

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

Институт химии и энергетики
(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»
(наименование)

18.03.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии
и биотехнологии
(код и наименование направления подготовки/специальности)

Рациональное природопользование, рециклинг и утилизация отходов
(направленность (профиль)/специализация)

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)

на тему Оптимизация технологии биохимической очистки загрязненных почв
от нефтепродуктов

Обучающийся

А.А. Смирнова

(Инициалы Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

к.п.н., доцент М.В. Кравцова

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

Тольятти 2023



Росдистант
ВЫСШЕЕ ОБРАЗОВАНИЕ ДИСТАНЦИОННО

Аннотация

Объектом исследования в представленной работе является способы очистки почвы, загрязненной нефтепродуктами.

В работе представлена технология, состоящая из комплекса мер по очистке загрязненной почвы. Предлагаемая технология состоит из физического, химического и биологического методов очистки.

Рассмотрен химический метод деградации углеводородов путем окисления с помощью реактива Фентона, что является методом улучшения биодоступности ароматических углеводородов для дальнейшей биодеградациии.

Проведен обзор штаммов для деструкции углеводородов, выделенных из почвы вокруг существующего разлива, которые показали высокие показатели по деструкции углеводородов. Также рассмотрены механизмы и примеры микроорганизмов способных к деструкции групп углеводородов.

В результате литературного обзора выделили три основных метода очистки почв от нефтепродуктов: сбор основной массы сорбентом, окисление углеводородов реагентом Фентона и окончательная биодеструкция с помощью микроорганизмов. Проведен расчет необходимой площади сорбента, а также приведены характеристики для поглощения заданной смеси нефтепродуктов. Для стадии химической очистки произведен расчет необходимого объема реагента Фентона для окисления большей части ароматических углеводородов и части предельных углеводородов и олефинов. Для завершающей стадии биологической очистки произведен расчет необходимого количества готового препарата «Микрозим» на оставшееся количество углеводородов.

Выпускная квалификационная работа состоит из 72 страниц, содержит 12 рисунков и 22 таблицы, а так же, содержит 49 литературных источников.

Содержание

Введение.....	5
1 Литературный обзор	6
1.1 Источники загрязнения почвы нефтепродуктами	6
1.2 Состав нефти и нефтепродуктов и влияние компонентов на почву	7
1.3 Классификация по Федеральному классификационному каталогу отходов	9
1.4 Методы очистки почвы от нефтепродуктов.....	11
1.4.1 Очистка загрязненной почвы с помощью сорбентов	13
1.4.2 Очистка загрязненной почвы с помощью химических реагентов.....	21
1.4.3 Очистка загрязненной почвы с помощью микроорганизмов.....	24
1.5 Патентный обзор в области биологической очистки	36
1.5.1 EA038309B1	37
1.5.2 RU2242300C2.....	38
1.5.3 RU2337069C1.....	39
1.5.4 RU2565549C2.....	40
1.5.5 RU2615464C1.....	41
1.5.6 RU2616398C1.....	41
1.5.7 RU2714079C1.....	42
1.5.8 RU2461421C1.....	43
1.5.9 US7056061B2	44
1.5.10 US20100227381A1	45
1.6 Подбор технологии для ликвидации разливов нефтепродуктов на поверхность почвы.....	46
2 Расчетная часть.....	51
2.1. Расчет сорбента.....	51
2.2. Расчет химической очистки почвы	58
2.3. Расчет биоремедиации	60
2.4. Технология очистки загрязненной почвы.....	65

Заключение	67
Список используемой литературы	69

Введение

В последние десятилетия остро стоит проблема нефтяного загрязнения окружающей среды. Кроме разлива самой нефти, большое значение для экосистем имеет обращение с нефтепродуктами, поскольку они также наносят непоправимый вред.

В ходе исследований показано, что эффективными методами ликвидации загрязнений нефтью и нефтепродуктами являются комбинации нескольких типов очистки. Комплексное использование методов очистки обладает преимуществом перед индивидуальными методами в виду сочетания различных свойств. Благодаря сочетаниям методов происходит аддитивное действие, которое позволяет использовать потенциал каждого метода наиболее полным образом.

Наиболее удобным является метод сорбции загрязняющего вещества, поскольку при сборе веществ они также могут быть отделены от сорбента и использованы повторно. Также комплексно применяются химическая очистка и биологическая очистка. Данные методы могут взаимно дополнять друг друга, поскольку во время химической очистки полициклические ароматические углеводороды и фенольные производные могут быть окислены в достаточной степени до биодоступных соединений, которые в свою очередь подвергаются биодegradации специфическими видами бактерий-нефтедеструкторов.

Целью данной работы является: предложение эффективных способов очистки почвы, загрязненной нефтепродуктами.

Для достижения поставленной цели поставлен ряд задач:

- провести литературный обзор в области методов очистки почвы от нефтепродуктов,
- предложить эффективные способы очистки почвы, загрязненной нефтепродуктами и провести необходимые расчеты.

1 Литературный обзор

1.1 Источники загрязнения почвы нефтепродуктами

В виду высокого распространения нефти и нефтепродуктов в отраслях промышленности, на транспорте и в бытовом использовании, они приводят к загрязнению большой площади почвенного покрова. Источники загрязнения могут быть поделены на локальные и комплексные. При этом локальные источники одновременно значительно загрязняют почву и воду, нанося вред окружающей среде и здоровью человека, а комплексные источники характеризуются продолжительностью воздействия.

К потенциальным локальным источникам загрязнения относятся: наземный транспорт, нефтеперерабатывающие и нефтедобывающие предприятия, нефтехранилища. В данном случае единовременные выбросы могут быть невелики, но комплексно они создают значительный вклад в загрязнение. Также основной проблемой загрязнения являются аварии, приводящие к местным разливам нефти и нефтепродуктов, которые поражают как почву, так и воду. Основные проливы загрязняющих веществ возможны на буровых установках, трубопроводах, хранилищах [15].

Таким образом, основными источниками являются:

- утечки при добыче нефти,
- разлив нефти при транспортировке,
- загрязнения в результате промышленной переработки нефти и ее компонентов,
- использование нефтепродуктов,
- аварийные ситуации при добыче, переработке, транспортировке и хранении нефти и нефтепродуктов.

В результате всех ситуаций возможно загрязнение почвенного покрова, водной среды и атмосферы.

1.2 Состав нефти и нефтепродуктов и влияние компонентов на почву

Нефть подразделяют на несколько групп компонентов, каждая из которых наносит вред при загрязнении окружающей среды. В таблице 1 представлены основные группы компонентов нефти [16].

Таблица 1 – Компоненты нефти

Группа компонентов	Загрязнение и воздействие
Легкая фракция. В основном углеводороды C5-C11	Быстро перемещаются в почве, растворимы в воде и могут попадать в грунтовые воды, вызывая загрязнения водной среды. Оказывают токсическое действие на микроорганизмы и растения.
Высокомолекулярные алканы >C11	Имеют низкую растворимость в воде и могут оставаться в почве, нарушая процессы воздушного и водного обмена. Оказывают меньшее токсическое действие.
Циклоалканы	Мало растворимы, трудно поддаются окислению.
Арены	Не подвергаются окислению в стандартных условиях, малоподвижны в почве. Оказывают большое токсическое действие.
Серосодержащие соединения	Оказывают большое токсическое действие.
Смолы	Малоподвижны в почве, в основном остаются на поверхности. Оказывают слабое токсическое действие.

Растворимость углеводородов в воде увеличивается с увеличением молекул углеводородов. Для алканов среднее значение растворимости составляет 30 мг/мл, для циклоалканов – 66 мг/мл, для ароматических углеводородов – 500 мг/мл, для полициклических углеводородов – 20 мг/мл [3].

К нефтепродуктам относят смеси углеводородов и химические вещества, выделенные путем переработки нефти и попутного газа. К ним относят широкий спектр продукции, но основу составляют: топливо, масло, углеродные и вяжущие материалы, нефтехимическое сырье и нефтепродукты специального назначения. По классам опасности нефтепродукты делятся в соответствии с таблицей 2 [2].

Таблица 2 – Степени опасности веществ в зависимости от температуры вспышки

Класс опасности	Температура вспышки ° С	Нефтепродукт
I	<28	Бензин
II	28...61	Керосин, дизельное топливо
III	61...120	Дизельное топливо, мазут
IV	>120	Масло, битум, парафин

Ориентировочный состав данных нефтепродуктов представлены в таблице 3 и в таблице 4 [16].

Таблица 3 – Общий групповой состав топлива (объемные доли)

Группа компонентов	Бензин	Дизельное топливо
Олефиновые углеводороды, %	13-18	-
Ароматические углеводороды, %	4-35	15-30
Спирты, %	0-7	4-6
Парафиновые углеводороды, %	22-75	10-50
Циклоалканы, %	22-75	20-60

Таблица 4 – Общий групповой состав масел

Группа	Индекс вязкости	Состав	
		Насыщенные углеводороды	Сера
I	80-120	<90 %	>0,03%
II		>90%	<0,03%
III	>120	>90%	<0,03%
IV		Полиальфаолефины	
V		Эфиры, полиалкиленгликоли	
VI		Полиалкилнафталин	

При рассмотрении состава нефтепродуктов особое внимание стоит уделить бензину, дизельному топливу, моторному и трансмиссионному маслу, поскольку не только наличие в регионе нефтеперерабатывающих заводов обуславливает возможные разливы данных продуктов. Кроме этого, во время дорожно-транспортных происшествий возникают локальные разливы данных нефтепродуктов, которые могут оказаться на поверхности почвы.

Наиболее сложными для утилизации деградацией являются ароматические углеводороды, так как они образуют так же токсичные соединения, вызывая вторичное загрязнение. Например, бензол, крезол, фенол слабо поддаются биодegradации и первоначальное окисление химическими реагентами преобразует структуры в другие ароматические углеводороды, которые так же подвергаются окислению до более биодоступных веществ.

1.3 Классификация по Федеральному классификационному каталогу отходов

Для регулирования обращения с отходами создан Федеральный классификационный каталог отходов в соответствии с Приказом Росприроднадзора от 22.05.2017 №242 (с изменениями от 29.03.2021 N 149).

Федеральный классификационный каталог отходов – это список отходов, содержащий в себе классифицированную и структурированную информацию по видам наименования и определения класса опасности для любого вида мусора [35].

На ресурсе дано обозначение, что отходы – вещества разного происхождения, образовавшиеся в результате производства или другой деятельности человека:

- товары или изделия, утратившие свои свойства;
- пришедшие в негодное состояние;
- упаковочные материалы.

Для обеспечения безопасности окружающей среды необходимо вести организованный учет всех остатков деятельности как человека, так и производства. С этой целью был разработан ФККО, который регламентирует работу предприятий в области списания материалов, утративших свою функциональность, пришедших в непригодность, требующих замены.

Однако основная цель его создания – обеспечение безопасности утилизации отходов, их перевозок; создание условий не нарушающих экологических принципов сохранения чистоты природы.

В классификации отображается:

- происхождение отходов, всего пять видов (животного, растительного, минерального, химического, коммунально-бытового);
- агрегатное состояние вещества, а также физическая форма (блоки, стружка, топливные жидкости);
- образование сырья, химический состав, технологии получения;
- последние цифры обозначают экологическую опасность.

Для нефтепродуктов представлено множество категорий, которые могут быть разделены, как:

- содержание нефтепродуктов менее 2 %,
- содержание нефтепродуктов менее 15 %,
- содержание нефтепродуктов 15 % и более,

Так как интересующая область – это загрязнение почвы нефтепродуктами, то по классификатору находим соответствующие виды отходов (Таблица 5) и класс опасности [35].

Таблица 5 – Классификация по ФККО

Код ФККО	Наименование	Код класса опасности вида отходов в зависимости от степени негативного воздействия на окружающую среду
93110003394	грунт, загрязненный нефтью или нефтепродуктами (содержание нефти или нефтепродуктов менее 15%)	IV класс - Малоопасные отходы. Низкая степень негативного воздействия на окружающую среду, время восстановления после ущерба не менее 3 лет
93110001393	грунт, загрязненный нефтью или нефтепродуктами (содержание нефти или нефтепродуктов 15% и более)	III класс - Умеренно опасные отходы. Нарушают экологию, но восстановление длится идет гораздо быстрее, примерно – 10 лет

1.4 Методы очистки почвы от нефтепродуктов

Для очистки почвы от нефтепродуктов предпринимают различные способы, которые можно разделить по основным методам: механический, химический, физико-химический и биологический. Способы очистки почвы можно представить в виде таблицы 6.

Все технологии по очистке почвы от нефти и нефтепродуктов подразделяются на *in situ* и *ex situ*. Технологии *in situ* применяются непосредственно на месте загрязнения, что является преимуществом данного типа. Однако из-за гетерогенной природы субстрата необходимо подбирать комбинацию способов очистки непосредственно для данного участка, что является недостатком. Для технологий типа *ex situ* загрязненный участок почвы изымается и обрабатывается на отдельно стоящем полигоне, биореакторе или компостной яме. Достоинством данного метода является простота создания условий для деградации загрязняющих веществ, поскольку на отдельном месте можно воссоздать необходимые условия для эффективного протекания процессов [37].

Для наилучших результатов очистки предпочтительно использовать комбинацию нескольких методов, поскольку таким образом можно добиться специфичности способа очистки для конкретного участка загрязнения в зависимости от состава загрязнения и других природных факторов.

Физико-химические методы могут комбинироваться с биологическими. Например, возможно использование сорбентов совместно с микроорганизмами, которые в свою очередь могут регенерировать сорбент. Сбор сорбента не является сложным процессом, а остаток загрязнения удаляется биологическими методами очистки.

Таблица 6 – Способы очистки почвы от нефтепродуктов

Метод	Способ	Оценка
Механический	Забор нефти с помощью насосов	Высокая стоимость процессов не позволяет применять технологии при небольших загрязнениях, а также технологии не применимы для глубинного проникновения отходов.
	Забор нефти путем сгребания почвы на полигоны отходов	
	Сжигание отходов	
Химический	Осаждение	Применяемые химические реагенты выводятся через грунтовые воды и могут служить причиной возникновения загрязнения водоемов.
	Окисление	
	Восстановление	
	Замещение	
Физико-химический	Промывка с помощью реагентов в аппаратах и отстаивание	Процессы осуществляются легко, но требуют дополнительных средств для удаления реагентов.
	Экстракция с помощью растворителей	
	Сорбция с помощью различных сорбирующих агентов	
Биологический	Биоремедиация с помощью живых организмов	Технологии являются экологичными и доступными, что является преимуществом при выборе метода очистки, но специфичными к местности, а также затратны по времени.
	Фиторемедиация с помощью растений	
Комбинированный	Биологическая очистка в комплексе с физическими, физико-химическими, химическими процессами	Технология очистки является более эффективной за счет сочетания разных методов

Биологические методы используются чаще в комплексе с другими типами методов очистки. «Биологическая очистка комбинируется с такими методами как промывка, отдувка, экстракция летучих или растворимых соединений, электрохимическая обработка и применение химических реактивов. В процессе биовыщелачивания наблюдается одновременно окисление биологическое и химическое при наличии иона железа (III). Одновременно может происходить химическое восстановление хлорированных соединений водородом или элементарным железом и микробиологическое, могут происходить химические каталитические и биокаталитические процессы в почвенной среде» [13]. Одним из

перспективных методов является биохимический метод. В таком способе очистки почвы от нефти и нефтепродуктов используется деструктивная очистка сильными окислителями, такими как пероксид водорода, перманганат калия, реактив Фентона и другие [7, 13].

1.4.1 Очистка загрязненной почвы с помощью сорбентов

Для очистки почвы от нефти нефтепродуктов применяются различные сорбенты. Данный способ предусматривает размещение сорбента на некоторое время, затем его сбора и утилизации. В большинстве случаев сорбция является необратимым процессом, что приводит к утилизации и сорбента и сорбированного отхода.

Применяемые сорбенты можно разделить на несколько типов:

- биологические (являются сильно селективными к загрязняющим веществам),
- минеральные (достаточно тяжелые и неудобные для утилизации),
- синтетические (в основном имеют вид полотна и могут быть регенерированы, удобны для первичной очистки).

При очистке почвы от загрязнений нефтепродуктами часто применяют комбинированные методы очистки, первым из которых применяется сорбция. В таком случае удастся сорбировать значительную часть загрязнения и снизить затраты для следующих этапов очистки. В настоящее время разработкой сорбентов для нефтепоглощения занимаются во многих странах, кроме того, перспективным направлением является использование для этой цели отходы растительного происхождения и переработанный пластик. К примеру, используется торф и отходы от переработки продуктов сельского хозяйства. В качестве сорбирующего материала используют как природные материалы, так и синтезированные. Одним из способов ликвидации разливов является применение сорбентов для сбора тонких слоев с поверхностей. На основе анализа технических условий сбора нефти и нефтепродуктов и учитывая физико-химические закономерности сорбции Самойлов Н.А. и его

соавторы сформировали ряд требований к сорбентам для сбора нефти и нефтепродуктов [32, 33]. Требования, выдвигаемые к сорбенту представлены в таблице 7. Наиболее дешевыми и доступными сорбентами являются отходы сельскохозяйственной промышленности, такие как: опилки, лом древесноволокнистых плит, шелуха овса и другие. Однако показатели по нефтепоглощающей способности и гидрофобности данных сорбентов не дают положительного заключения в их пользу.

При исследовании природных сорбентов в работе Цомбуевой Б.В. сравнивали шерсть, опилки, торф и их комбинации [38]. Наиболее высокий процент сорбции нефти был достигнут при использовании комбинации трех сорбентов на протяжении 21 дня и составил $70,30 \pm 3,0$ %. Результат является приемлемым, однако занимает длительный период времени и требует утилизации сорбента. Характеристики используемых сорбентов приведены в таблице 8 [38].

Таблица 7– Требования к оптимальному сорбенту для сбора нефти и нефтепродуктов [32, 33]

Требование	Аргументация
Высокая олеофильность	Показатель определяет нефтепоглощающую способность сорбента, которая определяет его экономическую целесообразность использования по сравнению с другими сорбентами.
Высокая гидрофобность	Низкая водопоглощающая способность. Показатель определяет универсальность применения сорбента как для почв, так и для поверхности воды, а также показателем определяется селективность сорбента по отношению к сбору продукта, что увеличит качество собираемого продукта.
Универсальность	В данном случае один вид сорбента может использоваться для сорбирования нефтепродуктов, отличающихся по физико-химическим свойствам.
Регенерируемость	Показатель определяет возможность многократного использования сорбента, что увеличивает экономическую эффективность выбранного сорбента.

Продолжение таблицы 7

Требование	Аргументация
Доступность	Показатель определяет затраты на ликвидацию разлива, что делает сорбент конкурентоспособным за счет снижения затрат на сбор нефти и нефтепродуктов.
Высокая технологичность	Показатель определяет возможность снижения использования ручного труда на местах разлива нефти и нефтепродуктов.
Экологическая безопасность	Показатель определяет невозможность появления вторичного загрязнения экосистем сорбентом.

Таблица 8 – Свойства сорбционных материалов

Сорбент	Насыпная плотность, г/см ³	pH	Водопоглощение, г/г	Нефтеемкость, г/г
Шерсть	2,10±0,2	10,90	5,57±0,2	11,30±0,2
Опилки	7,00±0,2	7,40	3,303±0,2	5,73±0,2
Торф	49,56±0,2	6,17	1,00±0,2	1,18±0,2

Использование нетканого полотна из гидрофобных полиэтиленовых или полипропиленовых волокон и гидрофильных полиэфирных или полиамидных волокон является более удобным вариантом, так как в результате поглощения нефти или нефтепродуктов волокнистое полотно может быть собрано более простым способом, чем насыпной сорбент. Данный способ описан в патенте RU2461421C1. Недостатком данного изобретения является сложность утилизации волокон после их использования, но данный метод предусматривает многократное обращение путем отжима собранных продуктов [27].

Аналогично может быть произведен сорбент из первичного и вторичного полиэтилентерефталата. В работе Сентякова Б.А. представлено исследование сбора нефти с поверхности воды с помощью ПЭТФ волокон [34]. Полученное автором волокно рекомендовано к использованию для сорбции нефтепродуктов, а также указано, что материал соответствует нормам санитарных правил, так как материал является нормально горючим. В качестве эксперимента автор провел опыт по сорбции нефти с поверхности воды в лабораторных условиях. В выводах указано, что 1 г волокна способен

сорбировать от 10 до 20 г нефти. Материал может быть использован многократно, за счет регенерации центробежным способом [34].

Данный тип сорбента является наиболее привлекательным для исследований, поскольку позволяет дополнительно решить вопрос утилизации ПЭТ отходов. По данной теме Фонарева К.А. провела диссертационное исследование, в ходе которого исследован механизм сорбции нефтепродуктов полиэтилентерефталатным волокном и его регенерация путем центрифугирования, а также практическое применение результатов исследования [36]. В результате исследования показано, что максимальное насыщение волокон при температуре $+20^{\circ}\text{C}$ достигается через 2-3 мин, при $+18^{\circ}\text{C}$ через 10-12 мин из-за увеличения вязкости продукта. Результаты эксперимента по поглощению нефти и нефтепродуктов представлены в таблице 9.

Центробежный способ регенерации сорбента снижает коэффициент сорбции от 2 до 15 %, так как происходит механическое разрушение волокон.

Для оптимального сорбирующего материала необходимо предусмотреть возможность легкой утилизации и щадящей регенерации.

Таблица 9 – Поглощение нефти и нефтепродуктов красным ПЭТФ волокном при разной температуре окружающей среды

Нефтепродукт	Количество поглощенного нефтепродукта		
	-18°C	0°C	20°C
Бензин АИ-80	7	7,5	8
Дизельное топливо	10,5	8,5	9
Нефть	0	23,5	25,5
Трансмиссионное масло Роснефть 80W90	19	21	26,5

В УГНТУ был выполнен ряд исследований процесса нефтесбора с помощью ряда сорбентов, как растительного происхождения, так и производственного. Характеристики сорбентов определялись в одинаковых условиях. Оценивали нефтепоглощающую способность, величину

предельного водопоглощения, рабочее нефтепоглощение на поверхности воды и возможность утилизации. Исследования показали, что для сбора разлива нефти с поверхности почвы применение дешевых отходов типа соломенной или камышовой сечки, торфа или мхов является достаточно приемлемым в виду их нефтепоглощающих свойств, но сорбенты обладают высокой влагопоглощительной способностью, что не дает их использовать на влажной почве и на поверхности воды. По сравнению с растительными сорбентами синтетические органические сорбенты показывают лучшие характеристики по нефтепоглощению и гидрофобности (таблица 10) [33].

Выявлено, что наиболее оптимальным является использование в качестве сорбента ватина. Предложено использование отходов хлопкоперерабатывающих предприятий в качестве сорбента для ликвидации разливов. Наибольший интерес вызвали комочки хлопкового волокна с диаметром 1 – 3 мм. Данный материал не уступал по характеристикам ватину, поэтому предложен в качестве альтернативного сорбента. Характеристики предложенного сорбента представлены в таблице 11 [30, 33].

Таблица 10 – Характеристики сорбентов исследования

Сорбент	Характеристика	
	Нефтепоглощение, г/г	Влагопоглощение, г/г
Торф	17,7	24,0
Мох	4,63	3,5
Опилки	1,65	2,95
Камышовая сечка	6,1	2,2
Поролон	11,2	0
Карбамидформальдегидная смола	9,0/39,6	0
Лавсан	13,98/7,49/4,81	0
Синтепон	38,9	0
Пенопласт	16,9	0
Каучуковая крошка	3,29	1,8
Ватин	24	3,5
Ватин-синтепон-ватин	17,5	2,4
Агриловая пленка	13,9	1,5

Таблица 11 – Характеристики сорбента из комочков хлопкового волокна

Характеристика	Сорбция нефти	Сорбция дизельного топлива	Сорбция бензина
Толщина слоя загрязнения, мм	0,29-5,16	0,55-2,94	0,23-3,53
Время контакта, ч	3	1,5	1
Нефтепоглощение/поглощение топлива, г/г	0,51-24,4	0,82-8,02	0,78-5,2
Водопоглощение, г/г	0,08-0,0	0,5	0,08-0,3
Степень очистки водной поверхности, %	100-95,5	100	100

На основе проведенных исследований создан биоразлагаемый сорбент, представленный в патенте RU2714079C1. Данный документ рассмотрен в патентном обзоре. Изобретение представляет собой нетканое полимерное волокнистое полотно, выполненное из одного или нескольких слоев биополимера: полигидроксibuтирата, полилактида или их смеси, полученных методом электростатического формования на подложке. Характеристики получаемых волокон: диаметр 0,5-5 мкм, толщина слоя 10-300 мкм, объемная плотность полотна 0,12-0,22 г/см³. Для увеличения прочности изделия используются сетки с ячейками 1-10 мм, изготовленные из полимера, металла или композитного материала. Основные преимущества предлагаемого изобретения [24]:

- предложенный материал обладает высокой эффективностью - нефтепоглощение в пределах 14 - 48 г/г.
- материал подвергается полному биоразложению в течение 2-6 месяцев.
- собранная нефть и нефтепродукты при помощи данного материала могут быть возвращены потребителю путем центрифугирования.

Результаты исследования предлагаемого сорбента сведены в таблицу 12.

Таблица 12 – Сорбционные характеристики предлагаемого изобретения

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

Так же исследования сорбентов представлены в статье «Анализ работы волокнистых сорбентов для ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов» Самойлова Н.А. и его соавторов. В работе представлено усредненное значение характеристик сорбента (таблица 13) [32, 33].

Таблица 13 - Характеристики образцов ультратонких волокон

Образец	Нефтепоглощение из слоя нефти, г/г	Нефтепоглощение при сорбции из слоя нефти на воде, г/г
Усреднение данных по волокнам полигидроксибутирата	29,60	20,11

Авторы представили результаты исследования зависимости характеристик сорбента от плотности волокна (рисунок 1) и порозности (рисунок 2).

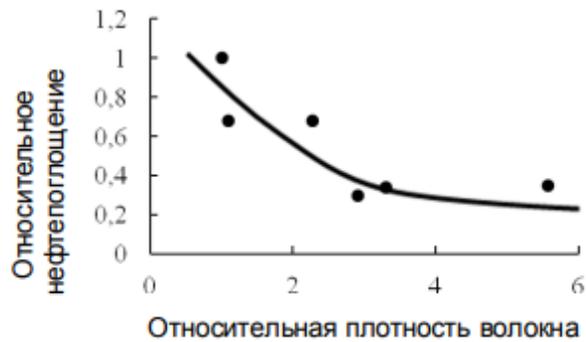


Рисунок 1 – Зависимость относительного нефтепоглощения сорбента от относительной плотности волокна сорбента

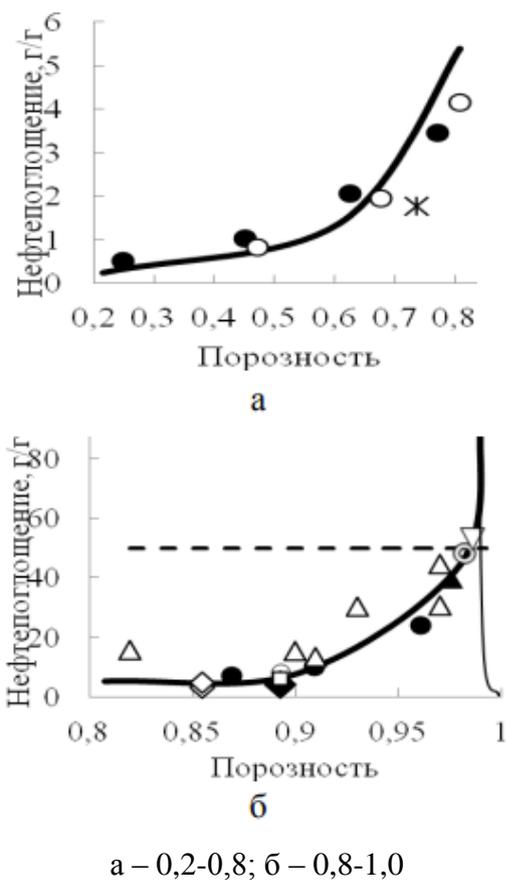


Рисунок 2 – Зависимость нефтепоглощения сорбента от величины его порозности

При сопоставлении результатов расчетов и экспериментов авторы приводят формулу определения величины нефтепоглощения в зависимости

от физико-химических характеристик сорбента и плотности сорбируемого продукта [33]:

$$a = \frac{\rho_p(\rho_a - \rho_c)}{\rho_a \rho_c}, \quad (1)$$

где ρ_a, ρ_p, ρ_c – соответственно плотность сорбируемого продукта, вещества сорбента и слоя сорбента (насыпная плотность сорбента).

1.4.2 Очистка загрязненной почвы с помощью химических реагентов

Метод химического окисления представляет собой развивающуюся технологию разложения широкого спектра опасных отходов, появившихся в результате разлива нефти и нефтепродуктов на поверхность почвы. Данный метод заключается в окислении соединений, входящих в состав нефти и нефтепродуктов, до биоразлагаемых веществ. Чаще всего в исследованиях предлагают к использованию реагент Фентона, состоящий из комбинации раствора пероксида водорода и катализатора в виде трехвалентного иона железа. Гидроксильные радикалы (ОН), образующиеся в ходе классической реакции Фентона, являются очень сильными, эффективными и неспецифическими окислителями, уступающими по окислительной способности только фтору. Гидроксильные радикалы традиционно считались ответственными за разрушение и десорбцию загрязняющих веществ во всех системах Фентона, также они могут действовать как десорбирующие окислители при восстановлении почвы [7, 42, 49].

Применение реагента Фентона может быть затруднено в почвах с низкой проницаемостью, высокой неоднородностью подповерхностного слоя и в сильнощелочных почвах с высоким содержанием ионов карбоната, действующих как поглотители гидроксильных радикалов. Преобладающая часть существующих исследований по химической реабилитации

загрязненных почв ограничивается почвами с низким содержанием естественного органического вещества.

Xiaoyong Liao представил в исследовании изучение влияния различных окислителей на микробное разнообразие почвы при рекультивации почвы, загрязненной полициклическими ароматическими углеводородами. Авторы показали в исследовании, что использование реакции Фентона оказало положительное влияние на местное микробное разнообразие, в то время как использование перманганата калия уменьшило микробное разнообразие. Авторы показали в исследовании, что для удаления углеводов эффективно использовать химические окислители, такие как персульфат, калия перманганат и модифицированный реактив Фентона, однако в данном случае наблюдается угнетение микробов. В следствие данного вывода использование реакции Фентона возможно в комплексе с биоремедиацией, что должно увеличить эффективность деструкции соединений [44].

Кроме того, в работе Gloria Andrea Silva-Castro, содержащей результаты эксперимента по биоремедиации дизельного разлива после обработки реактивом Фентона в сочетании с неорганическими удобрениями, показано, что при подборе условий достигается эффективная технология по удалению углеводов из загрязненной почвы. В данном случае поддерживающим условием для микроорганизмов являлось использование в качестве вспомогательного компонента неорганическое удобрение [47].

Исследования Anna Goi, Xiao-Bao Gong, Yaling Gou подтверждают эффективность использования реакции Фентона в комплексе с биоремедиацией по отношению к загрязнениям полициклическими ароматическими углеводородами нефтепродуктов. В данных исследованиях показана большая эффективность комплексной технологии очистки почвы от нефтепродуктов по сравнению с индивидуальной биологической очисткой [43].

Поскольку большая концентрация перекиси водорода приводит к угнетению жизнедеятельности микроорганизмов, необходимо производить подбор оптимальной дозы реагента.

Пути окисления ароматических углеводов в конечном итоге приводят к образованию диоксида углерода и воды. Однако, из-за воздействия на экосистему окисление останавливается на более ранних этапах. Так, например по схеме окисления фенола (рисунок 3) образовавшиеся карбоновые кислоты могут быть переработаны микроорганизмами.

В работе Zazo J.A. исследована кинетика и пути окисления фенола реактивом Фентона. Данная реакция представляет собой интерес, поскольку в результате окисления образуются ароматические углеводороды, превосходящие фенол по токсичности, такие как катехол и производные хинонов [49].

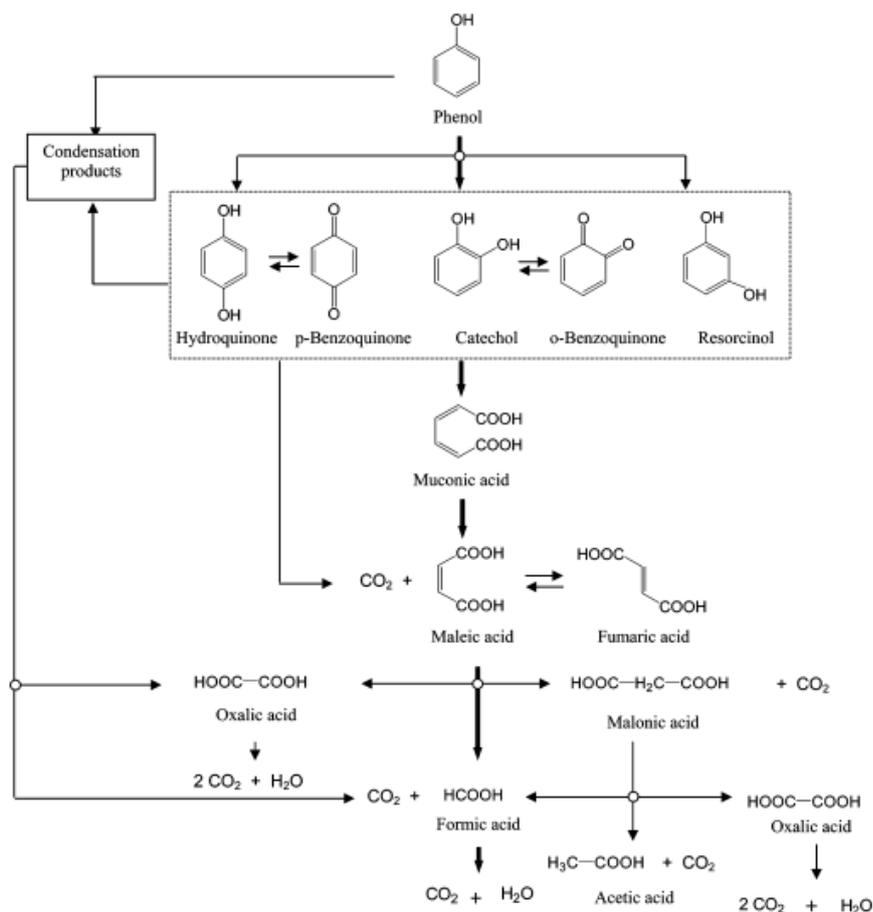


Рисунок 3 – Схема окисления фенола реактивом Фентона

Соответственно, подчеркивается важность подбора концентрации окислительного реагента для конкретного случая для эффективного окисления и избежания образования более токсичных веществ.

1.4.3 Очистка загрязненной почвы с помощью микроорганизмов

«Биоразложение нефтяных углеводородов представляет собой сложный процесс, зависящий от природы и количества присутствующих углеводородов. Нефтяные углеводороды можно разделить на четыре класса: насыщенные, ароматические, асфальтены (фенолы, жирные кислоты, кетоны, сложные эфиры и порфирины) и смолы (пиридины, хинолины, карбазолы, сульфоксиды и амиды). Одним из важных факторов, ограничивающих биodeградацию нефтяных загрязнителей в окружающей среде, является их ограниченная доступность для микроорганизмов. Нефтяные углеводородные

соединения связываются с компонентами почвы, и их трудно удалить или разложить. Углеводороды различаются по своей восприимчивости к микробной атаке. Восприимчивость углеводородов к микробной деградации можно в целом расположить следующим образом: линейные алканы > разветвленные алканы > малые ароматические соединения > циклические алканы» [40]. Некоторые соединения, такие как высокомолекулярные полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), могут вообще не разлагаться [10, 12, 30].

«Наиболее быстрая и полная деградация большинства органических загрязнителей происходит в аэробных условиях. На рисунке 4 показан основной принцип аэробной деградации углеводородов. Начальная внутриклеточная атака органических загрязнителей представляет собой окислительный процесс, а активация, а также включение кислорода является ключевой ферментативной реакцией, катализируемой оксигеназами и пероксидазами. Периферические пути деградации постепенно превращают органические загрязнители в промежуточные продукты центрального промежуточного метаболизма, например, цикл трикарбоновых кислот. Биосинтез клеточной биомассы происходит из центральных метаболитов-предшественников, например, ацетил-КоА, сукцината, пирувата» [40]. Сахара, необходимые для различных биосинтезов и роста, синтезируются путем глюконеогенеза [47, 48].

Разложение нефтяных углеводородов может быть опосредовано специфической системой ферментов. На рисунке 4 показана начальная атака ксенобиотиков оксигеназами. Другими вовлеченными механизмами являются (1) прикрепление микробных клеток к субстратам и (2) производство биосурфактантов. Механизм поглощения, связанный с прикреплением клетки к капле масла, до сих пор неизвестен [45].

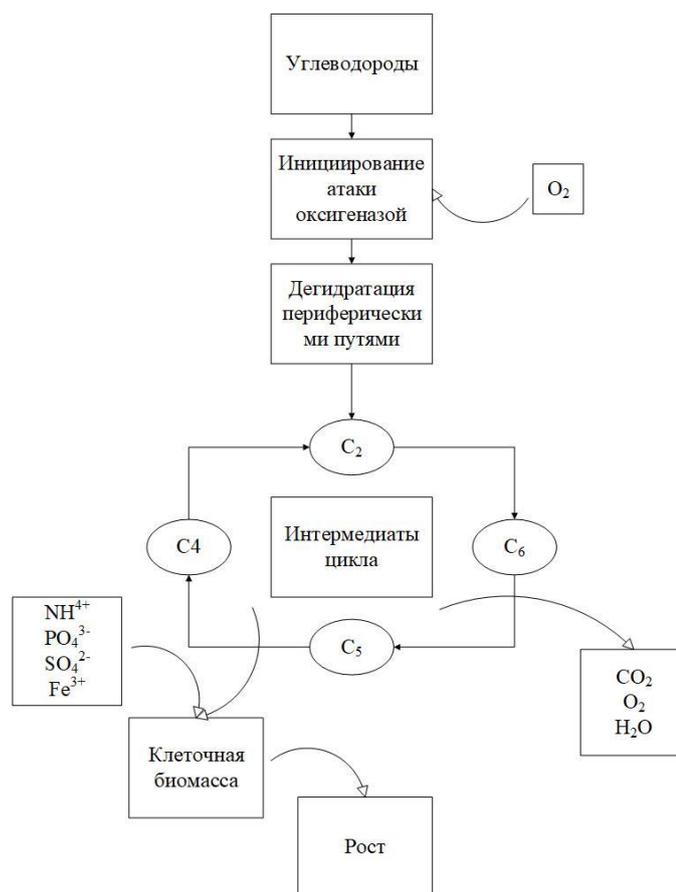


Рисунок 4 – Механизм деградации углеводородов

Деструкция углеводородов обусловлена ферментами микроорганизмов. В зависимости от вырабатываемого фермента можем соотнести с группами углеводородов, подверженных биодegradации (таблица 14). Данный перечень микроорганизмов не является исчерпывающим [19].

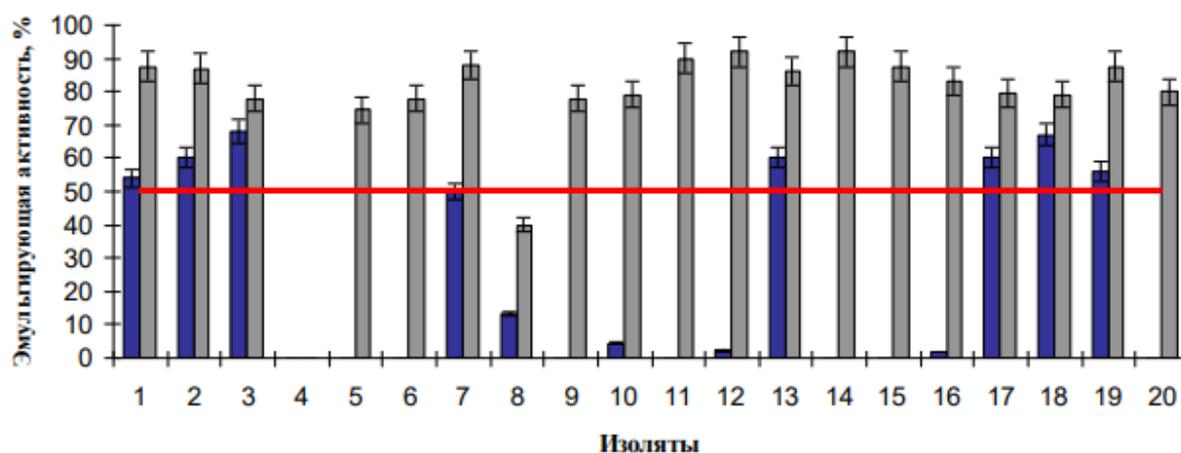
Таблица 14 – Ферменты, участвующие в биодegradации нефтяных углеводородов

Фермент	Группа углеводородов	Микроорганизмы
Растворимые метанмонооксигеназы	C ₁ -C ₈ Алканы Алкены Циклоалканы	<i>Methylococcus</i> <i>Methylosinus</i> <i>Methylocystis</i> <i>Methyломонас</i> <i>Methylocella</i>
Метанмонооксигеназы в виде твердых частиц	C ₁ -C ₅ Галогенированные алканы и циклоалканы	<i>Methylobacter</i> <i>Methylococcus</i> <i>Methylocystis</i>

Продолжение таблицы 14

Алкангидроксилазы, родственные АлкВ	С ₅ -С ₁₆ Алканы Жирные кислоты Алкилбензол Циклоалканы	<i>Pseudomonas</i> <i>Burkholderia</i> <i>Rhodococcus</i> <i>Mycobacterium</i>
Эукариотический Р450	С ₁₀ -С ₁₆ Алканы Жирные кислоты	<i>Candida maltosa</i> <i>Candida tropicalis</i> <i>Yarrowia lipolytica</i>
Бактериальная оксигеназная система Р450	С ₅ -С ₁₆ Алканы Циклоалканы	<i>Acinetobacter</i> <i>Caulobacter</i> <i>Mycobacterium</i>
Диоксигеназы	С ₁₀ -С ₃₀ Алканы	<i>Acinetobacter sp.</i>

В работе Пархоменко А.Н. представлено исследование микроорганизмов-деструкторов нефтяных углеводородов выделенных из нефтезагрязненных почв территории Астраханского газоперерабатывающего завода. Полученные изоляты исследовали на эмульгирующую активность по отношению к керосину и моторному маслу. В результате показано, что по отношению к маслу высокая активность выявлена только у 18 из 20 изолятов и составила 74,5-92% (рисунок 5). Бекрутова и соавторы пишут, что изоляты с индексом эмульгирования более 50 %, считаются перспективными продуцентами поверхностно-активных веществ [20].



Синий (слева) – керосин, серый (справа) – моторное масло

Рисунок 5 – Эмульгирующая активность исследуемых штаммов по отношению к керосину и моторному маслу

«Способность изолятов мицелиальных и дрожжеподобных грибов к деструкции углеводов оценивали при культивировании на средах с внесением 1 % нефти, бензина, керосина, дизельного топлива, моторного масла в качестве единственного источника углерода. Через 7 суток культивирования посевы обрабатывали бромтимоловым синим, по характеру изменения окраски среды от бирюзово-синего до жёлтого судили о способности изолятов разлагать различные субстраты с образованием продуктов метаболизма, например, кислот. Полученные результаты сравнивали с контрольными посевами на среды без добавления углеводов, также обработанные индикатором (рисунок 6)» [20].

«Установлено, что многие микроорганизмы-деструкторы проявляют высокую эмульгирующую активность в отношении нефти, керосина и моторного масла. Наиболее активными деструкторами нефтепродуктов являются 8 изолятов (7 бактериальных и 1 мицелиальный), активных не только в отношении нефти, но и других нефтепродуктов. Для 10 исследуемых изолятов, наряду с высокими показателями гидрофобности клеток, показана положительная корреляционная зависимость между этим

показателем и эмульгирующей активностью, что характеризует их как перспективных штаммов-деструкторов, продуцирующих микробные биоПАВы. Проведенные исследования позволили также выявить 9 изолятов - продуцентов ЭПС, преимущественно гексозанов.

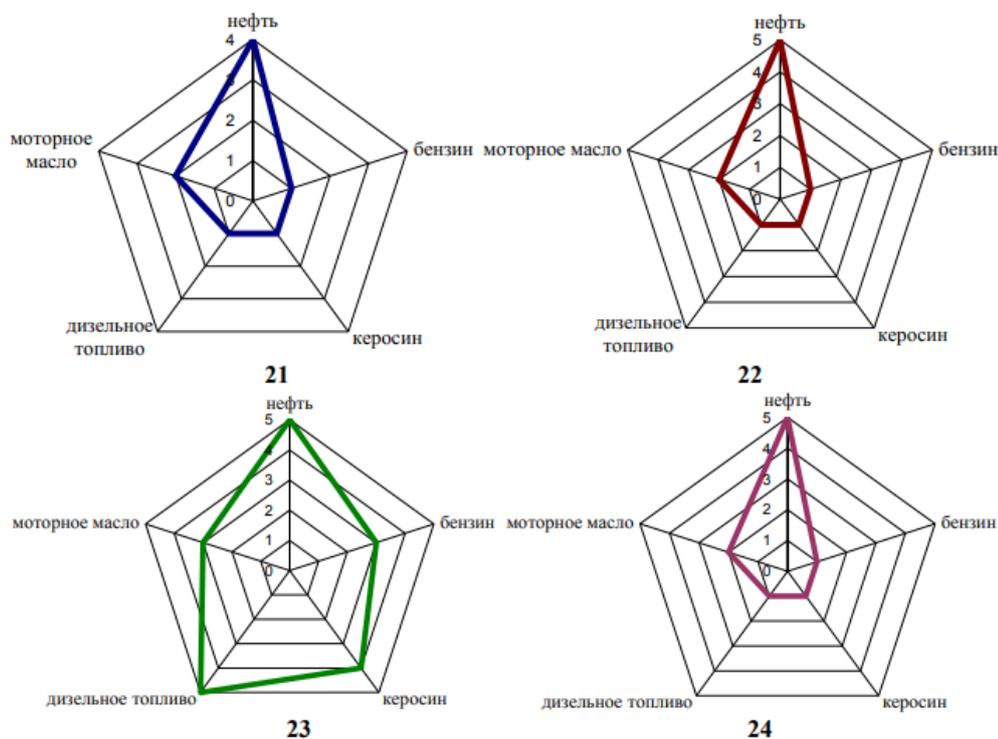


Рисунок 6 – Углекислородфиксирующая активность исследуемых изолятов

Данные изоляты не только обладают высокой деструкционной активностью в отношении различных нефтяных углеводородов, являются аборигенными представителями микробиоты данного региона, но и обладают комплексом промышленно значимых свойств, а, следовательно, могут быть рассмотрены в качестве основы для создания биопрепарата, предназначенного для биоремедиации нефтезагрязненных почвенных территорий» [20].

Созина И.Д. и Данилов А.С. в работе «Микробиологическая ремедиация нефтезагрязненных почв» приводят результаты исследований нефтедеструкторной способности штаммов и консорциумов

микроорганизмов, по которым видно, что *Pseudomonas putida* 36 и *Micrococcus luteus* LER-4 проявляют большую активность к декструкции топлива и моторного масла [8].

Кроме того, несколько работ [8, 9, 12, 37] сообщают о возможности использования местных штаммов, что увеличивает эффективность применения микроорганизмов. Мадякина М.В. и соавторами проведены выделение и идентификации аборигенных микроорганизмов – деструкторов из нефтезагрязненных грунтов Самарской области. С помощью системы для идентификации MALDI Biotyper были выделены микроорганизмы родов *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Raoultella*, *Enterobacter* и *Klebsiella* [14].

«Из серии образцов переработанного нефтезагрязненного грунта с высоким содержанием загрязнителя (более 15 %) с территории, ранее использованной под объекты ЛПДС-2 АРНУ, ОАО «СЗМН» на минеральной среде были выделены и идентифицированы следующие микроорганизмы: *Pseudomonas chlororaphis*, *Pseudomonas brassicacearum*, *Pseudomonas thivervalensis*, *Pseudomonas kilonensis*. На среде LB-агар: *Pseudomonas koreensis*, *Pseudomonas corrugate*, *Bacillus subtilis*, *Pseudomonas brassicacearum*, *Pseudomonas Vancouverensis*. Из образцов переработанного нефтезагрязненного грунта с высоким содержанием загрязнителя (более 15%) с территории полигона по обезвреживанию нефтешламов ООО «РН-Сервис-Экология» (Самарская обл.) на минеральной среде были определены: *Bacillus megaterium*, *Pseudomonas brassicacearum*, *Pseudomonas kilonensis*. На LB-агаре: *Pseudomonas brassicacearum*, *Pseudomonas thivervalensis*, *Bacillus subtilis*, *Bacillus cereus*. В опытах с переработанным нефтезагрязненным грунтом со средним содержанием загрязнителя (3–5%) с территории Новокуйбышевского НПЗ (Самарская обл.) на минеральной среде были выделены и определены: *Raoultella ornithinolytica*, *Bacillus megaterium*, *Enterobacter cloacae*.

HaerpedeLBazar: Raoultellaornithinolytica, Raoultellaplanticola, Bacilluscereus, Klebsiellaoxytoca» [14].

Для реализации биологической очистки загрязненной почвы *in situ* возможно применение двух подходов:

- выделение и культивирование местных микроорганизмов,
- применение готовых препаратов.

Наиболее перспективны для использования в качестве нефтедеструкторов два рода бактерий: *Pseudomonas* и *Bacillus*.

Применение бактерий вида *Pseudomonas* для биодegradации бензина описано в работе Конурбаева М.У. и Доолоткельдиева Т.Д. [11]. Авторы исследовали нефтеокисляющий потенциал двух штаммов бактерий рода *Pseudomonas*: *P. fluorescens* ISS-4, *P. Putida* 5mn-2 на жидкой среде содержащий различный диапазон концентраций бензина.

В результате скрининга, был отобран, штамм *Pseudomonas fluorescens* ISS-4, который оказался более устойчивым к высоким концентрациям бензина (в 100 раз), в жидкой среде.

Далее, провели опыты нефтеокисляющей способности штамма на плотной среде, с ещё более высокими концентрациями углеводорода (в 1000 раз превышающий ПДК).

Показано, что наиболее устойчивым к действию бензина явился штамм – деструктор, *Pseudomonas fluorescens* ISS-4, способный к росту на среде с повышенным содержанием бензина. На рисунке 7 показана динамика роста бактерий в разных концентрациях бензина при исследовании в плотной среде [11].

Данный вид бактерий так же изучался на психротрофность, то есть возможность их жизнедеятельности и размножения в условиях холода или в широком диапазоне температур.

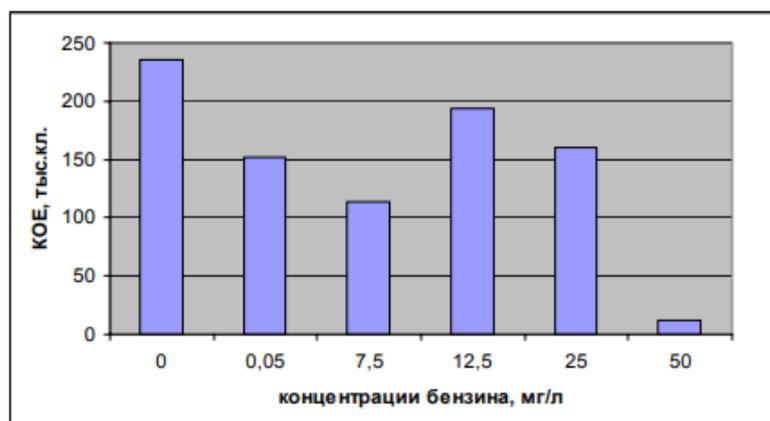


Рисунок 7 – Численность КОЕ штамм ISS-4 в разных концентрациях бензина

В работе Салтыбаева А.Д. и соавторов приводятся результаты исследования нескольких штаммов бактерий вида *Pseudomonas* [46]. «Выросшие культуры переседали методом Дригальского на плотную среду с добавлением нефти. Оценку роста культур на плотной среде проводили визуально по росту микробных клеток или по образованию колонии на поверхности агара. Культуры инкубировали при температурах +20⁰ С, +15⁰ С, +10⁰ С и +4⁰ С. Результаты культивирования микроорганизмов на плотной среде при различных температурных режимах представлены в таблице 1, где «+» обозначено наличие роста бактерий, а «-» - его отсутствие» [31].

Таблица 15 – Изучение психротрофности изолированных культур углеводородокисляющих микроорганизмов на плотной среде [31]

Наименование штамма	Температурный диапазон			
	+20 ⁰ С	+15 ⁰ С	+10 ⁰ С	+4 ⁰ С
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	+	+	+	+
<i>Pseudomonas putida</i>	+	+	+	+
<i>Pseudomonas fluorescens</i>	+	+	±	-
<i>Rhodococcus erithripolis</i>	+	+	+	+
<i>Rhodococcus rubber</i>	+	+	+	+
<i>Rhodococcus maris</i>	+	+	±	-
<i>Rhodococcus luteu</i>	+	+	±	-
<i>Bacillus thuringiensis</i>	+	+	+	+
<i>Bacillus subtilis</i>	+	+	+	+
<i>Bacillus methanicus</i>	+	+	±	-

В работе Иваненко И.И. и соавторов представлено исследование активности бактерий вида *Pseudomonas*, а также *Acinetobacter*, *Arthrobacter*, *Micrococcus*, *Rhodococcus*, *Flavobacterium* [9]. Изучена активность выбранных видов по отношению к бензину, пентану, бензолу и микробное отделение нефти от речного песка.

По результатам проведенных опытов авторы сделали следующие выводы (таблицы 16 – 18) [9]:

- «скорость усвоения субстрата выбранными штаммами зависела от длины углеродной цепи исследуемого вещества. Субстраты с длиной углеродной цепи C_7 и больше (октан C_8H_{18} , бензин) усваивались быстрее, чем пентан (C_5H_{12}) или гексан (C_6H_{14}). В психрофильных условиях н-алканы наиболее активно потреблялись штаммами *Acinetobacter 1* и *Acinetobacter 2*. Ароматический углеводород, бензол лучше всего утилизировался представителями рода *Pseudomonas*. Скорость деструкции ароматических углеводородов представителями родов *Acinetobacter* и *Arthrobacter* была близкой к скорости деструкции штаммами рода *Pseudomonas*» [9].

- «при деструкции алканов с длиной углеродной цепи 12 и больше наблюдается корреляция между степенью гидрофобности поверхности клетки и скоростью потребления субстрата. Например, н-гексадекан (2 г/дм^3) утилизировался штаммом *Acinetobacter sp. 1* за 24 часа, в то время как *Pseudomonas sp. 3* усваивал его только за 56 часов. При деструкции загрязнения с длиной углеродной цепью C_7 и C_9 скорость деструкции этими штаммами была равной. Такая же закономерность сохраняется и при культивировании штаммов в психрофильных условиях» [9].

- «Опыты по микробному отделению нефтепродуктов от песка и тефлоновой поверхности позволили установить возможность такого рода деструкции и ориентировочное время обработки в зависимости от температуры проведения процесса очистки» [9].

Таблица 16 – Скорость усвоения углеводов штаммами-деструкторами при температуре 4-7° С [9]

Штамм	Скорость удаления углеводорода, в долях единицы от начального значения			
	1 час	6 часов	12 часов	48 часов
Бензин				
<i>Pseudomonas sp.1</i>	0,99	0,97	0,82	0,61
<i>Pseudomonas sp.2</i>	0,97	0,86	0,75	0,54
<i>Pseudomonas sp.3</i>	0,99	0,84	0,70	0,44
<i>Pseudomonas sp.4</i>	0,91	0,83	0,75	0,51
<i>Pseudomonas sp.5</i>	0,97	0,95	-	0,63
<i>Pseudomonas sp.6</i>	0,96	0,84	0,84	0,72
<i>Acinetobacter sp.1</i>	0,99	0,99	0,87	0,82
<i>Acinetobacter sp.2</i>	0,99	0,99	0,79	0,75
<i>Arthrobacter sp.1</i>	0,97	0,99	0,85	0,81
<i>Arthrobacter sp.2</i>	0,96	0,91	0,85	0,81
<i>Micrococcus sp.1</i>	0,94	0,95	0,87	0,83
<i>Micrococcus sp.2</i>	0,99	0,96	0,94	0,90
<i>Rhodococcus sp.1</i>	0,99	-	0,97	0,96
<i>Flavobacterium sp.1</i>	0,99	0,97	0,97	0,83
Пентан				
<i>Pseudomonas sp.1</i>	0,99	0,97	0,87	0,73
<i>Pseudomonas sp.2</i>	0,99	-	0,85	0,74
<i>Pseudomonas sp.3</i>	-	0,86	0,82	0,69
<i>Pseudomonas sp.4</i>	0,95	0,83	0,85	0,71
<i>Pseudomonas sp.5</i>	0,97	0,97	-	0,73
<i>Pseudomonas sp.6</i>	0,99	0,94	0,84	0,82
<i>Acinetobacter sp.1</i>	0,99	0,99	0,83	0,82
<i>Acinetobacter sp.2</i>	0,99	0,85	0,86	0,78
<i>Arthrobacter sp.1</i>	0,99	0,99	0,93	0,91
<i>Arthrobacter sp.2</i>	0,96	0,91	0,85	0,81
<i>Micrococcus sp.1</i>	0,94	0,95	0,87	0,83
<i>Micrococcus sp.2</i>	0,99	0,96	0,94	0,90
<i>Rhodococcus sp.1</i>	0,99	-	0,99	1,00
<i>Flavobacterium sp.1</i>	0,99	0,97	0,97	0,83
Бензол				
<i>Pseudomonas sp.1</i>	0,99	0,97	0,87	0,73
<i>Pseudomonas sp.2</i>	0,99	-	0,85	0,74
<i>Pseudomonas sp.3</i>	0,99	0,86	0,82	0,69
<i>Pseudomonas sp.4</i>	0,99	0,83	0,85	0,71
<i>Pseudomonas sp.5</i>	-	0,86	-	0,72
<i>Pseudomonas sp.6</i>	0,99	0,94	0,84	0,74
<i>Acinetobacter sp.1</i>	0,99	0,99	0,83	0,74
<i>Acinetobacter sp.2</i>	0,99	0,88	0,81	0,78
<i>Arthrobacter sp.1</i>	0,99	0,99	0,92	0,91
<i>Arthrobacter sp.2</i>	0,96	0,89	0,85	0,81
<i>Micrococcus sp.1</i>	0,94	0,93	0,87	0,83
<i>Micrococcus sp.2</i>	-	0,96	0,95	0,92
<i>Rhodococcus sp.1</i>	0,99	0,94	0,99	0,87
<i>Flavobacterium sp.1</i>	0,99	0,96	0,93	0,69

Таблица 17 – Микробное отделение нефти от речного песка [9]

Штамм	Время отслаивания, ч	
	4 ⁰ С	30 ⁰ С
<i>Pseudomonas sp.1</i>	28	21
<i>Pseudomonas sp.2</i>	60	60
<i>Pseudomonas sp.3</i>	18	14
<i>Pseudomonas sp.4</i>	-	60
<i>Pseudomonas sp.5</i>	28	28
<i>Pseudomonas sp.6</i>	60	28
<i>Acinetobacter sp.1</i>	3	3
<i>Acinetobacter sp.2</i>	3	5
<i>Arthrobacter sp.1</i>	7	2
<i>Arthrobacter sp.2</i>	10	3
<i>Micrococcus sp.1</i>	-	-
<i>Micrococcus sp.2</i>	-	60
<i>Rhodococcus sp.1</i>	28	28
<i>Flavobacterium sp.1</i>	-	60

Таблица 18 – Микробное отделение нефти от тефлонового волокна [9]

Штамм	Время отслаивания, ч	
	4 ⁰ С	30 ⁰ С
<i>Pseudomonas sp.1</i>	48	22
<i>Pseudomonas sp.2</i>	32	32
<i>Pseudomonas sp.3</i>	16	14
<i>Pseudomonas sp.4</i>	-	50
<i>Pseudomonas sp.5</i>	29	32
<i>Pseudomonas sp.6</i>	60	21
<i>Acinetobacter sp.1</i>	-	-
<i>Acinetobacter sp.2</i>	-	5
<i>Arthrobacter sp.1</i>	17	1
<i>Arthrobacter sp.2</i>	124	1
<i>Micrococcus sp.1</i>	-	-
<i>Micrococcus sp.2</i>	17	60
<i>Rhodococcus sp.1</i>	19	27
<i>Flavobacterium sp.1</i>	-	65

Однако использование ассоциации штаммов является более эффективным методом биodeградации нефти и нефтепродуктов. Использование ассоциации бактерий значительно сокращает время деструкции в сравнении с индивидуальными штаммами. В работе Ветрова А.А. и соавторов [5] проведено исследование штаммы по способности к деструкции нефти и нефтепродуктов на различной среде при

разных условиях. Степень деструкции нефти определяли методом гравиметрии по формуле:

$$D, \% = \frac{P_k - P_i}{P_k} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где P_k, P_i – данные без микроорганизмов и экспериментальные соответственно.

Наилучший результат по деструкции дизельного топлива при 24° С показали штаммы вида *Rhodococcus*, а при температуре 4° С штаммы вида *Pseudomonas*. На основе исследований по деградации были отобраны шесть штаммов исходя из их характеристик по рН среды и температура деградации, рабочей концентрации нефти и дизельного топлива, являются ли они продуцентами биосурфактантов и есть ли у них плазмидная ДНК. В состав ассоциации вошли штаммы видов *Rhodococcus*, *Acinetobacter*, *Pseudomonas* [5].

1.5 Патентный обзор в области биологической очистки

В ходе патентного обзора технологий очистки почвы от нефтепродуктов с использованием биоремедиации найдено несколько изобретений, имеющих следующие технологические решения:

- биопрепараты, содержащие штаммы нефтедеструктурирующих бактерий;
- биоразлагаемый нетканый материал, выступающий в качестве сорбента и использование нетканого материала из переработанного полиэтилентерефталата;
- комбинирование окисления химическими реагентами и биоремедиации.

1.5.1 EA038309B1

Авторы изобретения представляют разработку биопрепарата «KazBioRem», который содержит высокий титр (8,0-9,0 lgКОЕ/см³) жизнеспособных клеток с длительным сроком хранения. Препарат предназначен для очистки воды и почвы от нефти и нефтепродуктов. Препарат создан на основе штаммов-нефтедеструкторов *Rhodococcus erythreus* AT7 и *Dietzia maris* 22К без необходимости культивирования на промышленных ферментерах [22].

Культуры нефтеокисляющих бактерий выращивают на органическом носителе методом твердофазной ферментации. В качестве носителя используют отруби. Данный способ культивирования использует недорогое и доступное сырье, а также предотвращает ингибирование клеток продуктами метаболизма.

Штамм *Rhodococcus erythreus* AT7 хорошо утилизирует фруктозу, сорбит, манит, инозит, глюкозу, сахарозу, мальтозу, сукцинат, цитрат, бензоат, активно разлагает тирозин.

Штамм *Dietzia maris* 22К использует в качестве углерода глюкозу, сахарозу, арабинозу, ксилозу, восстанавливает нитраты до нитритов, характеризуется высокой способностью к утилизации нефти и нефтепродуктов.

При модельных исследованиях препарата степень деструкции в почве составляла 88,2 % и 97,4 % для двух образцов почвы с загрязнениями 5,3 % и 2,4 % соответственно.

Способ получения биологического препарата для очистки почвы от нефти и нефтепродуктов, заключается в том, что методом глубинного культивирования получают стартерные культуры микроорганизмов-деструкторов и объединяют их с получением культуральной жидкости с титром клеток 8,0-9,0 lgКОЕ/см³, которую затем добавляют к питательной среде, основанной на пшеничных отрубях, с добавлением питательных

элементов, тщательно перемешивают до получения однородной массы, формируют из нее биопрепарат в таблетированной форме и проводят поверхностное твердофазное культивирование в течение 2-3 суток при температуре 28-30°C, причем в качестве микроорганизмов-нефтедеструкторов используют штаммы *Rhodococcus erythreus* AT7 и *Dietzia maris* 22К [22].

1.5.2 RU2242300С2

Способ рекультивации загрязненной почвы, описанный в изобретении, состоит в механическом удалении избытка нефтепродуктов с поверхности почвы, снижении токсичности почвы путем обработки жидким биологическим препаратом, содержащим ассоциацию аборигенных нефтеокисляющих микроорганизмов, затем производят рыхление почвы с внесением минеральных удобрений и производят засевание участка сидеральными культурами [23].

В качестве жидкого биологического препарата применяются аборигенные нефтеокисляющие микроорганизмы с титром $2 \cdot 10^9$ микробн.кл/мл, что обеспечивает активную деструкцию углеводов. Жидкая форма препарата приоритетна, так как является наиболее оптимальной средой для жизнедеятельности микроорганизмов.

После агротехнической подготовки почвы производят посев сидеральных культур в виде многолетних трав, кроме того, посев бобовой культуры обеспечивает захват атмосферного азота, необходимого для внесенных микроорганизмов и для растений. При достижении этапа кущения травы измельчаются и запахиваются в почву, что обеспечивает почву микро- и макроэлементами.

Данный способ прошел практическую апробацию с положительными результатами.

1.5.3 RU2337069C1

Изобретение представляет собой препарат для очистки почвы и воды от нефти и нефтепродуктов. В состав препарата входит наполнитель и нефтеразрушающие микроорганизмы в виде ассоциации из четырех штаммов с содержанием в равных объемах не менее $2 \cdot 10^{12}$ микробных тел/мл: *Saccharomyces sp.* ККМ ГНЦ ВБ «Вектор» №У-1036, *Bacillus sp.* ККМ ГНЦ ВБ «Вектор» №В-1040, *Bacillus sp.* ККМ ГНЦ ВБ «Вектор» №В-1039, *Enterobacter sp.* ККМ ГНЦ ВБ «Вектор» №В-1038. В качестве носителя используется смесь равных количеств сахарозы, желатина и агарозы. При этом в соотношении наполнитель: микроорганизмы ассоциация микроорганизмов составляет порядка 40 – 60 % [25].

Представленная ассоциация микроорганизмов представляет собой подобранную ассоциацию штаммов, обладающих коммуникабельным эффектом, при котором продукты жизнедеятельности одного штамма не влияют на остальные штаммы. Все штаммы культивируются по-отдельности и смешиваются после лиофильной сушки. Каждый из штаммов обладает нефтеструктурирующими свойствами, но в ассоциации эффект усиливается. Готовый препарат расконсервируют путем растворения в дехлорированной воде.

При использовании препарата применялся следующий способ рекультивации: первоначально производили внесение водного раствора микроорганизмов и азотных удобрений (карбамид 100 кг/га) методом дождевания далее через 10-15 суток процедуру повторяли и заключительным этапом на необводненных участках производили рыхление и засевание многолетними травами и овсом.

Данный препарат применим при температурах более 4° С и при рН почвы от 3,5. По результатам авторов видно, что наибольший эффект препарат показывает для углеводов C_{24} - C_{35} , а также наблюдалось снижение содержания нефти в 4,5 раза в 10 см слое почвы за 2,5 месяца.

1.5.4 RU2565549C2

Представленное изобретение состоит в том, чтобы использовать для очистки нефтезагрязненных почв в условиях Крайнего Севера с помощью биопрепарата, состоящего из твердого субстрат-носителя, консорциума углеводородокисляющих микроорганизмов и минерального питательного субстрата для бактерий. Для препарата используются несколько штаммов в равных количествах в концентрации $1 \cdot 10^9$ кл/см³: *Bacillus vallismoris* ВКПМ В-11017, *Exiguobacterium mexicanum* ВКПМ В-11011, *Serratia plymuthica* ВКМ В-2819D, *Rhodococcus sp.* ВКМ Ас-2626D. Авторы описывают высокую степень очистки почв и грунтов от нефти и нефтепродуктов (87-88 %) за 60 суток без передвижения почвенного слоя [28].

В качестве твердого субстрата применяется измельченный минерал клиноптилолит-гейландитового ряда (цеолитизированный туф).

Благодаря своему кристаллохимическому строению цеолиты биологически активны. Закрепление микроорганизмов внутри кристаллов цеолита позволяет им благополучно переносить воздействие прямых солнечных лучей и резких перепадов температур окружающей среды, а сорбционные и ионообменные свойства минерала обеспечивают микроорганизмы дополнительными источниками питания (углеводородами нефти и элементами минерального питания, сорбируемыми из почвы), необходимыми для метаболизма микробных клеток. Это обеспечивает высокоэффективность и пролонгированность реакций деструкции нефтепродуктов. Кроме того, сам цеолит выступает источником макро- и микроэлементов, необходимых для активации и питания нефтеокисляющих микроорганизмов почвы.

Являясь катализатором реакций деструкции нефтяных углеводородов, цеолит при внесении его в нефтезагрязненные почвы способствует и формированию в загрязненном грунте центров активной деструкции нефтяных углеводородов благодаря сорбции на его поверхности

нефтеусваивающих культур микроорганизмов. При этом дополнительными характеристиками цеолита является: экологическая безопасность, широкая сырьевая база и сравнительно невысокая стоимость.

1.5.5 RU2615464C1

Патент содержит изобретение препарата, который может использоваться для очистки почвы и воды от нефти и нефтепродуктов. Препарат представляет собой иммобилизованную на вспученном вермикулите биомассу углеводородоксилирующих бактерий *Bacillus subtilis* СНБС-1 в концентрации $1 \cdot 10^9$ клеток/см³ при соотношении 1:1. Представленный состав работоспособен в широком диапазоне температур от +5 до +40°C при рН 5,5-9,0. Штамм синтезирует поверхностно-активные вещества, способные деструктировать нефть и использовать в качестве источника энергии углеводороды нефти и нефтепродуктов [26].

Твердый носитель – вермикулит широко используется в строительстве и сельском хозяйстве. Кроме того, вермикулитовые руды добывают во многих регионах России, что делает данный материал доступным.

Для очистки почв представленный препарат вносится без предварительной подготовки с помощью специальной техники или вручную. Через 30-45 суток производится отбор проб на содержание остаточного количества нефти и нефтепродуктов и при необходимости обработка препаратом повторяется.

Авторы приводят результаты испытания препарата, в которых при температуре +30°C деструкция нефти и солянки составила 70,6 и 71,4 % соответственно.

1.5.6 RU2616398C1

Патент содержит информацию о препарате, который направлен на использование для восстановления почв при загрязнении их нефтью и нефтепродуктами. Технический результат заключается в проведении биологического этапа рекультивации почвы за счет разового внесения

биоремедианта, обеспечивающего снижение уровня нефтезагрязненной почвы за 7 месяцев весенне-летне-осеннего периода при температуре 2...28°C с 68260 мг/кг до 829 мг/кг и за 12 месяцев при температуре от минус 25°C до плюс 28°C с 72240 мг/кг до 845 мг/кг. Основу предлагаемого препарата составляют сорбенты: гидрофобизированный торф и глауконит, которые также выполняют функцию структураторов почвы, одновременно в эту композицию входят семена многолетних трав (особенно бобовых и их смесей со злаками), в корневых остатках которых содержится значительное количество белков, углеводов и других соединений, обеспечивающих жизнедеятельность почвенных микроорганизмов, в том числе нефтедеструкторов. Препарат содержит в составе в масс. %: гидрофобизированный торфяной сорбент 60 %, глауконит 38 %, семена фиторемедиантов 2 % [26].

Предлагаемая ассоциация культур нефтедеструкторов состоит из культур штаммов *Rhodococcus erythropolis* AC-1226, *Pseudomonas fluorescens* B-6735, *Pseudonocardia autotrophica* AC-917 в соотношении 1:1:1 по объему. Результаты оценки их углеводородоокисляющей активности показали, что наибольшей активностью в отношении легких углеводородов (бензин, керосин, газовый конденсат) обладал штамм *Pseudomonas fluorescens* B-6735, нефти - *Rhodococcus erythropolis* AC-1226, мазута - *Pseudonocardia autotrophica* AC-917.

1.5.7 RU2714079C1

Авторы патента представили нетканое полимерное волокнистое полотно, выполненное из одного или нескольких слоев биополимера: полигидроксипутирата, полилактида или их смеси, полученных методом электростатического формования на подложке. Предложенный материал обладает высокой эффективностью - нефтепоглощение в пределах 14-48 г/г. Материал подвергается полному биоразложению в течение 2-6 месяцев [24].

Материал получают в виде полимерных волокон методом электростатического формования из раствора полимера в органическом растворителе. Характеристики получаемых волокон: диаметр 0,5-5 мкм, толщина слоя 10-300 мкм, объемная плотность полотна 0,12-0,22 г/см³. Для увеличения прочности изделия используются сетки с ячейками 1-10 мм, изготовленные из полимера, металла или композитного материала. Также моноволокна биополимера содержат упрочняющие наноразмерные частицы вещества, выбранного из группы: кремний, диоксид кремния, карбид кремния, диоксид титана, в количестве 0,1-1,5 мас. % от массы биополимера. Для полотна может быть использована подложка, изготавливаемая из окрашенного полипропилена.

Преимуществом использования данного решения являются:

- Отсутствие необходимости утилизации материала, так как он является биоразлагаемым,
- Собранная нефть и нефтепродукты при помощи данного материала могут быть возвращены потребителю путем центрифугирования.

1.5.8 RU2461421C1

Патент содержит в себе изобретение нетканого полотна, используемого в качестве сорбента для нефти и нефтепродуктов. Сорбирующий материал представляет собой гофрированное нетканое полотно с объемной плотностью от 0,01 до 0,06 г/см³, толщиной от 0,5 до 5,0 см. Полотно выполнено из гидрофобных полиэтиленовых или полипропиленовых волокон и гидрофильных полиэфирных или полиамидных волокон и вискозных волокон. Гидрофильные волокна обработаны водной эмульсией латекса, содержащей бутадиенстирольный каучук, полиметилэтилгидридсилоксан и алкилсиликонат. Способ получения сорбирующего материала заключается в формировании полотна путем скрепления упомянутых гидрофобных и гидрофильных волокон водной эмульсией латекса с термообработкой при 100-140°C. Изобретение позволяет повысить гидрофобность материала и как

следствие повысить его нефтеемкость. Нефтеемкость материала согласно данным из патента составляет 42,50-53,90 % [27].

Недостатком данного изобретения является сложность утилизации волокон после их использования, но данный метод предусматривает многократное обращение путем отжима собранных продуктов.

1.5.9 US7056061B2

Патент представляет собой способ очистки биоремедиацией с последующей обработкой химическим окислителем. На стадии биоремедиации микроорганизмы инициируют растворение и биodeградацию органических соединений. Следующая стадия заключается в обработке полученных интермедиатов раствором хелата переходного металла и окислителем. Также в данном случае поддерживается нейтральный уровень рН посредством внесения буферной соли [21].

К загрязняющим веществам, которые могут быть удалены с помощью представленного метода, относят: токсичные химические вещества, канцерогены, органические соединения, полициклические соединения, ароматические соединения, алифатические соединения, олефиновые соединения, этиновые соединения, кислоты, основания, спирты, красители, масла и т.п.

В качестве микроорганизмов могут быть использованы любые, способные к деструктивированию загрязняющих веществ: бактерии, актиномицеты и грибки. Предпочтительно использовать для данного способа два и более видов микроорганизмов. Микроорганизмы, присутствующие в предпочтительном консорциуме, используемом в способах по настоящему изобретению, включают виды *Sphingomonas yanoikuyae*, виды *Sphingomonas* и виды *Pseudomonas*. В другом предпочтительном консорциуме микроорганизмы включают виды *Burkholderia*, виды *Ochrobactrum* и виды *Actinomyces*.

Другие полезные микроорганизмы в способах по настоящему изобретению, которые включают биоремедиацию, включают: *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 15522-28, 21472); виды *Pseudomonas* (NRRL 18064); *Alcaligenes faecalis* (ATCC 8750); *Alcaligenes eutrophus* (NRRL 15940); *Rhodotorula rubra* (ATCC 16639); *Rhodococcus glorulus* (NRRL 55255) и *Xanthomonas maltophilia* (ATCC 25556).

В примерах применения данного способа авторы указывают применение реактива Фентона: смеси 30 % пероксида водорода и гидрата сульфата железа (II).

1.5.10 US20100227381A1

Патент описывает способ очистки почвы, состоящий из нескольких этапов:

- внесение поверхностно-активных веществ и соразтворителей, с помощью которых осуществляется растворение и десорбция загрязняющих веществ,
- обработка окислителем до биоразлагаемого соединения,
- внесение микроорганизмов, осуществляющих биодеструктурирование веществ.

В качестве поверхностно-активных веществ могут использоваться смеси терпенов и жирных кислот, экстракты растений, в качестве соразтворителей в основном используются: спирты с более высокой молекулярной массой, такие как изопропиловый и трет-бутиловый спирт и спирты с ограниченной растворимостью в воде, такие как бутанол, пентанол, гексанол и гептанол. Для окисления предлагается использовать одно из двух основных веществ: персульфат или пероксид водорода. Перманганат калия возможен к применению, но имеет более сильное влияние на микроорганизмы. Также необходим присутствие активаторов - хелатов железа [18].

Некоторые загрязняющие вещества при частичном окислении могут быть более восприимчивы к разложению аэробными микроорганизмами, тогда как другие - при частичном окислении могут быть более подвержены разложению анаэробными микроорганизмами.

Например, негалогенированные ароматические углеводороды и частично окисленные негалогенированные ароматические углеводороды могут разлагаться аэробными микроорганизмами.

С другой стороны, галогенированные органические вещества и частично окисленные галогенированные органические соединения могут разлагаться анаэробными микроорганизмами.

Таким образом, подход к проведению очистки на месте может быть разработан на основе типа загрязнителя, присутствующего в почве. В патенте приводятся основные виды микроорганизмов способные к биоразложению.

Такие микроорганизмы, как *Burkholderia*, *Burkholderia xenovorans*, *Rhodococcus*, *Aromatoleum flavorum*, *Geobacter metallireducens*, *Dechloromonas atomica*, *Dehalococcoides*, *Dehalococcoides ethenogenes*, *Desulfitobacterium hafniense*, *Pseudomonas*, *Pseudomonas alcaligenes*, *Pseudomonas mendocina*, *Pseudomonas Resinovorans*, *Pseudomonas veronii*, *Pseudomonas putida*, *Pseudomonas stutzeri*, *Deinococcus radiodurans* способные к биологическому разложению углеводов, таких как ароматические углеводороды и галогенированные углеводороды.

1.6 Подбор технологии для ликвидации разливов нефтепродуктов на поверхность почвы

Разливы нефти и нефтепродуктов являются достаточно острой проблемой, поскольку проникновение веществ в почвенную и водную среды наносит весомый ущерб экосистеме.

Применение сорбента в виде нетканого полотна является доступным и оптимальным способом сбора основной массы разлива нефтепродукта с поверхности почвы. После сорбции основного количества нефтепродукта в почве остается некоторый процент остаточного загрязнения в зависимости от типа сорбента. В данном случае следующим этапом возможно использовать химическое окисление остаточного загрязнения почвы.

Для окисления в основном предлагается использовать одно из двух основных веществ: персульфат или пероксид водорода. В зависимости от степени загрязнения, состава углеводородов необходимо подбирать конкретную концентрацию окисляющего вещества для внесения безопасного количества без вреда экосистеме.

Окончательная очистка почвы может быть осуществлена с помощью микроорганизмов. Это могут быть местные штаммы и отдельно культивированные, так как наибольшую эффективность покажет подобранный состав для конкретного случая исходя из анализа загрязненной почвы. Поскольку культивирование микроорганизмов сопровождается дополнительными затратами имеет смысл рассмотреть применение готовых препаратов на основе аналогичных или совместимых микроорганизмов.

Биопрепараты представляют собой массу жизнеспособных клеток микроорганизмов-биодеструкторов и различаются используемыми для их получения штаммами, которые характеризуются различными физиологобиохимическими свойствами, такими как термотолерантность, осмофильность, оптимальные для роста значения pH, способность включать в метаболические процессы разные классы углеводородов и спектры n-алканов. Эти физиолого-биохимические свойства штаммов-биодеструкторов определяют эффективность применения биопрепаратов в разных почвенно-климатических зонах, для удаления определенных по химическому составу загрязнений. Как правило, все разработанные препараты предназначены для уничтожения загрязнения нефтью и нефтепродуктами не только почвы и

грунта, но и пресных водоемов, акватории морей, стоков промышленных предприятий и загрязненных внутренних поверхностей технологических резервуаров и танков. В таблице приведены данные по доступным препаратам, содержащих в составе хотя бы один из штаммов видов *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Raoultella*, *Enterobacter* и *Klebsiella*, которые были найдены при исследовании участков почвы, загрязненных нефтепродуктами [1].

Таблица 19 – Биопрепараты с штаммами-нефтедеструкторами

Препарат, цена за кг	Действующие начало	Условия работы	Нормы расхода	Срок очистки в оптимальных условиях
Путидойл, (разработка г. Тюмень), 2900р/кг	<i>Pseudomonas putida</i>	T °C +10 - +35, концентрация загрязнений в почве не более 10 % при глубине проникновения не более 15 см; в воде не выше 20 г/л, толщина пленки нефти до 10 мм	3-15 кг/га почвы, 3-5 г/м ³ грунта, 2-8 г/м ³ загрязн. емкости, 2-5 кг/га водной поверхности	1-2 мес, 2-3 нед. на спец. площадках, 5-10 дней в емкости
Деворойл, (разработка ИНМИ РАН, г. Москва) 3500-4500р/кг	<i>Rhodococcus</i> , <i>Alcaligenes</i> , <i>Jarowia lipolytica</i> и другие виды	t°C +5 - +40, pH 4,5-9,5 загрязнение до 20 кг/м ² поверхности почвы; окисляют n-алканы C9-C30, ароматические соединения - фенол, крезол, пирокатехин и др	5-10 кг/га почвы, 1 кг/га поверхности водоема	1-2 мес.
Эконадин, 5000-6000р/кг вместе с торфом	<i>Pseudomonas fluorescens</i> на сфагновом торфе (около 10 мг клеток на 1 г торфа)	t°C +5 - +32 влажность торфа не более 10%	30-50 кг/ 100 м ² почвы, 100-240 кг/м ³ нефти	3-4 мес. в почве, 2-4 нед. с поверхности воды
Микрозим 3500 р/кг (ИБФМ РАН, ООО «РСЭ-Трейддинг»)	Консорциум: По 2 штамма вида <i>Pseudomonas</i> и вида <i>Rhodococcus</i>	t°C +2 - +32 pH 5,0-9,0	10-15 кг/га почвы с уровнем загрязнения 1-10 %	7-200 сут от 30 % до 98 %

Продолжение таблицы 19

Экойл, 3500-6000р/кг (с торфом), Экойл-М, Фежел-Био, (разработка ГНЦ прикладной микробиологии, п. Оболенск Моск. обл.)	Pseudomonas sp. на модифицированном торфе, Acinetobacter sp, Mycobacterium flavescens. ассоциации микроорганизмов в жидком или лиофилизированном виде	t°С +5 - +32 влажность торфа не более 10%	30-50 кг/ 100 м ² почвы, 100 кг/м ³ нефти	3-4 мес. в почве, 1-2 мес. с поверхности воды
НАФТОКС (ВНИГРИ совместно с сотрудниками Всероссийского научно-исследовательского института сельскохозяйственной микробиологии)	Mycobacterium, Pseudomonas, Rhodococcus	t°С +15 - +25 влажность торфа 35-60%, рН 6,0-6,5, глубина 20-25 см	50 кг/Га, 10,0 кг/м ³ 200 кг/Га, 25,0 кг/м ³ 300 кг/Га, 50,0 кг/м ³	4-6 мес, рыхление почвы 3-4 раза за сезон

Исходя из характеристик препаратов для нашей цели работы выбрали препарат «Микрозим», так как в своем составе содержит штаммы сходные к местным обнаруженным по литературным источникам штаммам, что снижает вероятность нарушения экосистемы местности.

Однако предварительно необходимо по возможности провести качественный анализ пробы почвы для подтверждения средства с препаратом. Кроме того, препарат обладает широким диапазоном температур и достаточно высокой степенью деструкции за срок до 200 суток.

Выводы по разделу: в первой части работы рассмотрены литературные данные по составу нефтепродуктов, которые являются загрязняющими компонентами поверхности почв и воды; рассмотрены способы очистки почв от нефти и нефтепродуктов.

В ходе анализа данных сделаны выводы об экономической выгоде использования физических сорбентов и биодegradации загрязнений.

Далее представлен обзор патентов, содержащих изобретения составов для биодegradации нефти и нефтепродуктов с целью очистки поверхности

почвы, а также изобретение сорбента в виде нетканого волокнистого полотна и комплекса химического метода и биоремедиации загрязненной почвы.

Далее приведен обзор по использованию сорбентов для сбора нефти и нефтепродуктов с поверхности почвы, в результате которого определены характеристики, которыми должен обладать сорбент.

Рассмотрен химический метод деградации углеводородов путем окисления с помощью реактива Фентона, что является методом улучшения биодоступности ароматических углеводородов для дальнейшей биodeградации.

Проведен обзор штаммов для деструкции углеводородов, выделенные из почвы вокруг существующего разлива, которые показали высокие показатели по деструкции углеводородов.

Также рассмотрены механизмы и примеры микроорганизмов, способных к деструкции групп углеводородов.

В результате литературного обзора выделили три основных метода очистки почв от нефтепродуктов: сбор основной массы сорбентом, окисление углеводородов реагентом Фентона и окончательная биодеструкция с помощью микроорганизмов.

Методы являются доступными и эффективными, что предрасполагает к их комбинации. Кроме того, использование регенерируемого сорбента позволяет вернуть и переработать сорбированные нефтепродукты. Окончательная очистка почвы может быть осуществлена с помощью микроорганизмов. Это могут быть местные штаммы и отдельно культивированные, так как наибольшую эффективность покажет подобранный состав для конкретного случая исходя из анализа загрязненной почвы.

2 Расчетная часть

В качестве предлагаемого подхода к очистке почв, загрязненных нефтепродуктами, определяем три этапа в соответствии с выводами по литературному обзору:

- сорбция нефтепродуктов с использованием сорбентов из нетканого волокнистого полотна;
- окисление оставшегося количества нефтепродуктов с помощью химических реагентов;
- биодеструкция углеводородов, оставшихся в почве после окисления.

Для расчета материального баланса примем исходные данные, представленные в таблице 20.

Таблица 20 – Исходные данные для расчета

Параметр	Значение
Объем разлитого нефтепродукта, м ³	
Бензин АИ-95	15,0
Моторное масло	15,0
Состав, % масс	
Алканы	25
Алкены	16,5
Циклоалканы	35
Ароматические углеводороды	23,5

Исходя из приведенных данных далее рассчитаны показатели для сорбента.

2.1. Расчет сорбента

Поскольку в результате обзора литературных источников был выбран сорбент в виде нетканого полотна, то нужно найти площадь поверхности загрязненной почвы нефтепродуктами. «Нормативными требованиями

(Постановление Правительства РФ № 240 от 15.04.2002 г.) установлено предельное время для локализации разлива нефти и нефтепродуктов на почве, которое составляет 6 часов. Время, в течение которого могут проводиться работы по ликвидации разлива нормативными документами, не регламентируется. Для рассматриваемого сценария аварии время ликвидации будем считать равным 24 часам» [17].

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.

Для определения количества нефтепродуктов, проникших в почву, принимаем пористость почвы равной 0,55, так как большая часть почв в Самарской области являются дерново-подзолистыми. При средней температуре 20° С влажность почвы составляет 17 %.

Нефтеемкость почвы рассчитывается как разность пористости почвы и влажности почвы:

$$\theta = P - W \quad (3)$$
$$\theta = 0,55 - 0,17 = 0,38 \text{ кг/м}^3$$

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

Остаточная нефтеемкость составит:

$$\theta_{\text{ост}} = \frac{R}{1000 \cdot P} \quad (4)$$
$$\theta_{\text{ост,бензин}} = \frac{12,5}{1000 \cdot 0,40} = 0,02 \text{ кг/м}^3$$
$$\theta_{\text{ост,масло}} = \frac{25}{1000 \cdot 0,40} = 0,06 \text{ кг/м}^3$$

Рассчитываем интенсивность впитывания нефтепродуктов в почву:

$$q_0 = K_0 \cdot \frac{\eta_B}{\eta_H} \cdot ((\theta - \overline{\theta_{\text{ост}}}) / (P - \overline{\theta_{\text{ост}}}))^2, \quad (5)$$

где K_0 – коэффициент фильтрации почвы, м/сут;

η_B – вязкость воды, Па·с;

η_H – вязкость нефтепродукта, Па·с.

Вязкость смеси при соотношении 1:1:

$$\begin{aligned} \lg \eta_{\text{см}} &= 0,5 \cdot \lg(0,00065) + 0,5 \cdot \lg(0,01284) = -2,54 \\ \eta_{\text{см}} &= 0,0003 \text{ Па} \cdot \text{с} \end{aligned}$$

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:

$$L = \frac{V}{\theta}, \quad (6)$$

где V – объем нефтепродукта, сорбированного почвой, м³.

Соответственно, объем, сорбированный почвой, будет равен:

$$\begin{aligned} V &= L \cdot \theta \\ V &= 10,2 \cdot 0,38 = 3,875 \text{ м}^3 \end{aligned} \quad (7)$$

Объем нефтепродукта, оставшегося на поверхности равен 26,125 м³.

«Площадь образовавшегося пятна будет зависеть от множества факторов, в том числе: рельефа поверхности, типа почвы, содержания в ней воды, температуры и др.» [17].

Рассчитаем примерный диаметр разлива нефтепродукта за 24 часа при скорости растекания 0,014 м/с с учетом сорбции по формуле:

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

По формуле диаметра находим площадь:

$$d = \sqrt{\frac{4S}{\pi}} \quad (8)$$

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

Площадь разлива равна:

$$S = \frac{V}{l} \quad (9)$$

Средняя высота слоя разлива на поверхности почвы равна:

$$l = \frac{V}{S} \quad (10)$$

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

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.

В ходе диссертационного исследования Фонарева К.А. исследовала полиэтилентерефталатные волокна для сорбции нефтепродуктов. Проведено экспериментальное исследование процесса сорбции для нескольких образцов с разным средним диаметром элементарных волокон. Результат эксперимента представлен на рисунке 8 в виде зависимости коэффициента сорбции от среднего диаметра волокон [36].



Рисунок 8 – График зависимости коэффициента сорбции от среднего диаметра волокон

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 ($d_{\text{в}}=80\dots100$ мкм) и волокно красного цвета ($d_{\text{в}}=40\dots60$ 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 $d_{\text{в}}=40\dots60$ мкм. Преимущественно использование волокна красного цвета.

Экспериментально определено, что такое волокно при 20⁰ С 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:

$$m = V \cdot \rho \quad (11)$$

$$S = a \cdot b \quad (12)$$

$$V = a \cdot b \cdot h \quad (13)$$

Толщина полотна h может быть рассчитана по выведенной формуле:

$$h = \frac{V_{\text{н}} \cdot \rho_{\text{н}}}{13 \cdot \rho_{\text{в}} \cdot S_{\text{в}}}, \quad (14)$$

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

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

ρ_B – плотность сорбента, кг/м³;

S_B – площадь поверхности сорбента, м².

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

Плотность нефтепродуктов равна:

$$\rho_{см} = \frac{m_6 + m_M}{V_6 + V_M} \quad (15)$$
$$\rho_{см} = 803,5 \text{ кг/м}^3$$

Высота полотна равна:

$$h = \frac{26,125 \cdot 803,5}{8 \cdot 16,8 \cdot 3724} = 0,042 \text{ м} = 4,2 \text{ см}$$

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» [15, 36].

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

2.2. Расчет химической очистки почвы

Для окисления нефтепродуктов в почве используем реактив Фентона. Из литературных источников находим селективность и степень конверсии для данного реактива по отношению к углеводородам. С помощью окисления происходит удаления большей части полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), ароматических углеводородов, другие группы затрагиваются в меньшей степени.

Исходя из исследований Ferrarese наилучшим методом окисления ПАУ является применение 5 М раствора пероксида водорода с соотношением пероксида к хлориду железа (II) (50:1) при естественном pH почвы и конверсия в данном случае для ПАУ равна 98 %. Для разложения фенольных веществ конверсия составляет 90 %. Окисление других групп составляет порядка 14 % [41].

Учитывая литературные данные находим необходимое количество раствора пероксида водорода и хлорида железа (II). Концентрация пероксида в растворе 5 М.

Масса сорбированного нефтепродукта равна:

$$m = V \cdot \rho = 3,875 \cdot 803,5 = 3113,563 \text{ кг}$$

Объем загрязненной почвы равен около:

$$V_{\text{п}} = L \cdot S = 10,2 \cdot 3385 = 34523 \text{ м}^3$$

По соотношению на 1 м³ почвы приходится 90 г смеси нефтепродукта.

Количество нефтепродукта в почве:

$$n_{\text{п}} = \frac{3,875}{22,4} = 0,17 \text{ кмоль} = 170 \text{ моль или } 0,005 \text{ моль/м}^3$$

При установленной молярной концентрации 5 М рассчитаем необходимое количество раствора исходя из мольного соотношения 10:1. На 1 м³ потребуется 100 мл раствора, но для прохождения в глубину требуется увеличить объем до 5 л и уменьшить концентрацию до 1 М.

Находим молярную концентрацию реактива 30 % раствора пероксида водорода:

$$C = \frac{w}{M} \cdot 10 \quad (16)$$
$$C = \frac{30}{34,01} \cdot 10 = 8,8 \text{ М}$$

Для получения 1 М раствора необходимо к 1 л 8,8 М раствора добавить 3800 мл воды. Для получения необходимого объема получаем, что необходимо взять 172615 л 1 М раствора пероксида водорода. По соотношению к пероксиду водорода, 25 % раствора хлорида железа (II) необходимо взять 6900 л. Для этого потребуется 1726 кг хлорида железа (II).

Исходя из конверсии рассчитываем прореагировавшее количество компонентов нефтепродукта:

$$G_{\text{алкан}} = 3113,563 \cdot 0,25 \cdot 0,14 = 108,975 \text{ кг}$$
$$G_{\text{алкен}} = 3113,563 \cdot 0,165 \cdot 0,14 = 71,923 \text{ кг}$$
$$G_{\text{циклоалкан}} = 3113,563 \cdot 0,35 \cdot 0,14 = 152,565 \text{ кг}$$
$$G_{\text{АУ}} = 3113,563 \cdot 0,235 \cdot 0,98 = 717,054 \text{ кг}$$

Данные по входным массам загрязнения и окисленным представлены в таблице 21.

Таблица 21 – Данные по массе загрязняющих веществ

Приход		Расход	
Компонент	Расход, кг	Компонент	Расход, кг
Алканы	778,391	Алканы	108,975
Алкены	513,738	Алкены	71,923
Циклоалканы	1089,747	Циклоалканы	152,565
Ароматические углеводороды	731,687	Ароматические углеводороды	717,054
		Непрореагировавшие углеводороды	2063,047
Сумма	3113,563		3113,563

В соответствии с данными далее рассчитаем количество биопрепарата.

2.3. Расчет биоремедиации

После двух этапов очистки теоретически состав нефтепродукта в почве имеет вид, приведенный в таблице 22.

Таблица 22 – Исходные данные для биоремедиации

Параметр	Масса, кг
Алканы	669,416
Алкены	441,815
Циклоалканы	937,183
Ароматические углеводороды	14,634
Сумма	2063,047

В первой части работы выбран биопрепарат «Микрозим», содержащий консорциум: по 2 штамма вида *Pseudomonas* и вида *Rhodococcus*. Препарат применяется из расчета 10-15 кг/га почвы с уровнем загрязнения 1-10 % на протяжении 7-200 суток со степенью деструкции от 30 % до 98 %. Препарат содержит консорцию штаммов живых углеводородокисляющих микроорганизмов в виде концентрата сухих спор с концентрацией, равной 4×10^{12} КОЕ/гр., набор натуральных микробных ферментов, минеральные соли азота, калия, фосфора, экологически чистый питающий носитель из пищевой кукурузной муки, органоминеральную подкормку.

С учетом данных в статье по данному препарату [29] обработка препаратом должна проводиться не менее 100 суток с тремя обработками в течение этого срока, но при малых концентрациях загрязняющего вещества, обработка может быть сокращена как по сроку так и по количеству.

Расход препарата составляет 0,2 кг на 1 м³ загрязненной почвы. С учетом площади загрязнения 3385 м² и неравномерного проникновения около 10 м с объемом 2,568 м³ будем считать:

$$V = S \cdot h \quad (17)$$

$$V = 3385 \cdot 10 = 33850 \text{ м}^3$$

Для полученного объема потребуется:

$$m = 0,2 \cdot 33850 = 6770 \text{ кг}$$

В случае применения микроорганизмов для очистки почвы от загрязнения нефтепродуктами удобно использовать инструмент математического моделирования изменения концентрации нефтепродуктов в почве. Для описания процесса изменения количества субстрата под действием микроорганизмов применяется модель Моно [4, 6, 39]:

$$\frac{dC(t)}{dt} = -\frac{\alpha\mu C(t)}{C(t) + K}M(t) \quad (18)$$

$$\frac{dM(t)}{dt} = \frac{\mu C(t)}{C(t) + K}M(t) - \lambda M(t) \quad (19)$$

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 микроорганизмов равна половине от максимальной; α^{-1} -коэффициент, показывающий какая часть поглощенного субстрата идет на приращение биомассы;

λ – скорость отмирания микроорганизмов; t – время, мес.

Для нефтеструктуров в качестве субстрата выступают нефтепродукты и нефть. Часть нефтепродуктов может разложиться под действием физико-химических факторов и этот процесс учитывает линейная модель разложения [39]:

$$\frac{dC_1(t)}{dt} = -\sigma C_1(t) \quad (20)$$

где $C_1(t)$ – часть нефтепродуктов, разлагаемая под действием физико-химических факторов;

σ – коэффициент, зависящий от характера загрязнения и свойств почвы.

С учетом действия физико-химических факторов, модель изменения концентрации нефтепродуктов при внесении в почву нефтеразлагающих микроорганизмов имеет вид системы дифференциальных уравнений [6, 39]:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC(t)}{dt} = \frac{dC_1(t)}{dt} + \frac{dC_2(t)}{dt} \\ \frac{dC_1(t)}{dt} = -\sigma C_1(t) \\ \frac{dC_2(t)}{dt} = -\frac{\alpha\mu C_2(t)}{C_2(t) + K} M(t) \\ \frac{dM(t)}{dt} = \frac{\mu C(t)}{C_2(t) + K} M(t) - \lambda M(t) \end{array} \right. \quad (21)$$

Начальные условия для системы уравнений:

$$M(0) = M_0; C(0) = C_0; C_1(0) = (1 - \sigma)C_0; C_2(0) = \sigma C_0$$

При внесении исходных данных в программу «MathCad» получаем математическую модель с прогнозированием времени биологической очистки почвы. Ход расчета представлен на рисунке 9, 10 и 11.

The image shows a MathCad worksheet with the following content:

```

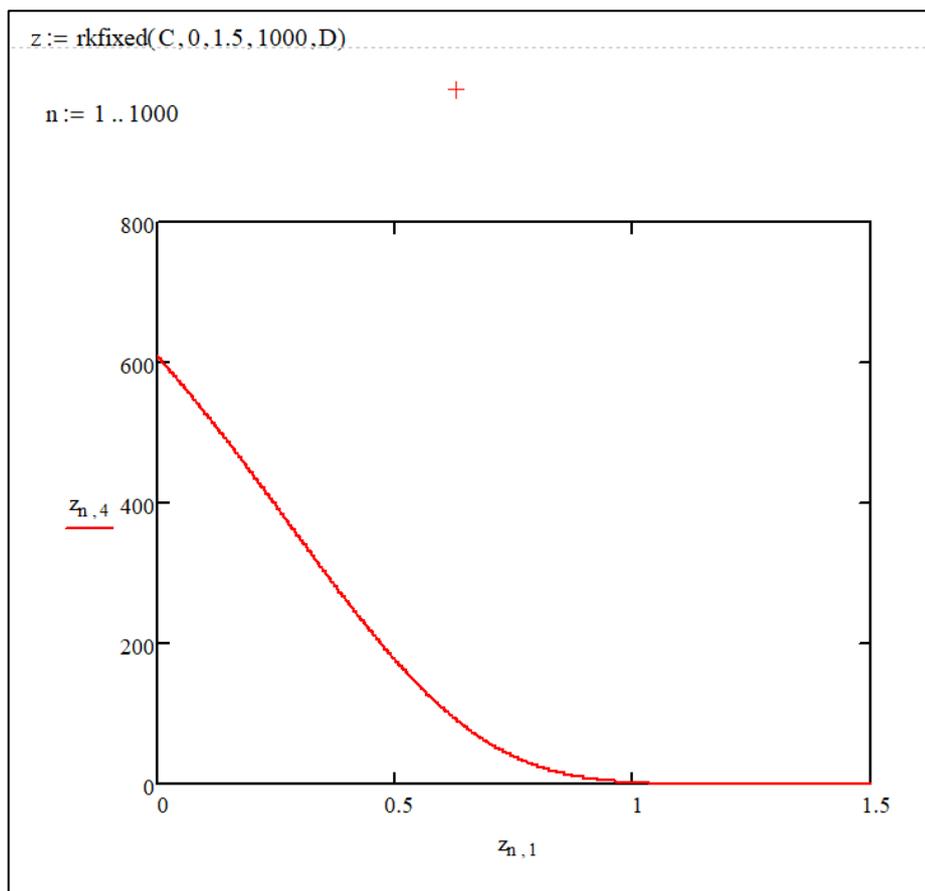
ORIGIN := 1

t := 0
K := 5 · 109
μ := 0.005
α := 0.31
λ := 2.5
σ := 1
C0 := 610
C1 := (1 - σ) · C0
C2 := σ · C0

C := (C1
      C2
      C0
      M)

D(t, C) := (
  -σ · C1
  -α · μ · C2 · C4 / (C2 + K)
  -σ · C1 + -α · μ · C2 · C4 / (C2 + K)
  μ · C2 · C4 / (C2 + K) + λ · C4
)
  
```

Рисунок 9 – Исходные данные математической модели



$z_{n,4}$ – Концентрация нефтепродукта в почве, г/м^3 ; $z_{n,1}$ – время, мес.

Рисунок 10 – График изменения концентрации нефтепродукта во времени

	1	2	3	4	5
1	0	0	610	610	$4 \cdot 10^{12}$
2	$1.5 \cdot 10^{-3}$	0	608.864	608.864	$4.015 \cdot 10^{12}$
3	$3 \cdot 10^{-3}$	0	607.727	607.727	$4.03 \cdot 10^{12}$
4	$4.5 \cdot 10^{-3}$	0	606.587	606.587	$4.045 \cdot 10^{12}$
5	$6 \cdot 10^{-3}$	0	605.444	605.444	$4.06 \cdot 10^{12}$
6	$7.5 \cdot 10^{-3}$	0	604.3	604.3	$4.076 \cdot 10^{12}$
7	$9 \cdot 10^{-3}$	0	603.154	603.154	$4.091 \cdot 10^{12}$
8	0.011	0	602.005	602.005	$4.106 \cdot 10^{12}$
9	0.012	0	600.855	600.855	$4.122 \cdot 10^{12}$
10	0.014	0	599.702	599.702	$4.137 \cdot 10^{12}$
11	0.015	0	598.547	598.547	$4.153 \cdot 10^{12}$
12	0.017	0	597.391	597.391	$4.168 \cdot 10^{12}$
13	0.018	0	596.232	596.232	$4.184 \cdot 10^{12}$
14	0.02	0	595.07	595.07	$4.2 \cdot 10^{12}$
15	0.021	0	593.907	593.907	$4.216 \cdot 10^{12}$
16	0.023	0	592.742	592.742	...

$z =$

Рисунок 11 – Таблица результатов расчетов

По приведенным данным видно, что данная степень загрязнения почвы может быть ликвидирована в течение 1,5 месяцев.

2.4. Технология очистки загрязненной почвы

Общий подход к очистке загрязненной почвы сведен в блок схему, представленную на рисунке 12.

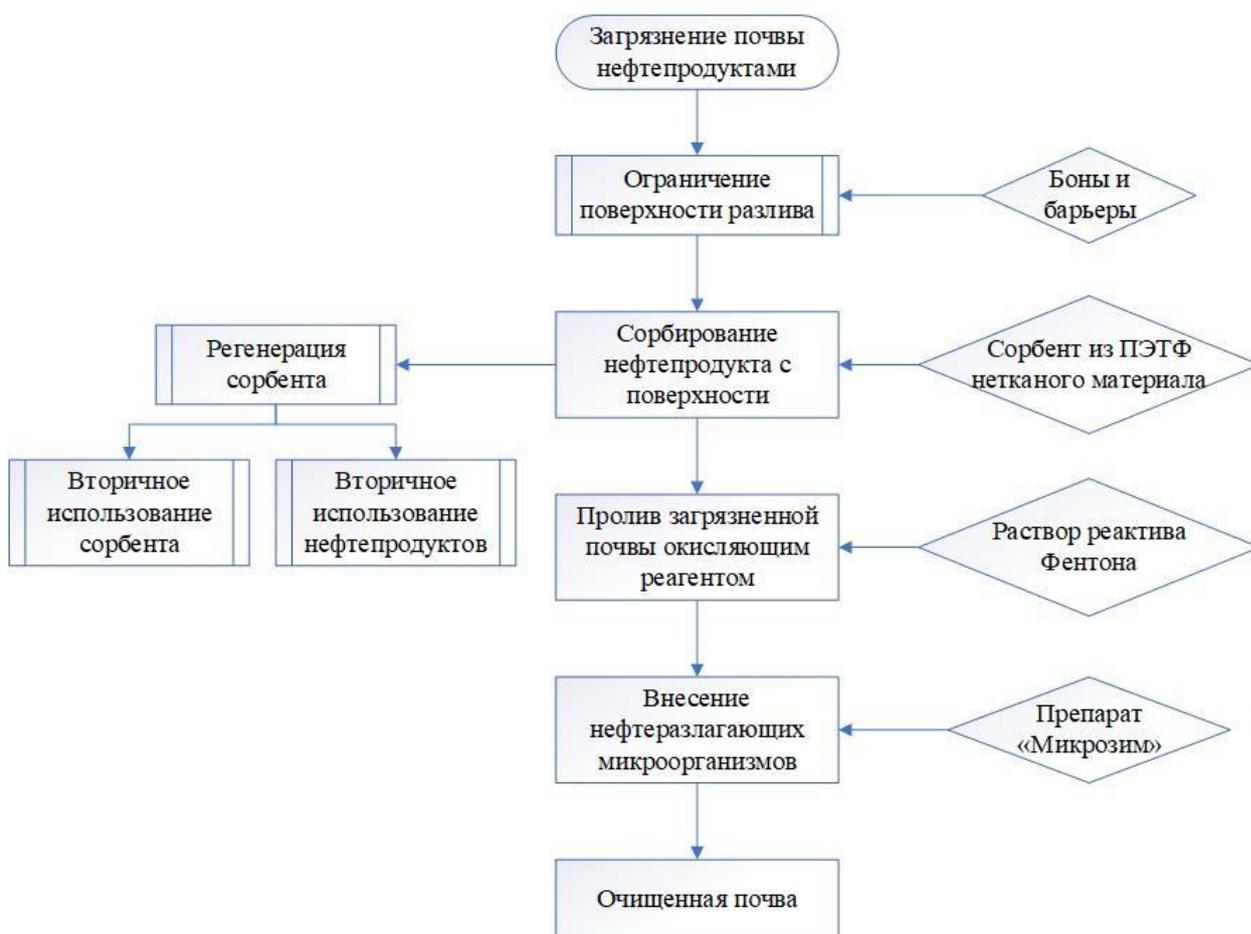


Рисунок 12 – Блок-схема процесса очистки загрязненной почвы

На схеме отражен алгоритм предлагаемой технологии очистки почвы, загрязненной нефтепродуктами, с указанием действий и используемых средств ограничения и очистки. На схеме также указана регенерация

сорбента и возможное вторичное использование сорбированных нефтепродуктов.

Выводы по разделу:

В ходе расчетной части проведен расчет необходимой площади сорбента, а также приведены характеристики для поглощения заданной смеси нефтепродуктов. Исходя из расчетов из 30 м³ сорбент поглощает 26,125 м³, что далее поступает на регенерацию, отделяется от сорбента и может быть использовано вторично. Для стадии химической очистки произведен расчет необходимого объема реагента Фентона для окисления большей части ароматических углеводородов и части предельных углеводородов и олефинов. Для завершающей стадии биологической очистки произведен расчет необходимого количества готового препарата на оставшееся количество углеводородов. Проведено математическое моделирование процесса биологической очистки загрязненной почвы и приведен график изменения концентрации нефтепродуктов в почве от времени. Далее представлена принципиальная схема предлагаемой технологии очистки почвы от нефтепродуктов, которая заключается в четырех основных этапах: ограничение разлива, сорбирование, окисление и биоремедиация.

Заключение

В ходе работы проведен литературный обзор по составу нефтепродуктов, которые являются загрязняющими компонентами поверхности почв и воды; рассмотрены способы очистки почв от нефти и нефтепродуктов. В ходе анализа данных сделаны выводы об экономической выгоде использования физических сорбентов и биодegradации загрязнений.

Приведен обзор по использованию сорбентов для сбора нефти и нефтепродуктов с поверхности почвы, в результате которого определены характеристики, которыми должен обладать сорбент.

Рассмотрен химический метод degradation углеводов путем окисления с помощью реактива Фентона, что является методом улучшения биодоступности ароматических углеводов для дальнейшей биодegradации.

Проведен обзор штаммов для деструкции углеводов, выделенные из почвы вокруг существующего разлива, которые показали высокие показатели по деструкции углеводов. Также рассмотрены механизмы и примеры микроорганизмов способных к деструкции групп углеводов.

Представлен обзор патентов, содержащих изобретения составов для биодegradации нефти и нефтепродуктов с целью очистки поверхности почвы, а также изобретение сорбента в виде нетканого волокнистого полотна и комплекса химического метода и биоремедиации загрязненной почвы.

В результате литературного обзора выделили три основных метода очистки почв от нефтепродуктов: сбор основной массы сорбентом, окисление углеводов реагентом Фентона и окончательная биодеструкция с помощью микроорганизмов.

Методы являются доступными и эффективными, что предрасполагает к их комбинации. Кроме того, использование регенерируемого сорбента позволяет вернуть и переработать сорбированные нефтепродукты.

Окончательная очистка почвы может быть осуществлена с помощью микроорганизмов. Это могут быть местные штаммы и отдельно культивированные, так как наибольшую эффективность покажет подобранный состав для конкретного случая исходя из анализа загрязненной почвы.

В ходе расчетной части проведен расчет необходимой площади сорбента, а также приведены характеристики для поглощения заданной смеси нефтепродуктов. Исходя из расчетов из 30 м³ сорбент поглощает 26,125 м³ нефтепродуктов, что далее поступает на регенерацию, отделяется от сорбента и может быть использовано во вторичных целях. Для стадии химической очистки произведен расчет необходимого объема реагента Фентона для окисления большей части ароматических углеводородов и части предельных углеводородов и олефинов. Для завершающей стадии биологической очистки произведен расчет необходимого количества готового препарата «Микрозим» на оставшееся количество углеводородов. Данный препарат может быть использован с минимальным риском ущерба экосистеме Самарской области, поскольку штаммы, входящие в состав препарата, обнаружены в местной почве при проведении исследования литературных источников. Проведено математическое моделирование процесса биологической очистки загрязненной почвы и приведен график изменения концентрации нефтепродуктов в почве от времени. Далее представлена принципиальная схема предлагаемой технологии очистки почвы от нефтепродуктов, которая заключается в четырех основных этапах: ограничение разлива, сорбирование, окисление и биоремедиация.

В ходе работы выполнены поставленные задачи и достигнута основная цель по предложению комплексной очистки почвы от нефтепродуктов, а именно разлива бензина и синтетического масла.

Список используемой литературы

1. Артюх Е. А. Перспективы применения биосорбентов для очистки водоемов при ликвидации аварийных разливов нефти // Экология и системы жизнеобеспечения. 2014. С. 58–66.
2. Бесков В. С. Общая химическая технология и основы промышленной экологии // 1999.
3. Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей / Н. Б. Варгафтик, 1972.
4. Венецианов Е. В. Расчет процесса биологической очистки подземных вод и почв от нефтяных загрязнений на основе математической модели // Экология промышленного производства. 2006. С. 24–28.
5. Ветрова А. А. Биодеструкция нефти отдельными штаммами и принципы составления микробных консорциумов для очистки окружающей среды от углеводородов нефти // Известия Тульского Государственного Университета. Естественные Науки. 2013. № 2–1. С. 241–257.
6. Водопьянов В. В. Математическое моделирование численности микроорганизмов и биodeградации нефти в почве // Вестник УГАТУ. 2006. № 4 (8). С. 132–137.
7. Ганиев Т. М. Фентон-окисление как альтернатива биологической очистке 2020. С. 280–285.
8. Данилов А. С., Созина И. Д. Микробиологическая ремедиация нефтезагрязненных почв // Записки Горного института. 2023. (2023). С. 1–16.
9. Иваненко И. И. Исследования удаления нефтесодержащих загрязнений микроорганизмами // Вода и экология: проблемы и решения. 2019. № 4 (24). С. 30–36.
10. Изилиянов А. Ю., Минина Н. Н. Биоремедиация нефтезагрязненных почв // Международный журнал «Вестник науки». 2021. № 39 (6). С. 200–203.
11. Конурбаева М. У. Изучение способности штаммов pseudomonas в

биодegradации нефтепродуктов (на примере бензина) // Fen Bilimleri Dergisi. 2008. (9).

12. Коротченко И. С. Биоремедиация: учеб. пособие / И. С. Коротченко, 2020.

13. Кузнецов А. Е. Прикладная экобиотехнология: учеб. пособие для студентов обучающихся по специальности «Биотехнология» / А. Е. Кузнецов, 2013. 629 с.

14. Мадякина М. В. Идентификация аборигенных микроорганизмов-деструкторов углеводов из нефтезагрязненной почвы // Вестник технологического университета. 2017. № 2 (20). С. 153–155.

15. Макарова Е. И. Экозащитная технология ликвидации разливов нефтепродуктов // Наука. 2011. № 32 (1). С. 64–66.

16. Максимова Е. В. Определение химического состава автомобильных бензинов методом газовой хроматографии их равновесных паров // Успехи в химии и химической технологии. 2007. № 75 (7). С. 106–109.

17. Малышев Б. В., Ефимов Н. А. Оценка возможных последствий аварийных разливов нефти и нефтепродуктов в результате обоснование оптимального состава сил и средств локализации и ликвидации последствий аварий // Civil Security Technology. 2009. (6). С. 116–121.

18. Международный патент № WO2020022933A1 16.05.2019 // 2019.

19. Нарбаева Х. С. Поиск и выделение активных штаммов деструкторов нефти и нефтепродуктов из нефтезагрязненных почв // «Молодой ученый». 2018. № 207 (21). С. 156–158.

20. Пархоменко А. Н. Скрининг микроорганизмов-деструкторов нефтяных углеводов // ЭКОБИОТЕХ. 2019. № 3 (2). С. 330–338.

21. Патент Соединенных штатов Америки № US7056061B2 24.03.2004 Remediation of contaminants including low bioavailability hydrocarbons 2007. № 12 (2).

22. Патент Казахстана № EU038309B1 06.08.2021 // 2021. № 12. С. 22–

25.

23. Патент Российской Федерации № RU2242300C2 05.03.2001 // 2003. № 13. С. 155–158.

24. Патент Российской Федерации № RU2714079C1 02.04.2019 // 2006. Т. 1. № 9. С. 152–159.

25. Патент Российской Федерации № RU2337069C1 02.04.2007 // 2006. № 19. С. 1–11.

26. Патент Российской Федерации № RU2615464C1 31.12.2015 // 2009. № 19. С. 2268934.

27. Патент Российской Федерации № RU2461421C1 17.03.2011 2012.

28. Патент Российской Федерации № RU2565549C2 17.12.2013 // 2016. Т. 23. № 19. С. 1–9.

29. «РСЭ-трейдинг» О. Препарат-биодеструктор нефтяных загрязнений Микрозим Петро Трит // Территория НЕФТЕГАЗ. 2006. № 6 (6).

30. Руденко Е. Ю. Биоремедиация нефтезагрязненных почв органическими компонентами отходов пищевой промышленности // ФГБОУ ВПО «Самарский государственный университет». 2015. № 16.1.2015.

31. Салтыбаев А. Д. Степень биодеградаия углеводов нефти микроорганизмами при положительно низких температурах // Norwegian Journal of development of the International Science. 2018. № 1 (14). С. 5–8.

32. Самойлов Н. А. Сорбционный метод ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов / Н. А. Самойлов, 2001.

33. Самойлов Н. А. Анализ работы волокнистых сорбентов для ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов // Башкирский Химический Журнал. 2020. № 3 (28). С. 58–64.

34. Сентяков Б. А. Волокнистый сорбент на основе полиэтилентерефталата 2010.

35. Федерал Федеральный классификационный каталог отходов. [Электронный ресурс] URL: <https://rpn.gov.ru/fkko/> (дата обращения

10.08.2023).

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

37. Халилова Д. И. Анализ методов очистки нефтезагрязненных почв при авариях на объектах нефтегазовой отрасли и транспорте // БРНИ. 2017. С. 23–31.

38. Цомбуева Б. В. Метод очистки почвы от нефтяного загрязнения с помощью природных сорбентов // Science Journal of VolSU. Natural Sciences. 2017. № 2 (7). С. 19–25.

39. Чеботарева Э. В. Математические модели изменения концентрации нефти в загрязненных почвах под действием сорбентов и микроорганизмов // Вестник ТГГПУ. 2011. № 26 (4). С. 2–5.

40. Das N., Chandran P. Microbial Degradation of Petroleum Hydrocarbon Contaminants: An Overview // Biotechnology Research International. 2011. (2011). С. 1–13.

41. Ferrarese E. Remediation of PAH-contaminated sediments by chemical oxidation // Journal of Hazardous Materials. 2008. № 1 (152). С. 128–139.

42. Ganiev T. M. Fenton Oxidation As an Alternative To Biological Wastewater Treatment 2020. С. 280–285.

43. Goi A. Combined chemical and biological treatment of oil contaminated soil // Chemosphere. 2006. № 10 (63). С. 1754–1763.

44. Liao X. Effect of various chemical oxidation reagents on soil indigenous microbial diversity in remediation of soil contaminated by PAHs // Chemosphere. 2019. (226). С. 483–491.

45. Pisarenko P. Bioremediation of Contaminated Soil With Petroleum Products // Agriculture and Forestry. 2021. № 3. С. 145–160.

46. Saltybaev A. The degree of biodegradation of petroleum hydrocarbons by microorganisms at positively low temperatures // Norwegian Journal of

development of the International Science. 2018. № 14.

47. Silva-Castro G. A.. Bioremediation of diesel-polluted soil using biostimulation as post-treatment after oxidation with Fenton-like reagents: Assays in a pilot plant // *Science of the Total Environment*. 2013. (445–446). C. 347–355.

48. Sozina I. D., Danilov A. S. Microbiological remediation of oil-contaminated soils // *Journal of Mining Institute*. 2023. (260). C. 297–312.

49. Zazo J. A. Chemical pathway and kinetics of phenol oxidation by Fenton's reagent // *Environmental Science and Technology*. 2005. № 23 (39). C. 9295–9302.