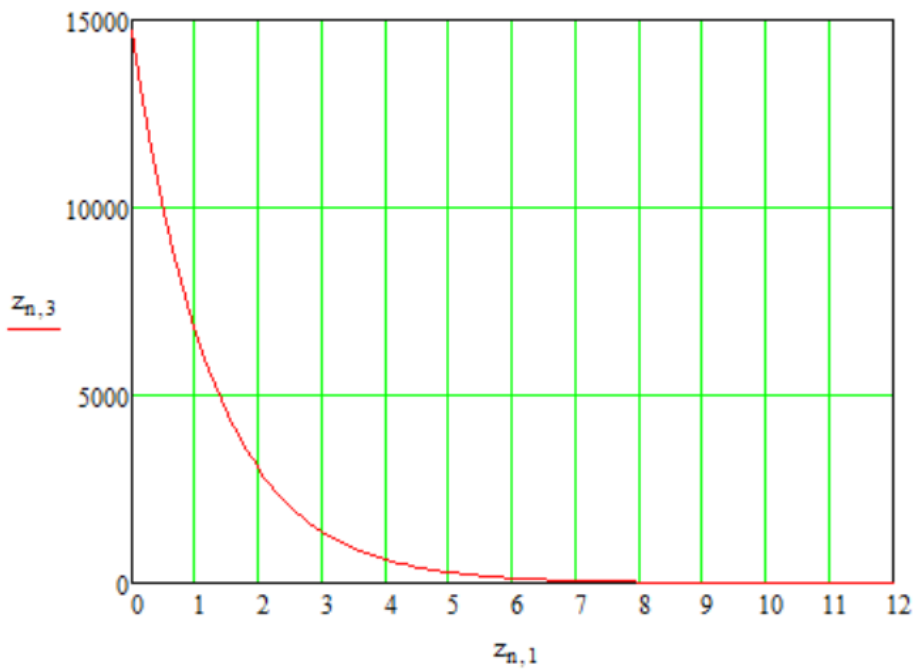


Рисунок 40 - Зависимость концентрации нефтепродуктов в грунте разлагаемых под действием физико-химических факторов от времени

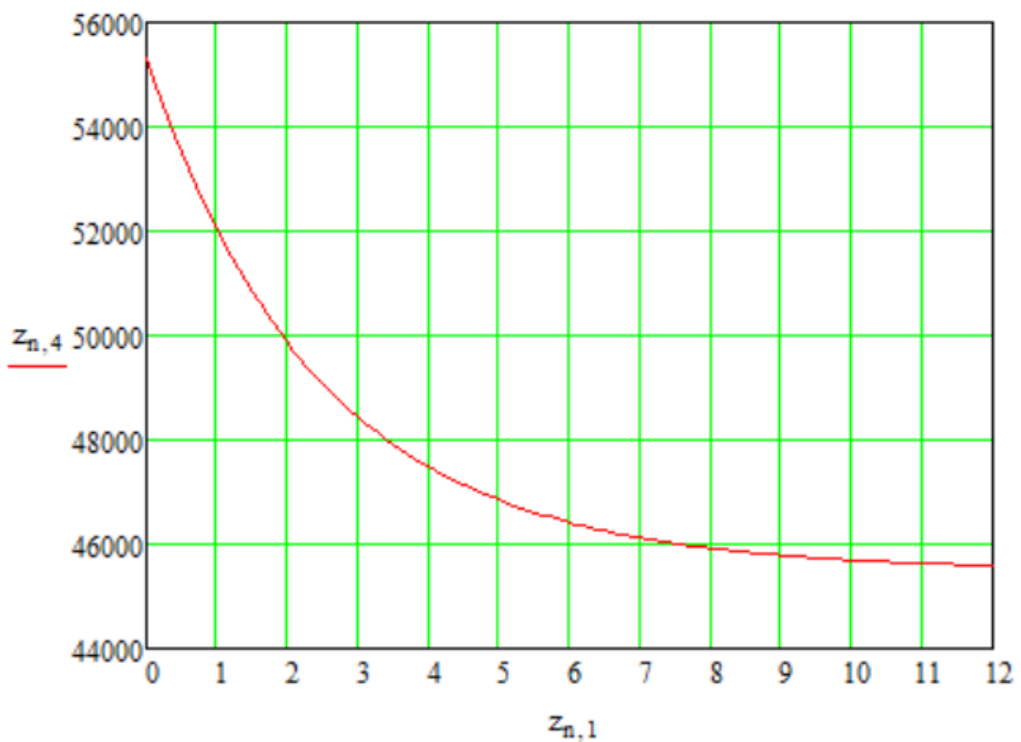


Рисунок 41 - Зависимость концентрации нефтепродуктов в грунте разлагаемых под действием микроорганизмов-биодеструкторов от времени

Внеся все данные в программу Mathcad 14, при начальной концентрации 10000 мг/кг, получим математическую модель следующего вида, рисунок 42, 43, 44, 45, 46:

Исходные данные

$\text{ORIGIN} := 1$

$t := 6$ $\sigma := 0.79$ $\mu := 0.04$ $K := 1.3529 \cdot 10^4$ $\beta := 0.28$

$\alpha := 0.31$ $\lambda := 0.4$ $\psi := 16.7$ $k := 0.12$ $M := 8.8 \cdot 10^5$

C0 - начальная концентрация нефтепродуктов в грунте, мг/кг

$C0 := 10000$

C1 - часть компонентов нефти, разлагаемая под действием физико-химических факторов, мг/кг

$C1 := (1 - \sigma) \cdot C0$

C2 - Часть компонентов нефти, разлагаемая под действием микроорганизмов, мг/кг

$C2 := \sigma \cdot C0$

C3 - Часть компонентов нефти, поглощаемая сорбентом, мг/кг

$C3 := 0$

$$C := \begin{pmatrix} C0 \\ C1 \\ C2 \\ C3 \\ M \end{pmatrix} \quad D(t, C) := \begin{bmatrix} -\sigma \cdot C_2 + \left(\frac{-\alpha \cdot \mu \cdot C_3}{C_3 + K} \cdot C_5 \right) - k \cdot \left[\beta \cdot \left(C_1 - \frac{C_4}{\psi} \right) \right] \\ -\sigma \cdot C_2 \\ \frac{-\alpha \cdot \mu \cdot C_3}{C_3 + K} \cdot C_5 \\ \beta \cdot \left(C_1 - \frac{C_4}{\psi} \right) \\ \frac{\mu \cdot C_3}{C_3 + K} \cdot C_5 - \lambda \cdot C_5 \end{bmatrix}$$

$n := 1..1000$

$z := \text{rkfixed}(C, 0, 100, 1000, D)$

Рисунок 42 - Расчет изменения концентраций нефтепродуктов в грунте

	1	2	3	4	5
1	0	$1 \cdot 10^4$	$2.1 \cdot 10^3$	$7.9 \cdot 10^3$	0
2	0.1	$9.42 \cdot 10^3$	$1.94 \cdot 10^3$	$7.512 \cdot 10^3$	271.545
3	0.2	$8.88 \cdot 10^3$	$1.793 \cdot 10^3$	$7.15 \cdot 10^3$	526.969
4	0.3	$8.377 \cdot 10^3$	$1.657 \cdot 10^3$	$6.812 \cdot 10^3$	767.393
5	0.4	$7.91 \cdot 10^3$	$1.531 \cdot 10^3$	$6.498 \cdot 10^3$	993.856
6	0.5	$7.475 \cdot 10^3$	$1.415 \cdot 10^3$	$6.205 \cdot 10^3$	$1.207 \cdot 10^3$
7	0.6	$7.07 \cdot 10^3$	$1.307 \cdot 10^3$	$5.932 \cdot 10^3$	$1.409 \cdot 10^3$
8	0.7	$6.693 \cdot 10^3$	$1.208 \cdot 10^3$	$5.677 \cdot 10^3$	$1.599 \cdot 10^3$
9	0.8	$6.342 \cdot 10^3$	$1.116 \cdot 10^3$	$5.439 \cdot 10^3$	$1.778 \cdot 10^3$
10	0.9	$6.015 \cdot 10^3$	$1.031 \cdot 10^3$	$5.218 \cdot 10^3$	$1.948 \cdot 10^3$
11	1	$5.71 \cdot 10^3$	953.074	$5.01 \cdot 10^3$	$2.109 \cdot 10^3$
12	1.1	$5.426 \cdot 10^3$	880.679	$4.817 \cdot 10^3$	$2.261 \cdot 10^3$
13	1.2	$5.161 \cdot 10^3$	813.782	$4.636 \cdot 10^3$	$2.405 \cdot 10^3$
14	1.3	$4.914 \cdot 10^3$	751.967	$4.467 \cdot 10^3$	$2.542 \cdot 10^3$
15	1.4	$4.683 \cdot 10^3$	694.848	$4.309 \cdot 10^3$	$2.672 \cdot 10^3$
16	1.5	$4.467 \cdot 10^3$	642.067	$4.16 \cdot 10^3$...

z =

Рисунок 43 - Результаты расчета изменения концентраций нефтепродуктов в грунте

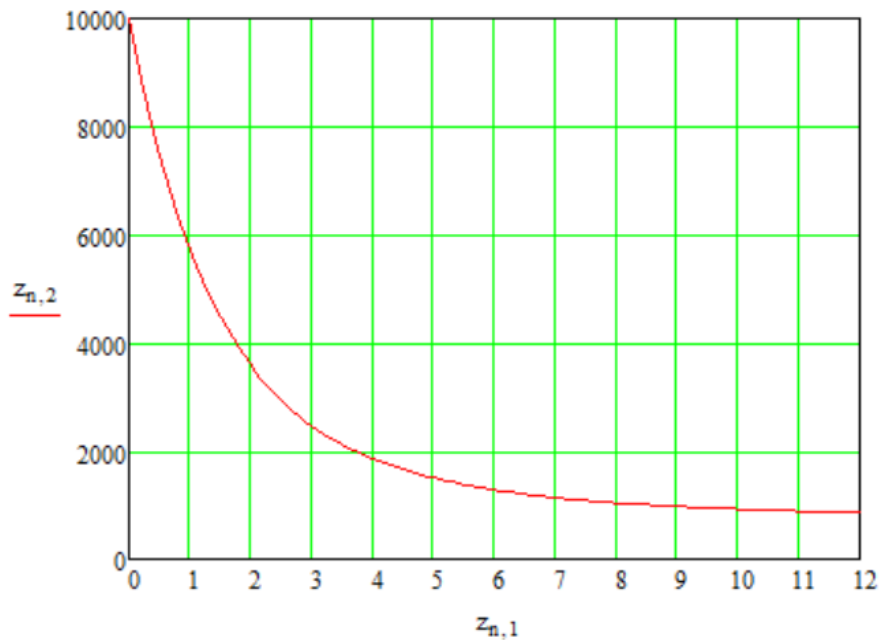


Рисунок 44 - Зависимость концентрации нефтепродуктов в грунте от времени

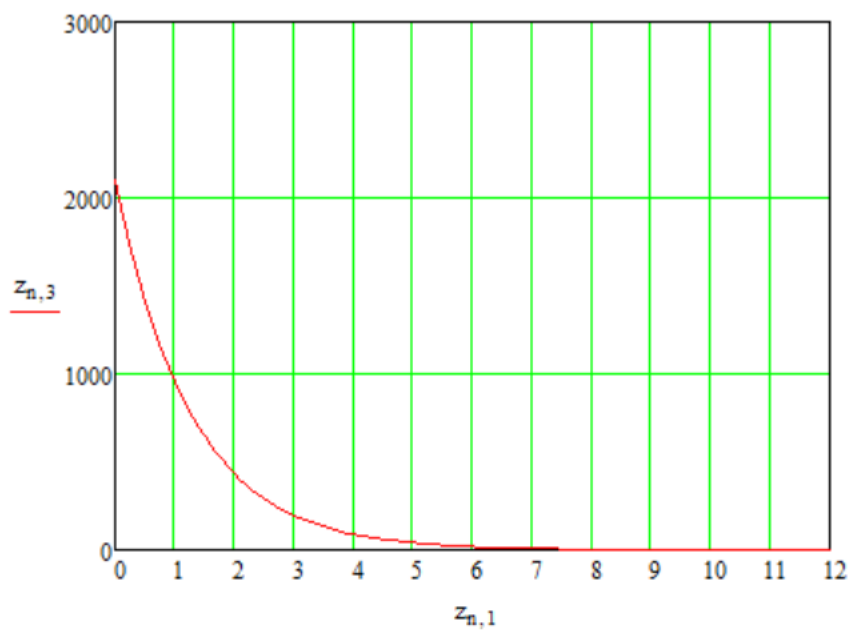


Рисунок 45 - Зависимость концентрации нефтепродуктов в грунте разлагаемых под действием физико-химических факторов от времени

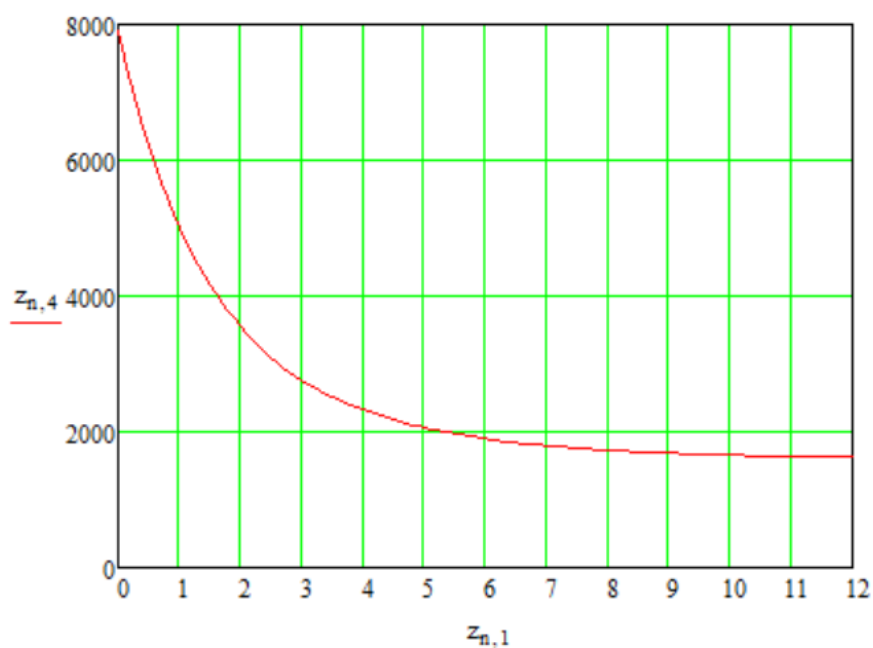


Рисунок 46 - Зависимость концентрации нефтепродуктов в грунте разлагаемых под действием микроорганизмов-биодеструкторов от времени

В таблице 14 представлены концентрация нефтепродуктов по истечению 6 месяцев.

Таблица 14 – Концентрация нефтепродуктов в почве

Концентрация исходная, мг/кг	Время, мес	Концентрация, мг/кг	Категория загрязнения
35100	6	15350	Очень высокий
12600	6	2397,7	Средний уровень
70000	6	37526	Очень высокий
10000	6	1280,3	Низкий уровень

Вывод: как видно из полученных графиков, количество нефтепродуктов в грунте при одних и тех же численных показателях уменьшается. В первом случае обезвреживание отходов нефтешлама происходит значительно медленнее, в связи с тем, что в процессе участвует минимальное количество факторов. В случае обезвреживания отходов нефтешламов с применением сорбента (нетканого материала), впитывающие в себя часть нефтепродуктов, тем самым ускоряя процесс обезвреживания отходов нефтешлама.

В ходе моделирования подобрана максимальная концентрация нефтепродуктов в почве и грунте, при которой по истечении 6 месяцев возможно достигнуть концентрации в диапазоне 1000-2000 мг/кг что соответствует низкому уровню загрязнения.

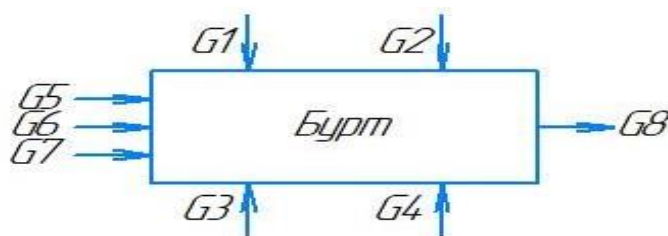
Методы математического моделирования играют важную роль в исследовании и оптимизации процессов обезвреживания нефтешламов. Их анализ позволяет понять сущность и применимость таких методов в решении проблем загрязнения окружающей среды нефтепродуктами. Вывод из этого анализа подчеркивает важность использования математических моделей для достижения более эффективных и экономически целесообразных результатов при обезвреживании нефтешламов.

По результатам моделирования спустя 6 месяцев концентрация нефтепродуктов в почве достигается показателя 1917,3 мг/кг, при применении сорбента возможно достичь показателя 1280,3 мг/кг, при условии, что изначальная концентрация равна 10000 мг/кг. Если же концентрация имеет более высокое значению, то ее снижение возможно за счет применения

сорбирующего нетканого полотна, которое возможно применять неоднократно вплоть до достижения необходимой концентрации.

2.3 Технология очистки загрязненной почвы

Комплекс работ по обезвреживанию нефтешлама размещенного на технологической площадке Гуковского полигона АО «Самаранефтегаз» осуществляется препаратом «Гумиком». Технология процесса представлена на рисунке 47:



G1– нефтешлам, G2– грунт, G3– субстрат, G4 – известь, G5 –препарат «Ленойл», G6 – минеральные удобрения, G7 – масса растений, образующаяся в период ремедиации, G8 – обезвреженный грунт

Рисунок 47 – Технологический процесс применения препарата «Ленойл»

«Цикличность процесса с момента взятия проб на рН среду и добавления питательного субстрата повторяется еще дважды, в ходе улучшения погодных условий, то есть после установления среднесуточной температур воздуха не ниже 5°C» [10].

Общий подход к обезвреживанию нефтезагрязненной почв представлен в виде блок-схемы (Рисунок 48).

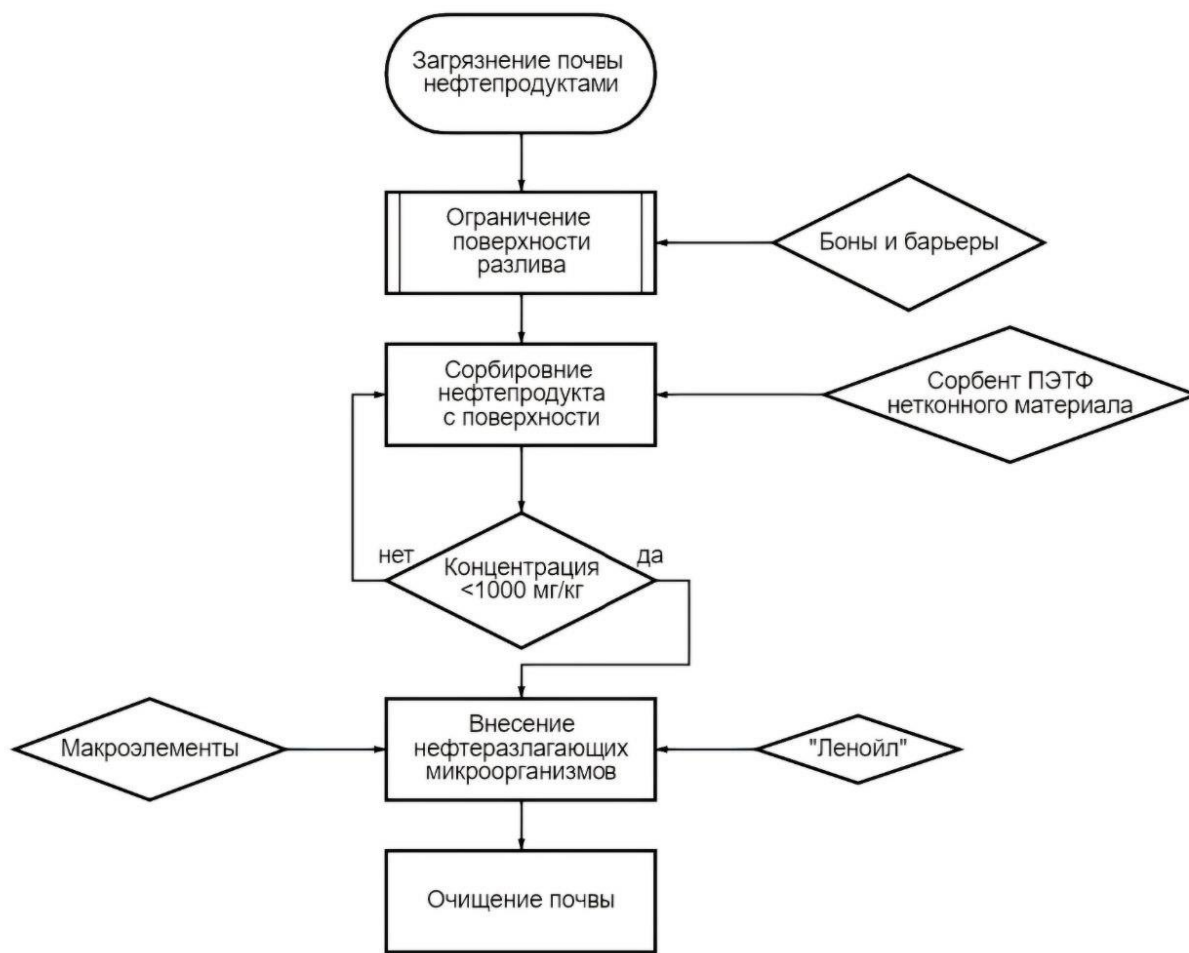


Рисунок 48 – Блок-схема технологии обезвреживания нефтезагрязненной почвы

На блок-схеме показана предлагаемая технология обезвреживания нефтепродуктов с применением в качестве сорбента нетканое полотно ПЭТВ и биопрепарат «Ленойл», а также внесением микроорганизмов (азотосодержащих удобрений) для поддержания оптимальных условий для роста микроорганизмов.

2.4 Расчет сорбента

«В результате анализа литературы были выбраны нетканые абсорбирующие материалы, которые должны находиться на поверхности почвы, загрязненной нефтепродуктами. Законодательством (Постановление Правительства РФ № 240 от 15 апреля 2002 г.) установлен срок обнаружения разливов нефти и нефтепродуктов на почве - 6 часов. Время, в течение которого могут быть реализованы меры по предотвращению разливов нефти, в нормативных документах не определено. Поэтому время реагирования принимается равным 24 часам» [9].

«Исходя из свойств почвенного покрова, может быть поглощен разный процент от разлитого нефтепродукта. В смеси масло-бензин наиболее плотным является масло и вероятно оно будет нижним слоем, но в виду неравномерности процесса разлива – бензин так же проникнет в почву» [9].

«Для определения количества нефтепродуктов, проникающих в почву, принимается пористость почвы 0,55, так как большинство почв в Самарской области являются дерново-подзолистыми. При средней температуре 20°C содержание влаги в почве составляет 17%.

Нефтеемкость почвы рассчитывается как разность пористости почвы и влажности почвы (31):

$$\theta = P - W \quad (31)$$

$$\theta = 0,55 - 0,17 = 0,38 \text{ кг/м}^3$$

Согласно справочным данным удерживающая способность почвы (R) составляет 12,5 для бензинов и 25 для масла.

Остаточная нефтеемкость составит (32):

$$\theta_{\text{ост}} = \frac{R}{1000 \cdot P} \quad (32)$$

$$\theta_{\text{ост,бензин}} = \frac{12,5}{1000 \cdot 0,40} = 0,02 \text{ кг/м}^3$$

$$\theta_{\text{ост,масло}} = \frac{25}{1000 \cdot 0,40} = 0,06 \text{ кг/м}^3$$

Рассчитываем интенсивность впитывания нефтепродуктов в почву:

$$q_0 = K_0 \cdot \frac{\eta_{\text{в}}}{\eta_{\text{н}}} \cdot ((\theta - \overline{\theta_{\text{ост}}}) / (P - \overline{\theta_{\text{ост}}}))^2, \quad (33)$$

где K_0 – коэффициент фильтрации почвы, м/сут;

$\eta_{\text{в}}$ – вязкость воды, Па·с;

$\eta_{\text{н}}$ – вязкость нефтепродукта, Па·с.

Вязкость смеси при соотношении 1:1:

$$\lg \eta_{\text{см}} = 0,5 \cdot \lg(0,00065) + 0,5 \cdot \lg(0,01284) = -2,54$$

$$\eta_{\text{см}} = 0,0003 \text{ Па} \cdot \text{с}$$

Средний коэффициент фильтрации почвы по региону равен 6,65 м/сут, тогда получаем:

$$q_0 = 6,65 \cdot \frac{0,001002}{0,0003} \cdot \left(\frac{0,38 - 0,043}{0,55 - 0,043} \right)^2 = 10,2 \text{ м/сут}$$

Принимаем найденное значение интенсивности впитывания нефтепродуктов за максимальную глубину проникновения, которая находится по формуле (34):

$$L = \frac{V}{\theta}, \quad (34)$$

где V – объем нефтепродукта, сорбированного почвой, м^3 .

Соответственно, объем, сорбированный почвой, будет равен (35):

$$V = L \cdot \theta \quad (35)$$

$$V = 10,2 \cdot 0,38 = 3,875 \text{ м}^3$$

Объем нефтепродукта, оставшегося на поверхности равен $26,125 \text{ м}^3$ » [9].

«Площадь образовавшегося пятна будет зависеть от множества факторов, в том числе: рельефа поверхности, типа почвы, содержания в ней воды, температуры и др.» [9].

«Рассчитаем примерный диаметр разлива нефтепродукта за 24 часа при скорости растекания $0,014 \text{ м/с}$ с учетом сорбции по формуле:

$$d = v \cdot 86400 \cdot \overline{\theta_{\text{ост}}} = 52 \text{ м}$$

По формуле диаметра находим площадь (36):

$$d = \sqrt{\frac{4S}{\pi}}, \quad (36)$$

$$S = \frac{4d^2}{\pi} = 3385 \text{ м}^2$$

Площадь разлива равна (37):

$$S = \frac{V}{l} \quad (37)$$

Средняя высота слоя разлива на поверхности почвы равна (38):

$$l = \frac{V}{S} \quad (38)$$

$$l = \frac{26,125}{3385} = 0,008 \text{ м} \approx 0,8 \text{ см}$$

В соответствии с проведенными расчетами и запасом в размере 10 % площадь поверхности сорбента составит:

$$S_{\text{сорб}} = S \cdot 1,1 = 3724 \text{ м}^2$$

Для дальнейших расчетов необходимо привести толщину слоя сорбента и ориентировочный диаметр волокон» [36].

«В ходе диссертационного исследования Фонарева К.А. исследовала полиэтилентерефталатные волокна для сорбции нефтепродуктов. Выявлено что наилучшей способностью к сорбции обладал образец со средним диаметром 50 мкм. Значительное падение коэффициента с увеличением среднего диаметра волокон связано с одновременным увеличением межволоконного пространства, что затрудняло удержание в нем нефтепродукта» [36].

«Кроме исследования сорбции, также проводился эксперимент по регенерации сорбента путем центрифугирования. Испытанию подвергались два образца: волокно белого цвета ($d_b=80\dots100$ мкм) и волокно красного цвета ($d_b=40\dots60$ мкм). В качестве модельного нефтепродукта использовали индустриальное масло И-20А ($\nu=29,8$ мм²/с, $\rho_{20}=867$ кг/м³). Наилучший

результат показало красное волокно с максимальным коэффициентом сорбции 16,7» [36].

В соответствии с приведенными данными определяем среднюю длину волокон для сорбента $d_{в}=40...60$ мкм. Преимущественно использование волокна красного цвета.

«Экспериментально определено, что такое волокно при 20°C сорбирует нефтепродукта в 13 раз больше, чем его масса. Плотность волокна в нашем случае составляет 16,8 кг/м³» [36].

Выведем значение объема сорбента, необходимого для наших условий:

Исходя из физических и геометрических формул, принимая сорбент за параллелепипед используем следующие формулы (39-41):

$$m = V \cdot \rho \quad (39)$$

$$S = a \cdot b \quad (40)$$

$$V = a \cdot b \cdot h \quad (41)$$

Толщина полотна h может быть рассчитана по выведенной формуле (42):

$$h = \frac{V_{н} \cdot \rho_{н}}{13 \cdot \rho_{в} \cdot S_{в}}, \quad (42)$$

где $V_{н}$ – объем нефтепродукта, м³;

$\rho_{н}$ – плотность нефтепродукта, кг/м³;

$\rho_{в}$ – плотность сорбента, кг/м³;

$S_{в}$ – площадь поверхности сорбента, м².

Плотность нефтепродукта зависит от температуры, поэтому необходимо учитывать погодные условия ликвидации разлива.

Плотность нефтепродуктов равна (43):

$$\rho_{\text{см}} = \frac{m_{\text{г}} + m_{\text{м}}}{V_{\text{г}} + V_{\text{м}}} \quad (43)$$

$$\rho_{\text{см}} = 803,5 \text{ кг/м}^3$$

Высота полотна равна:

$$h = \frac{26,125 \cdot 803,5}{13 \cdot 16,8 \cdot 3724} = 0,026 \text{ м} = 2,6 \text{ см}$$

Для регенерации нетканого полотна необходимо использовать центрифугу, также необходимо собрать и очистить продукт.

«При проектировании аппаратов для регенерации способом центрифугирования становится задача определения расчетных зависимостей, связывающих основные технические характеристики таких центробежных аппаратов со свойствами волокнистых сорбирующих изделий и отделяемых от них в процессе центрифугирования жидкостей» [14].

Для увеличения эффективности регенерирования сорбента в установку необходимо добавить обогревающий элемент. Таким образом, произойдет снижение плотности, и смесь должна лучше сорбироваться.

2.5 Сфера применения обезвреженного грунта

Твердые отходы, содержащие углеводороды, песок, грунт и гравий, используются в качестве заполнителя для асфальтовых покрытий, что значительно экономит средства для исполнения проекта. Кроме того, нейтрализованные нефтешламовые отходы можно использовать для производства строительных материалов. Из них изготавливают строительные блоки для фасадов и тротуаров.

Биологически нейтрализованный грунт можно использовать в качестве заполнителя для дорожного покрытия или основы для асфальтобетона. Нейтрализованная почва также может использоваться для заполнения слоя

почвы между уплотненными контейнерами для твердых бытовых отходов на полигонах.

Биологически нейтрализованный грунт, смешанный с природным грунтом из остатков нефтешлама, также может быть повторно использован в качестве насыщенного грунта, содержащего микроорганизмы, способные перерабатывать углеводороды, что позволяет не только сэкономить на приобретении плодородного грунта, но и защитить окружающую среду. В некоторых случаях биомелиорированная почва может быть использована в сельском хозяйстве как минеральная добавка. Она богата кислотами, макро- и микроэлементами, а также углеродом, которые необходимы для роста растений.

Выводы по разделу 2: В разделе проведен количественный и качественный анализ нефтезагрязненных грунтов и нефтешлама на основе экспериментального способа и статистического анализа, выполненного на основе исследований профильных лабораторий. Результаты исследований использованы для математического моделирования формирования эффективной системы обезвреживания нефтезагрязненного грунта и нефтешламов.

Для эффективного обезвреживания нефтезагрязненных грунтов и шламов необходимо учитывать климатические условия и особенности почвы. В разных регионах и на различных типах почвы могут потребоваться разные подходы и технологии. Это означает, что для успешного использования методов обезвреживания необходимо проводить детальное исследование и глубоко понять уникальные особенности каждого случая. Только так можно разработать и применить наиболее подходящие методы очистки, учитывая местные условия и особенности.

В ходе моделирования подобрана максимальная концентрация нефтепродуктов в почве и грунте, при которой по истечении 6 месяцев возможно достигнуть концентрации в диапазоне 1000-2000 мг/кг что соответствует низкому уровню загрязнения.

Методы математического моделирования играют важную роль в исследовании и оптимизации процессов обезвреживания нефтешламов. Их анализ позволяет понять сущность и применимость таких методов в решении проблем загрязнения окружающей среды нефтепродуктами.

Вывод из этого анализа подчеркивает важность использования математических моделей для достижения более эффективных и экономически целесообразных результатов при обезвреживании нефтешламов.

По результатам моделирования спустя 6 месяцев концентрация нефтепродуктов в почве достигается показателя 1917,3 мг/кг, при применении сорбента возможно достичь показателя 1280,3 мг/кг, при условии, что изначальная концентрация равна 10000 мг/кг. Если же концентрация имеет более высокое значение, то ее снижение возможно за счет применения сорбирующего нетканого полотна, которое возможно применять неоднократно вплоть до достижения необходимой концентрации.

Изучены технические характеристики нетканого материала, который используется как сорбент при ликвидации нефтяных разливов. Процесс обезвреживания нефтезагрязненного грунта и нефтешлама был оптимизирован. Он включает в себя определение уровня и степени загрязнения грунта нефтью.

В качестве сорбирующего материала используется нетканое полотно из полиэтилентерефталата (ПЭТФ), которое помогает снизить концентрацию нефтепродуктов в загрязненном грунте, далее внесение биологического препарата «Ленойл», а также внесением микроорганизмов (азотосодержащих удобрений) для поддержания оптимальных условий для роста микроорганизмов.

Заключение

Моделирование процессов микробной нейтрализации нефтезагрязненных почв и шламов является важным направлением современной науки и техники для решения проблем загрязнения и защиты окружающей среды. В данной работе были исследованы различные методы биоремедиации, основанные на активном участии микроорганизмов в процессах деградации и детоксикации нефтяных загрязнителей. Результаты исследования показывают, что биоремедиация является перспективным и эффективным методом нейтрализации нефтяных разливов и загрязненной почвы, снижения концентрации токсичных веществ и восстановления экологического баланса.

В частности, подтверждена эффективность методов биоремедиации, основанных на действии микроорганизмов в условиях нефтяных разливов. Биоремедиация использует естественные биологические процессы для расщепления органических соединений и детоксикации тяжелых металлов. Этот метод является высокоэффективным и экологически безопасным, поскольку не требует использования химических реагентов и не наносит вреда окружающей среде.

Моделирование процесса биоремедиации может использоваться для прогнозирования и оптимизации хода и результатов обработки загрязненной почвы и осадка. Математическое позволяет проанализировать влияние различных параметров на эффективность биоремедиации, таких как тип микроорганизмов, концентрация загрязнителя и условия окружающей среды. Это позволяет разрабатывать оптимальные стратегии нейтрализации и прогнозировать воздействие на окружающую среду.

Наконец, биоремедиацию можно сочетать с другими методами восстановления, такими как физико-химические и термические методы, чтобы максимизировать эффективность восстановления и минимизировать время, необходимое для обработки загрязненных участков. Комбинированный

подход позволяет использовать сильные стороны каждого метода, компенсировать слабые стороны и добиться наилучших результатов. Он открывает новые горизонты в области восстановления окружающей среды и защиты ее от разливов нефти и других опасных материалов.

В рамках исследования выполнена следующая работа: одним из эффективных методов обезвреживания нефтезагрязненного грунта и нефтешламов с экономической и экологической точек зрения является биологический метод, который основан на биоразрушении нефтепродуктов углеводородокисляющими микроорганизмами, используемыми их в качестве источников углерода и энергии и является мене затратным с позиции использования ресурсов, в частности энергетических.

Обзор патентов позволил определить для использования при подготовке к использованию биологического метода для снижения концентрации нефтепродуктов в загрязненном грунте патент патенте RU 2 714 079 С1, в котором используется нетканое полимерное волокнистое полотно, выполненное из одного или нескольких слоев биополимера: полигидроксипутирата, полилактида или их смеси, полученных методом электростатического формования на подложке. Основные преимущества предлагаемого изобретения: материал, который обладает высокой эффективностью - нефтепоглощение в пределах 14 - 48 г/г; материал подвергается полному биоразложению в течение двух - шести месяцев; собранная нефть и нефтепродукты при помощи данного материала могут быть возвращены потребителю путем центрифугирования.

На основании анализа биопрепаратов на российском рынке с учетом требований к ним был выбран препарат «Ленойл СХП», так как обладает лучшими свойствами: широкий температурный диапазон, до +50°C; не требует индивидуальной кормовой добавки, достаточно любого азотофосфорного 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.

Проведен литературный анализ использования методов математического моделирования для оценки степени загрязнения почвы нефтепродуктами, что позволит в дальнейшем составить математические модели для нефтезагрязненных почв и нефтешламов, позволяющих оценить эффективность очистки нефтезагрязненного грунта и шлама с учетом применения физико-химических и биологических методов и оптимизировать эти процессы без использования дополнительных затрат на исследования.

Проведен количественный и качественный анализ нефтезагрязненных грунтов и нефтешлама на основе экспериментального способа и статистического анализа, выполненного на основе исследований профильных лабораторий. Результаты исследований использованы для математического моделирования формирования эффективной системы обезвреживания нефтезагрязненного грунта и нефтешламов.

В ходе моделирования подобрана максимальная концентрация нефтепродуктов в почве и грунте, при которой по истечении шести месяцев возможно достигнуть концентрации в диапазоне 1000-2000 мг/кг, что соответствует низкому уровню загрязнения.

Методы математического моделирования играют важную роль в исследовании и оптимизации процессов обезвреживания нефтешламов. Их анализ позволяет понять сущность и применимость таких методов в решении проблем загрязнения окружающей среды нефтепродуктами. Вывод из этого анализа подчеркивает важность использования математических моделей для достижения более эффективных и экономически целесообразных результатов при обезвреживании нефтешламов.

По результатам моделирования спустя шесть месяцев концентрация нефтепродуктов в почве достигается показателя 1917,3 мг/кг, при применении сорбента возможно достичь показателя 1280,3 мг/кг, при условии, что изначальная концентрация равна 10000 мг/кг. Если же концентрация имеет

более высокое значению, то ее снижение возможно за счет применения сорбирующего нетканого полотна, которое возможно применять неоднократно вплоть до достижения необходимой концентрации. Проведен расчет технических параметров нетканого полотна, используемого как сорбент при разливах нефтепродуктов. Предложен технологический процесс обезвреживания нефтезагрязненного грунта и нефтешлама, который включает определение концентраций загрязнения нефтепродуктами грунтов, степени загрязнения, далее применение сорбционного материала нетканое полотно ПЭТВ для снижения концентрации нефтепродуктов, далее внесение биологического препарата «Ленойл», а также внесением микроорганизмов (азотосодержащих удобрений) для поддержания оптимальных условий для роста микроорганизмов.

Список используемой литературы и используемых источников

1. Ветрова А.А. Сравнительная эффективность деградации нефтепродуктов консорциумом плазмидосодержащих штаммов-деструкторов и биопрепаратами "МикроБак", "Биоойл" // Известия ТулГУ. Естественные науки. 2013. №2-1.

2. Водопьянов В.В. Математическое моделирование численности микроорганизмов и биodeградации нефти в почве // Вест. УГАТУ. – 2006 – Т.8. – №1(17). – С.132-137.

3. 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 25.04.2024).

4. Гайнутдинов М.З., Самосова С.М. Рекультивация нефтезагрязненных земель лесостепной зоны Татарии // Восстановление нефтезагрязненных почвенных экосистем. М.: Наука, 1988. – С. 177–197.

5. ГОСТ 10577-78 «Нефтепродукты. Метод определения содержания механических примесей»

6. ГОСТ 2477-65 «Нефть и нефтепродукты. Метод определения содержания воды.»

7. Ерофеевская Л.А. Биопрепарат для биоремедиации нефтезагрязненных почв для климатических условий 74 Крайнего Севера / Глязнецова Ю.С [Электронный ресурс]. – URL: https://yandex.ru/patents/doc/RU2565549C2_20151020 (Дата обращения 29.01.2023).

8. Кинетика роста популяций микроорганизмов. [Электронный ресурс] – URL: <https://helpiks.org/4-42862.html>

9. Конев С.П. Нефтезагрязненных земель и нефтешламов /Авдеева Н.В. /Мельников Э.В. [Электронный ресурс] – URL:

https://yandex.ru/patents/doc/RU2431532C1_20111020 (Дата обращения 24.04.2024).

10. Литвинова, Т.А. Экологические аспекты обезвреживания и утилизации углеводородсодержащих отходов нефтегазового комплекса: автореф. дис. канд. техн. наук: 03.02.08. – Краснодар. 2017. – С. 43 – 46.

11. Микайылов Ф.Д. Анализ решений уравнения конвективной диффузии ионов в почве // Почвоведение. 2012. №4 с 462 – 469

12. Мильман П.Ю. эффективный комплексообразователь для биотехнологии циклодестринов / Гильванова Е.А / Изопропанол. [Электронный ресурс]. – URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/izopropanol-effektivnyukompleksoobrazovatel-dlya-biotekhnologii-tsiklodestrinov/viewer> (Дата обращения 24.04.2024).

13. Митриковский А.Я. Способ утилизации нефтешламов / Скипин Л.Н / Гаевая Е.В [Электронный ресурс]. – URL: https://yandex.ru/patents/doc/RU2704654C1_20191031 (Дата обращения 25.04.2024).

14. Нефтешлам. Утилизация нефтешламов. [Электронный ресурс] – URL: <https://ence.kz/oil-sludge/> (Дата обращения 24.04.2024).

15. Нуртдинова Л.А. Исследование процессов ремедиации нефтезагрязненных природных объектов с использованием препарата «Ленойл».

16. Патент RU 2 067 993 C1, «Способ микробиологической очистки объектов от нефтяных загрязнений», Мурзаков Б.Г., Заикина А.И., Рогачева Р.А., Семенова Е.В.

17. Патент RU 2 217 246 C2, «Способ очистки и рекультивации загрязненных нефтью и нефтепродуктами почв», Стом Д.И., Потапов Д.С

18. Патент RU 2 294 804 C2, «Способы очистки и рекультивации почв, загрязненных нефтью и нефтепродуктами», Максименко Анатолий Петрович

19. Патент RU 2 330 734 C1, «Установка для переработки нефтезагрязненных почв, грунтов и нефтешламов», Амирова Лилия

Миниахмедовна, Култашев Александр Борисович, Новширванов Линар Гайнигимович, Хасаншин Динар Ленарович, Фассахов Роберт Харрасрвич, Фаттахов Минвалей Хайрутдинович, Сахапов Якуб Мотигуллинович, Хамидуллин Минзагит Гумарович

20. Патент RU 2 421 290 C1, «Способ микробиологического обезвреживания нефтешламов и нефтезагрязненных грунтов», Рядинский Виктор Юрьевич, Перминов Владимир Алексеевич

21. Патент RU 2 421 291 C2, «Способ рекультивации почв, загрязненных нефтью и нефтепродуктами», Одегова Татьяна Федоровна

22. Патент RU 2 426 833 C1, «Установка для переработки нефтезагрязненных почв, грунтов и нефтешламов», Телесов Антон Александрович, Телесов Александр Николаевич

23. Патент RU 2 479 365 C1, «Способ и установка для микробиологической очистки грунтов, загрязненных тяжелыми металлами и нефтепродуктами (варианты)», Бельков Владимир Максимович, Холодилова Евгения Сергеевна

24. Патент RU 2 714 887 C1, «Биологически разрушаемая полимерная композиция», Кириш Ирина Анатольевна, Безнаева Ольга Владимировна, Банникова Ольга Анатольевна, Ананьев Владимир Владимирович, Коровикова Ирина Аркадьевна, Романова Валентина Александровна, Сдобникова Ольга Алексеевна, Тверитникова Изабелла Сергеевна

25. Патент RU 2 431 532 C1, «Способ обезвреживания нефтезагрязненных земель и нефтешламов», Конев Сергей Петрович, Авдеева Наталья Васильевна, Мельников Эдуард Владимирович

26. Патент RU 2 461 421 C1, «Сорбирующий материал для сбора нефти и нефтепродуктов и способ его получения», Щипакина Елена Францевна

27. Патент RU 2 714 079 C1, «Биодеградируемый сорбирующий материал для сбора нефти и нефтепродуктов и способ его получения», Ольхов Анатолий Александрович, Иорданский Алексей Леонидович, Самойлов Наум

Александрович, Ищенко Анатолий Александрович, Берлин Александр Александрович

28. ПНД Ф 14.1:2:3:4.12-06 «Методика измерения количества дафний для определения токсичности питьевых, пресных природных и сточных вод».

29. 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».

30. Ризниченко Г.Ю. Математические модели в биофизике и экологии. [Электронный ресурс] – URL: <http://nonlinmod.sgu.ru/doc/riznichenko.pdf>

31. Рогозина Е.А. Сравнительная характеристика отечественных биопрепаратов, предлагаемых для очистки почв и грунтов от загрязнения нефтью и нефтепродуктами // Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2010. Т.5. №3

32. Сазонова О.И. Штаммы *Pseudomonas extremaustralis* 7-31 и *Pseudomonas fluorescens* 7-41, деградирующие алифатические и ароматические углеводороды // Известия ТулГУ. Естественные науки. 2019. №3. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/shtammy-pseudomonas-extrema-australis-7-31-i-pseudomonas-fluorescens-7-41-degradiruyuschie-alifaticheskie-i-aromaticheskie-uglevodorody>.

33. Сафаров А.Х. Прогнозирование биodeградации тяжелой нефти ассоциацией аборигенных нефтедеструктурирующих микроорганизмов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2019. Т. 330. № 12. 111–118

34. Солнцева Н.П. Изменение морфологии дерново-подзолистых почв в районах нефтедобычи // Почвоведение, 1982. № 6. – С. 32–45.

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

URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/k-probleme-biologicheskogo-okisleniya-nefti-i-nefteproduktov-uglevodorodokislyayuschimi-mikroorganizmami/>

36. Фонарева К. А. Сорбция нефтепродуктов полиэтилентерефталатным волокном и его регенерация центробежным способом 2017. № 11 (33).

37. Халилова Д.И., Юнусова Д.М. Анализ методов очистки нефтезагрязненных почв при авариях на объектах нефтегазовой отрасли и транспорте // БРНИ. 2017. №1-2

38. Чеботарева Э.В. Математические модели изменения концентрации нефти в загрязненных почвах под действием сорбентов и микроорганизмов. [Электронный ресурс] - URL: Вестник ТГПУ. 2011 (дата обращения 25.05.2024 г.).

39. Шпербер, Д.Р. Разработка ресурсосберегающих технологий переработки нефтешламов: дис. ... канд. техн. наук: 03.02.08. - Краснодар, 2014. - 154 с.

40. Эйвазова, А.Г. Нефтяной шлам и возможные области его применения // XVIII Международная научно-практическая конференция «Современные техника и технологии». – 2012. [Электронный ресурс]. — URL: https://www.lib.tpu.ru/fulltext/v/Conferences/2012/C2/V3/v3_071.pdf (дата обращения: 20.09.2018).

41. 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).

42. Atagana H. Compost bioremediation of hydrocarboncontaminated soil inoculated with organic manure. African Journal of Biotechnology. 2008;7(10):1516-1525

43. 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.

44. Boutheina Gargouri Application of a continuously stirred tank bioreactor (CSTR) for bioremediation of hydrocarbon-rich industrial wastewater effluents // *Journal of Hazardous Materials* 2011 189(1-2):427-34
45. Boutheina Gargouri Bioremediation of petroleum hydrocarbons-contaminated soil by bacterial consortium isolated from an industrial wastewater treatment plant // *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 2014 89(7)
46. 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 land farming soil // *Int. J. Biodeterior. Biodegrad.* 2016. V.115. – C. 90–101.
47. F.A. Bezza, M. Beukes « Application of biosurfactant produced by *Ochrobactrum intermedium* CN3 for enhancing petroleum sludge bioremediation».
48. Gilberto Martins A Mathematical Model for Bioremediation of Hydrocarbon Contaminated Soils // *Applied Sciences*. 2022. 12
49. 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»
50. Kovaleva M.A. Analysis of methods disposal and processing of oil sludge // *Journal of Physics Conference Series*. 2022. 2388
51. Maheen Kanwal Biodegradation of Petroleum Hydrocarbons and The Factors Effecting Rate of Biodegradation // *The American Journal of Biomedical Science and Research* 2022 16(1)
52. Masika W. S. Biodegradation of petroleum hydrocarbon waste using consortia of *Bacillus* sp. // *Bioremediation Journal*. 2020, 1–8.
53. Onyedikachi Ubani Biological degradation of oil sludge: A review of the current state of development // *African Journal of Biotechnology*. 2013. 12(47)
54. 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».

55. Prisha Mandree Bioremediation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Industry Contaminated Soil Using Indigenous Bacillus spp. // Processes. 2021 9(9):1606

56. Sharfina Nadhilah Crude Oil Polluted Soil Bioremediation through Microbe Activity Utilization // INTERCONNECTS 2023

57. Sharma, Indu. "Bioremediation Techniques for Polluted Environment: Concept, Advantages, Limitations, and Prospects." Trace Metals in the Environment - New Approaches and Recent Advances (2020): n. pag.