

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

Ищенко Евгений Павлович

**ОЧИСТКА НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ЛУЗГИ ПОДСОЛНЕЧНИКА**

Специальность 06.01.02 – Мелиорация, рекультивация и охрана земель

Диссертация на соискание ученой степени кандидата
технических наук

Научный руководитель:
доктор сельскохозяйственных наук,
профессор
Бурлака Владимир Александрович

Самара – 2016

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	9
1.1 УГЛЕВОДОРОДНОЕ ЗАГРЯЗНЕНИЕ И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА БИОЦЕНОЗ И ПЛОДОРОДИЕ ПОЧВ 9	
1.2 ПРОЦЕССЫ САМООЧИЩЕНИЯ ПОЧВ В ЕСТЕСТВЕННЫХ УСЛОВИЯХ	11
1.3 КЛАССИФИКАЦИЯ БИОЛОГИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ОЧИСТКИ ЗАГРЯЗНЕННЫХ НЕФТЬЮ ПОЧВ.....	14
1.4 ОЧИСТКА НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АГРОХИМИЧЕСКИХ МЕЛИОРАНТОВ	18
1.5 КЛАССИФИКАЦИЯ ФАКТОРОВ ПРОЦЕССА БИОГЕННОГО ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТИ.....	23
1.5.1 Качественные и количественные свойства углеводородного загрязнения	24
1.5.2 Качественные и количественные свойства микроорганизмов нефтедеструкторов.....	25
1.5.3 Газовоздушный режим.....	26
1.5.4 Питательные вещества и их доступность	27
1.5.5 Температурный режим.....	28
1.5.6 Влажность среды	31
1.5.7 Кислотность среды	31
1.6 МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ БИОДЕСТРУКЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТИ.....	32
ГЛАВА 2. ОЧИСТКА НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННОЙ ПОЧВЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЛУЗГИ ПОДСОЛНЕЧНИКА	39
2.1 ТЕХНОЛОГИЯ ОЧИСТКИ НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАВОЗА КРУПНОГО РОГАТОГО СКОТА И ЛУЗГИ ПОДСОЛНЕЧНИКА	39
2.2 МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВ.....	41
ГЛАВА 3. ПРОГРАММА И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ	45
3.1 ПРОГРАММА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ	45
3.2 МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ	45
3.2.1 Методика проведения полевого эксперимента	45
3.2.2 Методика отбора проб	50
3.2.3 Методики определения физико-химических показателей нефтезагрязненных почв.....	51

3.2.3.1	Методика определения плотности и влажности нефтезагрязненных почв.....	51
3.2.3.2	Методика определения степени кислотности нефтезагрязненных почв ..	51
3.2.3.3	Методика определение массовой доли нефтепродуктов в нефтезагрязненных почвах.....	52
3.2.3.4	Методика определения фракционного состава нефти в загрязненных почвах.....	52
3.2.4	Методика определения физико-химических свойств лузги подсолнечника...	53
3.2.5	Методика определения микробиологических свойств лузги подсолнечника.	55
3.2.6	Методика определения температурно-временных показателей процесса биодеструкции углеводородов	55
3.2.7	Методика проведения многофакторного исследования	57
3.2.8	Методика анализа теоретической и экспериментальной зависимости остаточного содержания углеводородов от параметров процесса биодеструкции.....	61
3.2.9	Методика определения агрономических показателей почвы.....	62
3.3	УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ	66
ГЛАВА 4 РЕЗУЛЬТАТЫ И АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ....		68
4.1	РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ	68
4.1.1	Результаты определения физико-химических показателей нефтезагрязненных почв.....	68
4.1.2	Результаты определения физико-химических свойств лузги подсолнечника	69
4.1.3	Результат определения температурно-временных показателей процесса очистки нефтезагрязненных почв	70
4.1.4	Результаты определения влажности многокомпонентной смеси.....	73
4.1.5	Результаты определения микробиологических свойств лузги подсолнечника.....	74
4.1.6	Результаты определения степени биодеструкции углеводородов в процессе очистки нефтезагрязненной почвы	76
4.1.7	Результаты проведения многофакторного исследования.....	80
4.1.8	Результаты анализа теоретической и экспериментальной зависимости остаточного содержания углеводородов от показателей процесса биодеструкции.....	87
4.1.9	Результат анализа агрономических показателей очищенной почвы.....	90
4.2	АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ПРОВЕДЕННЫХ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	93

ГЛАВА 5. ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЛУЗГИ ПОДСОЛНЕЧНИКА В ПРОЦЕССЕ ОЧИСТКИ ПОЧВЫ ОТ УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТИ.....	100
5.1 Эколого-экономическая эффективность использования лузги подсолнечника в процессе очистки почвы от углеводородов нефти	100
5.2 Энергетическая эффективность использования лузги подсолнечника в процессе очистки нефтезагрязненных почв.....	103
ВЫВОДЫ.....	107
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	109
ПРИЛОЖЕНИЯ	127

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Загрязненные углеводородами нефти почвы образуются в результате выбросов из скважин при добыче, аварийных разливов в результате повреждения хранилищ при хранении и трубопроводов при транспортировке, а также других процессах. Согласно данным Министерства природных ресурсов и экологии РФ, только за 2015 г. объемы аварийных разливов нефти и нефтепродуктов составляли 21,4 млн. т, в результате чего в среднем образовалось 98,8 млн. т загрязненных углеводородами почв [20].

Наиболее широко апробированной, простой в исполнении и экономичной технологией очистки нефтезагрязненных почв является та, в которой в качестве носителя углеводородокисляющей микрофлоры используется подстилочный навоз крупного рогатого скота. На наш взгляд, фактором, сдерживающим увеличение объемов очистки нефтезагрязненной почвы по данной технологии, является изменения способов навозоудаления с преимущественным использованием гидравлических систем.

Сельскохозяйственное производство сопровождается накоплением значительных объемов отходов, в том числе растительных, создающих экологические нагрузки на объекты окружающей среды. Так, в Российской Федерации производство лузги подсолнечника и гречихи около 4 млн т/год, из них 40% приходится на Поволжский регион [108]. Эти отходы представляют собой значительный источник органического вещества, микро- и макроэлементов. Утилизация их в целях очистки нефтезагрязненных почв позволит восстановить утраченное плодородие.

При использовании органических веществ для очистки нефтезагрязненных почв одной из основных проблем является создание и поддержание оптимальных условий процесса биодеструкции углеводородов при применении биологических методов [79]. Поэтому использование лузги подсолнечника позволяет решить проблему очистки почвы и утилизации растительных отходов.

Таким образом, исследования, направленные на совершенствование технологии очистки загрязненных углеводородами нефти почв, имеют важное

экологическое, экономическое, сельскохозяйственное и научное значения. Следовательно, поиск альтернативных органических веществ, определяющих биодеструкцию углеводородов нефти – одна из актуальных практических задач.

Степень разработанности темы. Очистка почвы от загрязнений нефтью и нефтепродуктами описана многими как отечественными авторами (Бурлака В.А. [21], Чертес К.Л. [134], Быков Д.Е. [22] Исмаиловым Н.М.[49], Пиковским Ю.И.[92], Ягафаровой Г.Г.[139], Глазовской М.А.[25] и др.), так и зарубежными (Voopathy R.[140], Walker J.D.[161], Hunt Н. [147] и др.). В работах этих ученых отражены основные принципы воздействия нефти и нефтепродуктов на окружающую среду, а также методы восстановления плодородия загрязненных нефтью почв. Однако исследования, посвящённые принципам биодеструкции углеводородов, не учитывают вовлеченность в процесс органики, являющейся отходами других производств и их всестороннего взаимодействия как с нефтью, так и с другими компонентами процесса очистки.

Вследствие этого, требуется разработка, исследование новых и совершенствование наиболее эффективных технологий очистки загрязненных почв с вовлечением органических отходов сельскохозяйственного производства, и их комплексное использование.

Цель работы – повышение эффективности очистки нефтезагрязненных почв путем улучшения процессов биодеструкции углеводородов нефти от использования лузги подсолнечника.

Достижение этой цели обеспечивается решением следующих задач:

1. Провести анализ и дать оценку влиянию биологических и физико-химических свойств органических веществ, в том числе лузги подсолнечника, на процесс очистки нефтезагрязненных почв;
2. Провести исследования процесса биодеструкции углеводородов и определить оптимальные значения параметров эффективного течения процесса очистки нефтезагрязненных почв с использованием лузги подсолнечника;

3. Определить закономерности влияния лузги подсолнечника на процесс очистки нефтезагрязненной почвы от углеводородов нефти;
4. Определить эколого-экономические и энергетические показатели применения усовершенствованной технологии с использованием лузги подсолнечника.

Научная новизна работы состоит в том, что:

- исследована и установлена зависимость степени биодеструкции углеводородов от доли вносимых органических компонентов;
- исследовано и установлено влияние лузги подсолнечника на процесс очистки почвы от углеводородов нефти;
- теоретически установлено и экспериментально подтверждено влияние лузги подсолнечника на время активации и продолжительность процесса очистки почв от углеводородов нефти.

Теоретическая и практическая значимость работы заключается в научном обосновании влияния лузги подсолнечника на процесс очистки нефтезагрязненных почв. Получена зависимость степени биодеструкции углеводородов нефти от соотношений элементов смеси. Установлено оптимальное значение доз компонентов биодеструкции.

Практическая значимость работы заключается в совершенствовании известной, широко апробированной технологии, основанной на биоразложении нефти и нефтепродуктов при снижении трудовых и материальных затрат на очистку загрязнённой почвы.

Методология и методы исследования. Теоретические исследования выполнены с использованием методов математического моделирования, а экспериментальные данные обрабатывались с использованием методов математической статистики. Экспериментальные методы включали лабораторные исследования физико-химических свойств нефтезагрязненных почв и лузги подсолнечника, а также полевые исследования, направленные на анализ влияния лузги подсолнечника на процесс очистки нефтезагрязненных почв. Исследования проводились с применением современных стандартных методик и

соответствующего оборудования, используемых при химическом, физическом и биологическом анализах.

Положения, выносимые на защиту:

1. Экспериментально установленные эмпирические коэффициенты уравнения степени биодеструкции углеводородов в зависимости от соотношений компонентов очищаемой смеси;
2. Закономерности процесса очистки нефтезагрязненных почв при использовании лузги подсолнечника;
3. Оптимальная доля лузги подсолнечника и навоза крупного рогатого скота в процессе очистки нефтезагрязненной почвы.

Степень достоверности и апробации работы полученных результатов подтверждается адекватностью полученных математических моделей по известным критериям оценки изучаемых процессов, применением отраслевых и государственных стандартов. Основные результаты исследований представлены на научно–практических конференциях разного уровня: Всероссийской научно-практической конференции «Инновационные решения проблем вторичных ресурсов» (Самара, 2012), Международной научно-практической конференции «Ашировские чтения» (Туапсе, 2011), Всероссийской научно-практической конференции «Экологические основы прогрессивных технологий» (Пенза, 2015), Международной научно-практической конференции, посвященной 15-летию создания кафедры "Землеустройство и кадастры" и 70-летию со дня рождения ее основателя д.с-х.н. , проф. Туктарова Б.И. (Саратов, 2015), Международной научно-практической конференции «Вавиловские чтения» (Саратов, 2015). Результаты внедрения компании ООО «НПП Экотон» в 2015 г. продемонстрировали очищение 17864 т нефтезагрязненной почвы с 120 г/кг до 0,840 г/кг.

Публикации. По результатам опубликовано 11 работ, в т.ч. 4 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК. Общий объем публикаций 2,11 п.л. из которых 2 п.л. принадлежит лично соискателю.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Углеводородное загрязнение и его влияние на биоценоз и плодородие почв

Нефть является одним из самых распространенных и ценных видов сырья. Российская Федерация находится на лидирующих позициях по добычи нефти, её доля 12,7% от мировых [131]. Путем фракционного разделения получают различные виды топлива, смазочные масла, парафин, гудрон, растворители [90]. Нефть является сложной смесью углеводородов, которые используются для получения большого количества органических веществ, лекарств, парфюмерных изделий, каучука, пластмасс, красителей [118].

Нефтяная промышленность, согласно работе Боровиковой Т.Н., по уровню отрицательного воздействия на окружающую природную среду занимает одно из главных мест среди всех отраслей промышленности [17]. По данным Лобачева А.А., в области влияния нефтеперерабатывающих предприятий происходит значительная техногенная трансформация почв, которая проявляется в снижении их биологической активности и повышении фитотоксичности [68]. Растительный покров характеризуется обеднением видового состава, угнетением всхожести семян и роста растений.

На территории Самарской области из-за аварий на нефтепроводах из сельскохозяйственного использования изымается, по ориентировочным подсчетам, около 200 га в год пахотных земель [10]. Загрязнённые углеводородами почвы образуются в результате аварий на всем технологическом цикле их использования из-за износа оборудования, трубопроводов и других процессов [27]. Ежегодно, по данным Абрасимова А.А., происходит более 95 крупных промышленных аварий и около 23 тыс. случаев, характеризующиеся значительными разливами нефти [1].

Согласно данным ежегодных государственных докладов «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации», удельная землеемкость добычи возросла с 7,1 га/млн. т добычи в 2015 г. до 8,8 га/млн. т [28].

Исходя из работ Хаустова А.П. и др. исследователей [127], к настоящему моменту в Российской Федерации накоплено около 8-12 млн. т загрязненных углеводородами земель. Некоторая доля из них имеет «возраст» в несколько десятилетий. На современном историческом этапе, при всем развитии нефтяной промышленности и достижений науки, ни один из нефтяных промыслов не относится к «безотходным» производствам. При текущем уровне технологий, по мнению Орлова Д.С. с соавторами [82], от 1 до 18,5% нефти и нефтепродуктов теряется при добыче, переработке и транспортировке.

Почвы считаются загрязненными нефтью или нефтепродуктами, по мнению ряда исследователей [136], если их концентрация превышает нормативно установленный уровень, при котором:

- начинается процесс деградации фитоценоза;
- нарушается гомеостаз в почвенном биоценозе и, как следствие, снижается плодородие сельскохозяйственных земель;
- ингибируется деятельность почвенных микроорганизмов и беспозвоночных животных, сокращается видовое разнообразие флоры и фауны;
- происходит вымывание нефти и нефтепродуктов из почв и их инфильтрация в подземные или поверхностные воды;
- изменяются агрофизические свойства и структура почв.

По данным Десяткина А.А. [35], даже при близких условиях образования загрязненных почв, соотношения компонентов, входящих в их состав, может значительно различаться.

Карпов А.В. с соавторами в своей работе [52] представляют загрязненные почвы, по физическому состоянию, как полидисперсную систему с частицами крупностью более десятых долей мм, суспензии и эмульсии с частицами размером от 0,1 мкм до десятых долей мм и коллоидные — с частицами в интервале от 0,001 до 0,1 мкм.

Взаимодействие нефти с почвой ведет к потере естественных свойств последней: меняется структура, а именно снижается способность к проникновению кислорода и воды, теряется инфильтрационная способность, изменяется реакция среды, возникает анаэробизм, замедляются темпы биогеохимических процессов [140]. Как отмечает Назарько М.Д., возникновение факторов, неблагоприятных для экосистемы почвы, приводит к потере плодородия [78]. В нефтезагрязненной почве меняются качественные и количественные свойства микробного сообщества [48], подавляется фотосинтетическая активность высших растений [19].

Химико-физические и биологические свойства почвы различаются в соответствии с регионом их образования, поэтому они по-разному реагируют на одно и то же нефтяное загрязнение [93]. Как отмечает Рогозина Е.А и др. [101], окислительно-восстановительные процессы в загрязненных почвах также оказывают влияние на изменения свойств как самой почвы, так и нефтяного загрязнителя.

Таким образом, углеводороды нефти отрицательно влияют на физико-химические и биологические свойства почв, тем самым нарушается стабильность экосистемы, что проявляется гибелью организмов, нарушением физиологической активности гидробионтов. Изменяется плотность почвы, уменьшается порозность и, как следствие, изменяется водно-воздушный баланс системы. Почвенный слой превращается в асфальтоподобную массу, что делает почву непригодной для возделывания культурных растений.

1.2 Процессы самоочищения почв в естественных условиях

Исследователи Н.М. Исмаилов и Ю.И. Пиковский [92] дают определение самоочищению и самовосстановлению почвенных экосистем, загрязненных нефтью и нефтепродуктами, как стадийному биогеохимическому процессу трансформации загрязняющих веществ, проходящий через определенные стадии восстановления биоценоза. Для разных природно-климатических зон длительность отдельных стадий этих процессов различна, что связано, прежде

всего, с формированием оптимальных условий процесса биодеструкции углеводов нефти [126].

Исмаилов Н.М выделяет несколько общих этапов разложения нефти в почвах [48.]:

- 1) физико-химическое и частично микробиологическое разложение алканов;
- 2) микробиологическое разложение низкомолекулярных соединений;
- 3) микробиологическое разложение высокомолекулярных соединений: смол, асфальтенов, полициклических углеводов.

Звягинцева Д.Г. с соавторами также выделяют три основных этапа естественной очистки земель от нефти и нефтепродуктов [71].

Первый этап длится 1-2 года, характеризуется физико-химическими процессами, включающими вымывание, выветривание, распределение нефтяных углеводов по почвенному профилю. Через три месяца в почве остаются 15% от исходной нефти. Из почвы улетучиваются газообразные и легколетучие соединения, которые представляют наиболее низкомолекулярные составляющие нефти. Именно эти фракции являются наиболее токсичными для почвенной биоты [21].

Второй этап длится 3-4 года, характеризуется биологическими превращениями метанонафтеновых и ароматических углеводов. Каждый следующий период характеризуется, в среднем, потерей около 20% остаточной нефти. Деструкция более тяжелой фракции идет медленнее.

Третий этап является длительным и малоизученным. В почве в этот период присутствуют полициклические ароматические углеводороды, которые трудно разлагаются микроорганизмами.

Таким образом, процесс преобразования нефти и нефтепродуктов длительный многостадийный процесс, на который оказывают влияние физико-химические и биологические факторы.

Длительность всего процесса трансформации нефти, согласно работе Бочарниковой Е.Д., зависит от почвенно-климатических факторов и может составлять от пары месяцев до нескольких десятков лет [18]. Процесс

естественного восстановления загрязненных нефтью и нефтепродуктами почв является очень длительным. По данным некоторых ученых [4], при массовом содержании нефтепродуктов (6-12 г/кг) процесс самовосстановления длится от 8 до 34 лет и более. В регионах с низкой среднегодовой температурой продолжительность процесса самовосстановления почв еще больше, поэтому углеводородные загрязнения в таких условиях оказывают влияние многие десятилетия, так как период самовосстановления загрязнённых нефтью земель в условиях Севера, по мнению Глязнецовой Ю.С, составляет минимум 50 лет [27].

После попадания нефти в окружающую среду начинается процесс её трансформации, в котором на первом этапе доминируют абиотические физико-химические процессы [77]. Некоторая доля нефтепродуктов, преимущественно низкомолекулярных, может частично удаляться из загрязненных почв вследствие испарения и выветривания [25]. Согласно данным Другова Ю.С. и др. [38], за первые 15-20 суток с верхнего слоя при среднесуточных температурах 18-24 °С может испариться около 26-32% нефтепродуктов. Компоненты нефти на поверхности почв частично подвергаются фотоокислению [15].

Высокомолекулярные нефтепродукты (>C₂₀), практически не поддаются воздействию как абиотических, так и биотических факторов и относительно медленно инфильтрируются в нижние слои почвы [79]. В результате адсорбции нефти и нефтепродуктов почвой они сосредотачиваются, как правило, в её верхнем слое [129]. Однако небольшая доля соединений может проникать в низлежащие слои и далее в грунтовые воды. Часто этими соединениями являются простые по строению низкомолекулярные алканы, алкены и ароматические углеводороды нефти. Именно низкомолекулярная (C₅-C₂₀) фракция нефти характеризуется максимальной токсичностью, но сравнительно легко удаляется за счет абиотических факторов элюирования водой или улетучивания [117]. Высокомолекулярные парафины очень долго разрушаются и с трудом окисляются на воздухе [100].

Исследователями Исмаиловым Н.И. и Пиковским И.Ю. показано, что за первые сутки при среднесуточных температурах 18-24 °С из нефтяного загрязнения на поверхности почвы испаряется до 75% бензина, 24% керосина, 2-18% сырой

нефти и около 0,4% летучих компонентов мазута [49]. Согласно данным Ивасишина П.Л., на пятый день нефтезагрязненные земли теряют около 14% попавшей в них сырой нефти, а через 20 дней этот показатель может составлять уже 36% [45]. Дальнейшая деструкция нефти происходит преимущественно под действием биологических факторов, продолжительность этой стадии определяется качественными и количественными свойствами микробиоты [141].

Таким образом, в процессах самоочищения почв в естественных условиях большое значение имеют физико-химические свойства нефти, а также биохимические и физические свойства почвы. Очистка загрязнённых нефтью почв связана с процессом биохимического окисления углеводов нефти, который происходит лишь при участии нефтеокисляющих микроорганизмов.

1.3 Классификация биологических методов очистки загрязненных нефтью почв

В мировой практике по очистке нефтезагрязненных земель применяются технологии, классифицируемые по месту их реализации: *ex situ* или *in situ*, т.е с транспортировкой загрязненной нефтью почвы до специализированной площадки или очистка на месте его образования [158]. Технологии «*in situ*» наиболее распространены, так как более экономичны, чем метод «*ex situ*» вследствие применения их непосредственного на месте загрязнения. Это снижает риск токсичного воздействия углеводов нефти на человека и окружающую среду в процессе выполнения операций по извлечению, транспортировке и очистки нефтезагрязненных почв [42].

Методы рекультивации подразделяются на механические (разделение, экскавация, вывоз), физико-химические (промывка, экстракция паром, сжигание, термическая десорбция, отверждение реагентами, экстракция растворителями), химические (дегалогенирование, химическое окисление/восстановление), и биологические [121]. Наибольшую популярность в настоящий момент имеют биологические методы рекультивации загрязненных углеводородами почв [61], так как это достаточно простые, не требующие большого количества

технологических и экономических ресурсов технологии, которые могут проводиться «in-situ», и почва в результате очистки восстанавливает значения своих агрохимических показателей [45].

Одним из направлений применения биотехнологий в области очистки загрязнённых углеводородами земель является биодеструкция в биореакторах. Биореакторы отличаются по своим рабочим параметрам, но их основное назначение заключается в увеличении скорости биологической деструкции углеводородов посредством выбора и поддержания оптимальных условий прохождения процесса, а именно температуры, концентрации отдельных компонентов, степени аэрации и других факторов [155]. Почву перемешивают с водой и другими реагентами и помещают в реактор периодического действия. Эту массу выдерживают при контролируемых условиях и при необходимости используют аэрацию, перемешивание и регулируют относительные соотношения компонентов очищаемой массы до окончания процесса. Затем почву обезвоживают, а полученный фильтрат вновь используют [162]. Аэробные микроорганизмы эффективны для основных загрязняющих веществ, в то время как анаэробные чаще применяются в случае галогенсодержащих углеводородов, которые подвергаются дегалогенизации прежде, чем происходит их собственное разложение. Использование биореакторов оправдывает себя, когда необходимо получить быстрый результат, однако он сопряжён с большими экономическими и трудовыми затратами. Использование биореакторов мало эффективно для почв, загрязнённых тяжёлыми металлами [65]. Эффективность использования биотехнологий в значительной степени зависит от особенностей почв и физико-химических свойств загрязнённой среды [162].

Другим направлением использования биотехнологий является биоремедиация, применяемая двумя путями в зависимости от способа воздействия на загрязнённую почву [109]:

- 1) Путем активизации метаболической активности аборигенной микрофлоры почв. Для этого изменяют соответствующие физико-химические условия среды (с этой целью используются агротехнические приемы) [99].

2) Посредством внесения активных нефтеокисляющих микроорганизмов, специально подобранных в соответствии с характером загрязнения [139].

3) Комплексные методы, сочетающие в себе как активизацию аборигенной микрофлоры, так и внесение дополнительных микроорганизмов нефтедеструкторов.

Первый метод основан на активизации роста и размножения аборигенной микробиоты вследствие добавления в почву питательных, кислородсодержащих и других компонентов. В качестве методов внесения обычно используют распыление водных растворов или заправку. В данном процессе играют роль периодические подкормки растворами удобрений. Процесс очистки нефтезагрязненных почв занимает 2-3 года [115].

Другим направлением биоремедиации является фитомелиорация, которая основана на посеве растений, активизирующих почвенную микрофлору [55]. Данный метод способствует процессам биоразложения, стабилизации или устранения загрязняющих веществ из почвы. Корни растений способны эффективно очищать почву только на определённой глубине, после чего в них накапливаются токсичные вещества, что в некоторых случаях создает необходимость избавляться от остатков растений как от опасных отходов. Технология применяется на окончательной стадии очистки загрязненных почв [119]. Нефтепродукты преимущественно разлагаются в области корневой системы растений, а также накапливаются в стеблях или листьях [13]. Данный метод достаточно дешевый и не требует сложного технического обслуживания, однако применяется в крайних случаях, так как рабочие характеристики и стоимость недостаточно оправданы. Очистка сильно загрязнённых почв может быть долгосрочной, поэтому экономически целесообразнее использовать данный метод для восстановления почв с низкой концентрацией загрязнения [138].

Второй метод основан на внесении дополнительных микроорганизмов и получил достаточно широкое применение [65]. Вносятся дополнительные микроорганизмы, как правило, путем разведения соответствующих биопрепаратов и их внесения в загрязнённую углеводородами почву [102].

Другой формой применения микроорганизмов является их иммобилизация на носителях [44]. Это позволяет увеличить жизнеспособность микроорганизмов путем уменьшения влияния ультрафиолетового излучения, температуры и pH среды [32]. Например, «Унисорб-био» - сорбент с иммобилизованными микроорганизмами со степенью очистки 98-99% [70], который совмещает способность физико-химической сорбции нефти и ее биодеструкции.

Третий метод основан на применении комплексных органоминеральных удобрений, органическая часть которых может состоять из растительных остатков, навоза КРС и других отходов сельского хозяйства, а минеральная часть представлена удобрениями, содержащими кальций, фосфор, азот [88].

Таким образом, на основе вышеизложенного и работ [10,13,17,25,32,36,40,42,45,49,52,51,55,78,79,102,120,121,139], можно привести следующую классификацию биологических методов очистки нефтезагрязненных земель (рисунок 1.1).

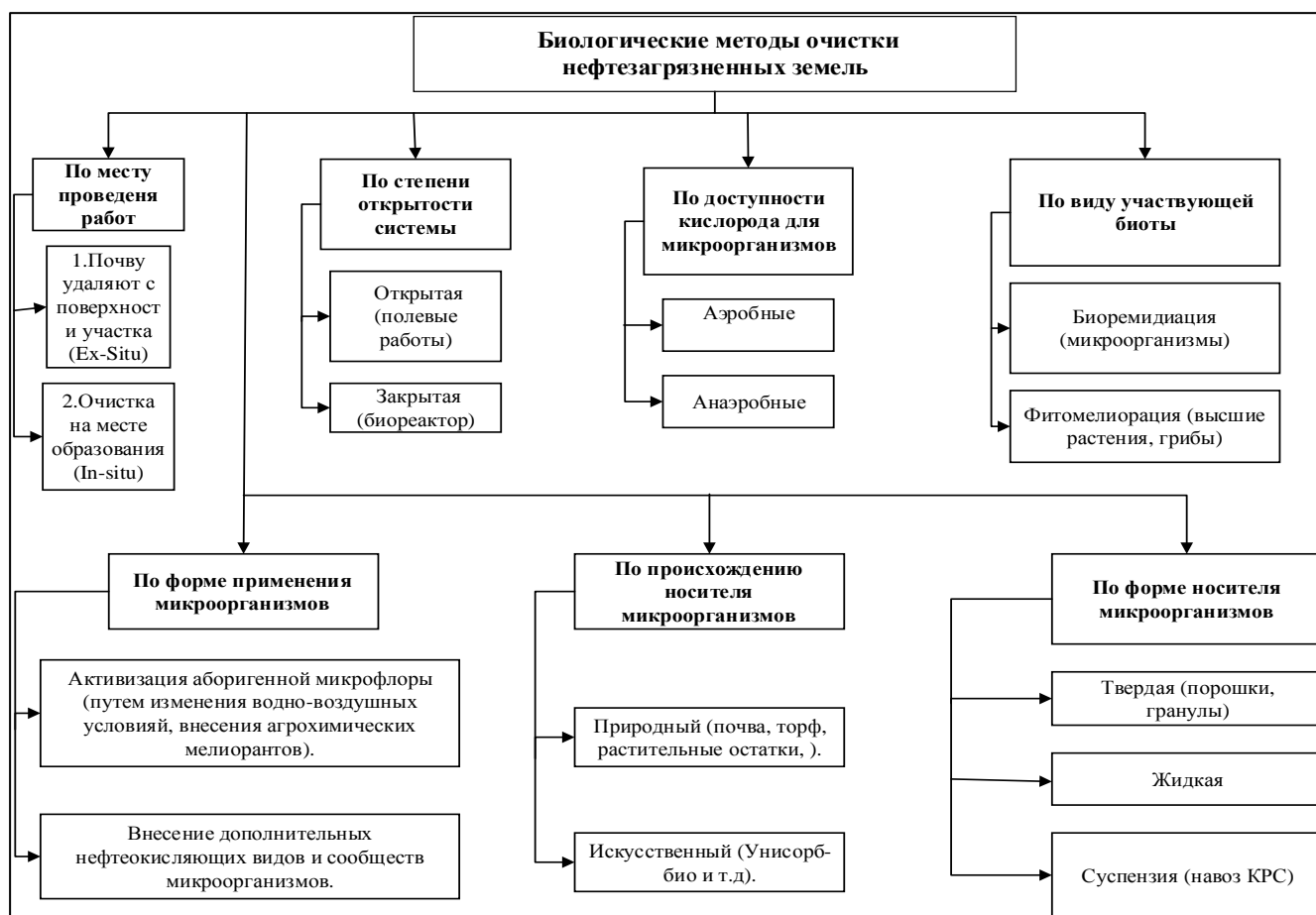


Рисунок 1.1 – Классификация биологических методов очистки

нефтезагрязненных земель

Биологические методы, в целом, имеют высокую эффективность, просты в обслуживании, и их обработку можно проводить «in situ», не нарушая естественные экосистемы или минимально воздействуя на них. Методы применимы к большим площадям загрязнения с возможностью полной деструкции загрязнителя путем его минерализации до углекислого газа и воды. Также они могут сочетаться с другими физическими или химическими методами обработки нефтезагрязненных земель.

1.4 Очистка нефтезагрязненных почв с использованием агрохимических мелиорантов

Агрохимические мелиоранты часто применяются на практике для повышения эффективности биодеструкции углеводородов.

Наиболее актуальным является использование в качестве мелиорантов не утилизируемых или частично утилизируемых промышленных отходов, обладающих мелиорирующими и обогащающими свойствами. Агрохимические добавки, как правило, содержат гипс, кислоты, железо, серу, а также фосфор, калий, азот, микроэлементы и другие полезные вещества. Так, Руденко Е.Ю. предложила использовать пивную дробину в качестве органического удобрения и мелиоранта [107]. Также в качестве мелиорантов применяются такие промышленные отходы, как: хлорид кальция - отход содового производства, сульфат железа (II) – отход лакокрасочной промышленности, фосфогипс – отход суперфосфатного производства, дефекационная грязь – отход сахарной промышленности [12], серная кислота – отход нефтеперерабатывающей промышленности, отработанный электролит – отход машиностроительного производства, образующийся при травлении стали, азотнокислый кальций, обезвоженные осадки буровых отходов и буровых шламов – отход нефтедобывающей промышленности [46], осадки сточных вод, остатки бобовых трав, солома, гречишная лузга, опилки и другие компоненты.

Внесение минеральных удобрений стимулирует разложение углеводов нефти в почве, увеличивая эффективность на 12-25% [47]. В частности, по данным Самофаловой И.А. с соавторами [110], внесение азотно - калийного удобрения увеличило содержание ценных микроорганизмов – актиномицетов и спорообразующих на 1 и 2 порядка соответственно. Фосфор, необходимый элемент для жизнедеятельности всех микроорганизмов, содержится в клеточной протоплазме, нуклеиновых кислотах, ферментах. Кальций восстанавливает водно-воздушный режим, оптимизирует окислительно-восстановительные реакции и другие свойства почв, которые нарушаются, в первую очередь, при загрязнении нефтью.

Азот является одним из важнейших элементов в питании растений и микроорганизмов, так как в нефтесодержащих отходах содержание углерода увеличивается и относительное соотношение его с азотом возрастает. Внесение азота восстанавливает оптимальное для микробиологической деятельности соотношение углерода и азота, что стимулирует активность микроорганизмов и увеличивает скорость очистки загрязненных почв [58]. Источником азота выступают минеральные удобрения: наиболее часто применяют мочевины, в которой содержится 48% азота [64].

Наиболее интенсивно разложение углеводов, по мнению Алексева Т.П., протекает при ежегодном внесении комплекса азото-, фосфор-, калийсодержащих удобрений в сочетании с навозом и торфом, в котором численность углеводородокисляющих микроорганизмов в 4-5 раз превышает аналогичный показатель для почв, а также при внесении в загрязненную почву биогумуса [3,72].

Биогумус получают переработкой навоза крупного рогатого скота, свиного, конского, опилок, соломы и сена [47]. Использование биогумуса позволяет поддерживать высокую численность микроорганизмов нефтедеструкторов, а также отражается в изменении микробного сообщества нефтезагрязненной почвы, а именно расширяется видовое разнообразие микробиоты и увеличивается численность основных групп микроорганизмов, по данным Мухамедовой Н.С., на

2-3 порядка [76]. Микроорганизмы используют отдельные компоненты биогумуса в качестве источника азота, фосфора и калия, содержание которых снижается при загрязнении почвы нефтью и нефтепродуктами [69].

Одним из требований, предъявляемых к мелиорантам, является их рыночная стоимость. Наиболее дешевыми являются опилки, растительные остатки в сельском хозяйстве и пищевой промышленности.

Одним из отходов пищевой промышленности является лузга подсолнечника, которая представляет собой одревеневшую растительную ткань, однородную по физической структуре, с большим постоянством химического состава и физико-механических свойств. Некоторые физические свойства лузги подсолнечника представлены в таблице 1.1 [26].

Таблица 1.1–Физические свойства лузги подсолнечника

Наименование показателя	Значение	Размерность
Средняя длина частиц лузги	3,8-8	мм
Средняя ширина частиц лузги	1,5-3	мм
Плотность	85-145	Кг/м ³
Пористость	90	% от объема
Водопоглощение (через 20 суток)	40-50	%
Коэффициент теплопроводности	0,11	Вт/(м·К)
Гигроскопическая влажность	16	%

Геометрические размеры частиц лузги варьируются в большом диапазоне и зависят от сорта и метода обработки подсолнечника. Лузга подсолнечника обладает низким значением насыпной плотности, что ухудшает её транспортировку, а также она занимает большие площади при хранении и является дополнительным пожароопасным источником. Высокие значения водопоглощения и гигроскопической влажности обуславливают способность лузговой массы хорошо впитывать влагу. Значения теплопроводности соизмеримы с показателями теплопроводности для дерева (0,15 Вт/(м·К)), что объясняется схожестью химического состава внешней оболочки лузги [33].

Согласно исследованиям Калашниковой Л.И и др., химический состав лузги подсолнечника показан в таблице 1.2 [50]:

Таблица 1.2–Химический состав лузги подсолнечника

Наименование элемента	Содержание, %
Жиры	3
Белки	3,4
Безазотистые экстрактивные вещества	29,7
Клетчатка	61,1
Зола	2,83

Основным компонентом частиц лузги является клетчатка – сплетение растительных волокон, которая участвует в микробиологическом обмене веществ у аэробных микроорганизмов. В свою очередь, клетчатка состоит из лигнина, целлюлозы и гемицеллюлозы.

Целлюлоза - белое твёрдое вещество, нерастворимое в воде и слабых кислотах, не разрушается при нагревании (до 200 °С). Содержание в лузге варьируется в интервале от 30 до 45 %.

Гемицеллюлоза – совокупность растительных гомо- и гетерополисахаридов с меньшей, чем у целлюлозы, молекулярной массой, состоящие из остатков разных пентоз и гексоз.

Лигнин характеризует одревесневшие стенки растительных клеток и представляет собой воскоподобное вещество в поверхностной оболочке, которое делает процесс усваивания микроорганизмами клетчатки менее эффективным вследствие создания трудноусвояемого микроорганизмами барьера. Содержание лигнина в клетчатке от 25% до 30%. Разложение лигнина под действием почвенной микрофлоры происходит через стадии окислительных и конденсационно-окислительных превращений, образуя гумусовые вещества, обуславливающие плодородие почвы [58]. Однако естественная микробиологическая деструкция лигнина, приводящая к получению физиологически активных гумусовых веществ, процесс довольно длительный, продолжающийся много лет [40].

Таким образом, лигнин является важной составляющей лузги подсолнечника, лимитируя процесс её биоразложения.

Нормальная микрофлора подсолнечных семян представлена плесневелыми грибами, эпифитными бактериями и актиномицетами. Характер и количество микроорганизмов на семенах подсолнечника зависит от их влажности. На сухих семенах микрофлора развивается очень слабо. Она в основном представлена сарцинами, дрожжами, палочками. На влажных семенах состав микрофлоры разнообразен: кокки, спороносные палочки, плесени типа *Aspergillus* и *Penicillium*. За счет повышения температуры количественный и качественный составы могут меняться [122]. Некоторые микромицеты родов *Aspergillus* и *Penicillium* способны осуществлять очистку воды от плавающей нефти [139].

Долгих О.Г. в ходе своих исследований разработала и обосновала применение лузги подсолнечника в качестве нефтесорбента [87]. Нефтесорбент из лузги подсолнечника получается путем её термического модифицирования и гранулирования. Нефтеемкость полученного продукта составляла 3,6-4,8 г/г [36].

Осадченко И.М. с соавторами также выдвинули модель создания сорбента из лузги, но пошли другим технологическим путем: лузгу промывали водой до неокрашенной промывной воды, сушили сначала при температуре 60-65°C, затем при 100-105°C до постоянной массы, измельчали, рассеивали, отбирали фракцию 0,5-3 мм [86].

Исследования, проведенные Барахиной В.Б., Ягафаровой Г.Г. и др [14], показали возможность использования лузги для иммобилизации микроорганизмов нефтедеструкторов. Однако для этого проводили её подготовку, которая включала в себя предварительное извлечение из лузги воскоподобных липидов путем обезжиривания петролейным эфиром. Обезжиренную таким способом лузгу после удаления растворителя обрабатывали последовательно концентрированной соляной кислотой (в течение нескольких часов), промывали дистиллированной водой до pH=7, затем обрабатывали 33%-ным раствором щелочи NaOH и вновь промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции, завершали модификацию носителя сушкой при 130°C до влажности 12-14%.

Таким образом, использование агрохимических мелиорантов для интенсификации процесса биодеструкции углеводородов нефти путем создания

оптимальных условий для жизнедеятельности микроорганизмов достаточно эффективный метод улучшения качества почв. Предпочтительно использование в качестве добавок отходов других производств в качестве дешевого источника сырья. Так, лузга подсолнечника является ценным веществом, благодаря своим физико-химическим свойствам, а также продуктом, нашедшим свое применение во многих отраслях промышленности и сельского хозяйства. Использование лузги в рекультивационных целях достаточно новое и перспективное направление разработки технологий по улучшению свойств загрязнённых нефтепродуктами почв.

1.5 Классификация факторов процесса биогенного окисления углеводородов нефти

Согласно работам Ягофаровой Г.Г. [139], в основе очистки нефтезагрязнённых почв с использованием биотехнологий лежит способность микроорганизмов к ферментативному окислению углеводородов нефти. Степень разложения нефти и нефтепродуктов зависит от численности и активности микроорганизмов. Биологическое окисление углеводородов нефти происходит через серию каталитических процессов с образованием промежуточных продуктов метаболизма: спиртов, альдегидов, кетонов, жирных и карбоновых кислот, которые в конечном итоге окисляются до углекислого газа и воды [66].

Тимергазина И.Ф. [123] отмечает, что процессы биодеструкции углеводородов нефти очень сложны, поэтому, при всем развитии науки в данной области, на сегодняшний момент ещё не сформировалось достаточно обоснованное и определённое представление об их механизме. Задача определения этого механизма очень трудна, так как на направление процесса биогенного окисления углеводородов нефти оказывают влияние многие факторы: окислительно-восстановительные процессы, температура, освещение, влажность, осмотическое давление, качественные и количественные свойства углеводородного загрязнения, качественные и количественные свойства микроорганизмов, доступность питательных веществ, ингибирующее действие некоторых компонентов нефти, водно-воздушный режим почв [48]. Помимо

перечисленных факторов, имеют значение макроморфологические и ферментативные свойства микроорганизмов, которые имеют значение при окислении индивидуальных углеводородов и их смесей [21].

1.5.1 Качественные и количественные свойства углеводородного загрязнения

Микроорганизмы, по мнению ряда авторов [20,30,45,49,83,116], способны использовать в процессе своей жизнедеятельности в качестве источника питания различные компоненты нефти, такие как алканы, алкены, моно- и полиароматические углеводороды, гетероциклические, галогенированные и метилированные органические соединения. Практически не существует органических соединений, которые не усваивались бы микроорганизмами. Как отмечает McKenzie N, все реакции микробиологического превращения углеводородов являются окислительными [151].

Как отмечают многие исследователи, структура углеводородов является важнейшим фактором, определяющим их способность использоваться в качестве субстрата различными микроорганизмами [29, 30, 92, 99, 101 139, 159].

По устойчивости к микробиологическому разложению углеводороды различаются следующим образом:

1) Биодеструкция алканов с длиной цепи C2 - C4 осуществляется только несколькими специализированными штаммами микроорганизмов. Алканы с числом атомов углерода в цепи C5-C9 токсичны для большинства микроорганизмов, однако могут метаболизироваться ими. Алканы C10 - C22 обычно легко разлагаются. Медленная биodeградация алканов с большей длиной цепи происходит до C44 включительно (н-алканы утилизируют *Penicillium* и *Pseudomonas* и другие культуры) [99].

2) Изоалканы труднее разлагаются микроорганизмами, чем н-алканы, так как метильные группы при вторичном и третичном атомах углерода затрудняют или полностью блокируют биodeградацию [161].

3) Алкены медленнее подвергаются биодеструкции, чем соответствующие алканы, вследствие их большей токсичности для микроорганизмов (их деградируют штаммы *Pseudomonas citronellolis*) [48].

4) Гомологи бензола (толуол, ксилолы и т.д.) при высокой концентрации могут быть токсичны для микроорганизмов, но при низком содержании сравнительно легко подвергаются биодegradации. Скорость биоразложения полициклических ароматических углеводородов уменьшается с увеличением числа колец в молекуле. В целом, ароматические углеводороды являются более сложными субстратами для разложения микроорганизмами, чем алифатические (*Nocardia*, *Acinetobacter*, *Pseudomonas mendosina*, *Pseudomonas stufzery*) [128].

5) Низкомолекулярные циклоалканы трудно поддаются биоразложению. Они используются микроорганизмами при низких концентрациях при умеренной скорости биоразложения [152]. Как отмечает Быстров Г.А. [23], разветвленность молекулы является важным фактором, влияющим на биодеструкцию: с увеличением разветвленности резко ухудшается усвоение молекулы грибами и бактериями. Влияние разветвленности проявляется больше, чем влияние молекулярной массы полимера [149].

Таким образом, ферментативное воздействие микроорганизмов на углеводороды нефти уменьшается в следующем ряду: n-алканы —> изоалканы —> низкомолекулярные ароматические углеводороды —> циклические алканы.

1.5.2 Качественные и количественные свойства микроорганизмов нефтедеструкторов

Микроорганизмы обладают избирательностью по отношению к различным углеводородам, причём эта способность определяется физико-химическими свойствами отдельных компонентов нефти [16]. Окисление углеводородов нефти при участии микроорганизмов происходит под действием энзимов [9]. Этот факт определен в ходе многочисленных экспериментальных исследований по окислению углеводородов штаммами микроорганизмов [67, 100].

Вопрос, посвященный исследованиям окисления углеводородов микроорганизмами, участвующих в биоразложении нефти и нефтепродуктов, обсуждался многими авторами [9, 18, 25, 30, 34, 39, 56, 61, 78, 103]. Это связано с актуальностью использования таких организмов в процессах очистки

нефтезагрязненных почв.

Способность использовать углеводороды нефти в процессе своей жизнедеятельности в качестве питательных субстратов характерна для микроорганизмов разных систематических групп: бактерий родов *Achromobacter*, *Acinetobacter*, *Alcaligenes*, *Arthrobacter*, *Bacillus*, *Brevibacterium*, *Citrobacter*, *Clostridium*, *Corynebacterium*, *Desulfovibrio*, *Eneribacter*, *Escherichia*, *Flavobacterium*, *Methanobacterium*, *Micrococcus*, *Micromonospora*, *Mycobacterium*, *Nocardia*, *Rhodococcus*, *Pseudomonas*, *Sarcina*, *Serratia*, *Spirillum*, *Streptomyces*, *Thiobacillus*, *Vibrio*), мицелиальные грибы (*Aspergillus*, *Cephalosporium*, *Penicillium*, *Mucor*, *Fusarium*, *Trichoderma*), дрожжи (*Candida*, *Debaryomyces*, *Endomyces*, *Endomycopsis*, *Hansenula*, *Rhodotorula*, *Saccharomyces*, *Torulopsis*, *Trichosporon*), цианобактерии (*Agmenellum*, *Aphanocapsa*, *Lyngbya*, *Microcoleus*, *Oscillatoria*, *Phormidium*, *Plectonema*) [64]. Однако, как отмечает Гузев В.Г. [30], мицелиальные грибы, дрожжи хотя и обладают высокой углеводородокисляющей активностью в загрязненных экосистемах, занимают второстепенное положение.

Согласно данным Кодиной Л.А. [57], большинство микроорганизмов, окисляющие углеводороды нефти, встречаются как в почвенной, так и в водной среде.

Таким образом, большое видовое разнообразие и высокое содержание микроорганизмов в очищаемой массе обуславливает эффективность биоразложения нефтепродуктов и их отдельных производных. Поэтому методы, направленные на повышение значений этих показателей, имеют первостепенную важность.

1.5.3 Газовоздушный режим

Предельная восстановленность большинства углеводородных соединений делает необходимым для их окисления присутствие кислорода [96]. В связи с этим обстоятельством, одним из главных факторов, влияющих на процесс очистки нефтезагрязненных почв, является доступность кислорода для аэробной

микробиоты. Микроорганизмам для окисления углеводов нефти необходимо наличие молекулярного кислорода, поэтому в анаэробных условиях процесс окисления затруднен и продолжительность процесса значительно увеличивается [124]. Дэгерменджи А.Г. отмечает [26], что весь кислород, поступающий к микроорганизмам, потребляется до некоторого минимального уровня, т.е. уровня аутостабилизации.

Колесниченко А.В. в своей работе [61] отмечает, что из более 100 видов бактерий, грибов, дрожжей, способных использовать нефтяные углеводороды в качестве источника энергии, только один принадлежит к анаэробам.

Таким образом, на практике для улучшения газовой среды используют различные методы обработки почвы, которые повышают качество аэрации, что, в свою очередь увеличивает активность микроорганизмов и усиливает окислительные процессы. В качестве таких методов применяют рыхление, вспашку, дискование [81]. Такая обработка почвы является методом воздействия на процесс очистки, стимулирующий самовосстановление загрязненных нефтью земель, так как способствует улучшению условий жизнедеятельности аэробных микроорганизмов, которые являются основными деструкторами углеводов, что отражается в положительном влиянии на микробиологическую и ферментативную активность [43]. Например, рыхление нефтезагрязненных почв увеличивает диффузию кислорода во всем объеме очищаемой массы, снижает концентрацию углеводов в почве за счет улетучивания низкомолекулярных фракций, а также способствует усреднению компонентов нефти и сообществ микроорганизмов в почве, что приводит к увеличению активной поверхности биодеструкции [42].

При анаэробных условиях или дефиците кислорода происходит не окисление, а сульфатредукция и метанообразование. При этом накапливаются токсичные для гидробионтов вещества: меркаптаны, сероводород и др. [62].

1.5.4 Питательные вещества и их доступность

Доступность загрязняющих веществ является ведущим фактором, влияющим на их биологическое разложение [143]. Биологическая доступность загрязнителя зависит от физико-химических процессов: сорбции и десорбции, диффузии и растворении [143]. Действие этих факторов основано на замедлении процесса переноса определенных веществ в водную фазу, где биологическая активность максимальна [140].

Интенсивность биодеструкции зависит от наличия и доступности биогенных элементов: азота, фосфора и калия [56]. Соотношение C:N:P, равное 20:1:0.15, необходимо, по мнению ряда авторов [93], для активного роста и размножения нефтеокисляющих микроорганизмов. Низкое содержание биогенных элементов изменяют путем внесения в почву минеральных удобрений, таких как нитроаммофоска, аммиачная селитра, карбамид и др. [5].

Согласно данным Худоркомовой А.А и др. [132], содержание тяжёлых металлов в нефтезагрязненных почвах, такие как медь, цинк, кобальт, никель, железо, в низких концентрациях необходимо для активной жизнедеятельности микроорганизмов, но в больших концентрациях они являются токсичными. С другой стороны, такие тяжелые металлы как ртуть, кадмий оказывают ингибирующее воздействие на процесс очистки даже в низких концентрациях.

1.5.5 Температурный режим

Температура является важным фактором биодеструкции углеводородов, который при прочих равных условиях определяет скорость биодеструкции углеводородов нефти. Оптимальные значения среднесуточных температур для процесса биоразложения нефти и нефтепродуктов в почве, по мнению ряда авторов [157,162], считается 20-37°C. Максимальная температура жизнедеятельности для большинства микроорганизмов составляет 70°C [144]. Регионы с повышенной среднегодовой температурой характеризуются большей интенсивностью самоочищения почв, чем регионы с относительно низкими среднегодовыми температурами. Согласно данным Михайловой Л.В.,

уменьшение температуры на 10°C снижает активность микроорганизмов в 2 - 4 раза [58]. Таким образом, относительно низкая температура значительно снижает скорость биохимических процессов.

Влияние низких значений температуры окружающей среды на микробную клетку заключается в том, что ее протоплазма уплотняется, и жидкая фаза превращается в лед, в связи с чем метаболизм между клеткой и окружающей средой становится затруднителен. При непродолжительном воздействии низкой температуры этот процесс обратим, т. е. после размораживания микроорганизмы восстанавливают свою жизнедеятельность [148]. При длительном воздействии низкой температуры в протоплазме клеток наступают необратимые изменения, и микроорганизмы погибают [67].

Повышенные температуры стимулируют испарение и разложение углеводов [161], а также улучшают биологическую доступность нефтепродуктов, увеличивая их растворимость, текучесть. Температуры с диапазоном значений 37- 68 °С могут активировать сообщества термофильных микроорганизмов, тем самым увеличив интенсивность биологической очистки. Микроорганизмы, неустойчивые к повышенным температурам, гибнут, а адаптированные термофильные бактерии начинают расти и размножаться. Однако многие бактерии мезофиллы имеют свои аналоги среди термофилов [155]. При воздействии высокой температуры, превышающей максимум выносливости микроорганизмов, происходит необратимая коагуляция белка в протоплазме микроорганизмов. Бактерии, не обладающие способностью образовывать споры, погибают при нагревании во влажной среде до 60-70 °С через 15-30 мин, до 80-100 °С — через несколько секунд или минут [73].

В природе бактериальные клетки постоянно подвергаются воздействию солнечной радиации. УФ-лучи губительны для микроорганизмов, так как инактивируют ферменты клетки и разрушают ДНК [116].

Температурный гомеостаз является характерной чертой большинства организмов и проявляется в способности поддерживать температуру открытой системы при помощи биохимических реакций [31]. Процессы биодеструкции,

связанные с окислением углеводов нефти, являются экзотермическими, в связи с этим при малых температурных потерях в окружающую среду наблюдается её рост внутри открытой системы [8]. При этом интенсивность удельного тепловыделения пропорциональна удельной скорости роста микроорганизмов. Каждый вид микроорганизмов имеет свою оптимальную температуру, выше которой их рост замедляется или прекращается [154]. При этом удельное тепловыделение снижается. После чего удельные скорости роста культуры увеличиваются, и процесс повторяется, пока не исчерпается питательный субстрат, и удельное тепловыделение снизится [7]. Таким образом, саморегулирование температуры массы микроорганизмов напрямую зависит от питательных веществ. Арзамасцев А.А. в своей работе [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**] предположил существование минимального количества начального субстрата, необходимого для запуска процесса саморегуляции.

Тепловой баланс процесса биоочистки нефтезагрязненной почвы можно представить в виде уравнения:

$$Q_{\text{рад}} + Q_{\text{возд}} + Q_{\text{сырья}} + Q_{\text{био}} + Q_{\text{ос}} + Q_{\text{исп}} + Q_{\text{разогр.}} + Q_{\text{дно}} = Q \quad (1.1)$$

где Q – общее тепловыделение;

$Q_{\text{рад}}$ – теплота солнечного излучения;

$Q_{\text{возд}}$ – теплопоступления (потери тепла) от инфильтрации воздуха;

$Q_{\text{сырья}}$ – теплопоступление с исходным сырьем;

$Q_{\text{био}}$ – теплота, выделяемая в ходе жизнедеятельности микроорганизмов;

$Q_{\text{ос}}$ – потери тепла в окружающую среду;

$Q_{\text{исп}}$ – потери тепла на испарение влаги;

$Q_{\text{разогр.}}$ – потери тепла на разогрев смеси;

$Q_{\text{дно}}$ – потери тепла через дно бурта.

Таким образом, температурный режим биоокисления углеводов будет зависеть от вида, количества, скорости роста микроорганизмов, доступных питательных веществ, качественных и количественных свойств загрязнённой почвы, а также внешних факторов окружающей среды. Это делает определение температуры процесса биодеструкции универсальным, простым и объективным

методом мониторинга процесса биоразложения углеводов при очистке почвы.

1.5.6 Влажность среды

Для жизнедеятельности микроорганизмов необходимо оптимальное содержание влаги в среде их обитания. Снижения уровня влажности ниже оптимальной границы приводит к обезвоживанию цитоплазмы, нарушается целостность цитоплазматической мембраны, что ведет к гибели клетки. Некоторые микроорганизмы под влиянием высушивания погибают уже через несколько минут, другие переходят в состояние анабиоза и сохраняют свои биологические свойства в течение нескольких лет [156].

Поэтому увлажнение почвы является одним из эффективных приемов воздействия на интенсивность биодеструкции и оказывает значительное воздействие на скорость очистки нефтезагрязненных почв. Улучшение водного режима путем полива позволяет нормализовать агрохимические свойства почвы, что влияет на перенос питательных веществ и микробиологическую активность [64]. Также влага образуется в результате разложения органического вещества – углеводов нефти. Однако избыточная влажность загрязненной почвы ухудшает газоздушный обмен вследствие уменьшения порового пространства и доступа кислорода для микроорганизмов. Согласно данным некоторых авторов[48], оптимальной является влажность 30-40%.

1.5.7 Кислотность среды

Кислотность почвы значимый фактор для процесса биодеструкции углеводов нефти и нефтепродуктов. Он может очень сильно варьироваться в диапазоне от 2,5 до 11 [35]. Оптимальными для роста и размножения микроорганизмов является нейтральная реакция среды [60]. Этот фактор имеет решающее значение для подзолистых почв с кислой реакцией среды при разложении нефти и нефтепродуктов. В этом случае применяют известкование

как наиболее эффективный и экономичный метод оптимизации кислотности среды [61]. Арзамасцев А.А. в своих исследованиях [6] отмечает наличие механизма саморегуляции рН у микроорганизмов рода *Pseudomonas* и *Candida*.

Таким образом, на процесс очистки нефтезагрязненных почв действуют биологические (вид микроорганизмов нефтеструктуров и их титр, видовое разнообразие микроорганизмов, количество микро- и макроэлементов в почве), и физико-химические факторы (температура, влажность, рН почвы, доступность кислорода, тип почвы, состав загрязнителя), внешние и внутренние [22, 25]. Также в мировой литературе [26] используется классификация факторов по их зависимости от количества микроорганизмов (микробной массы), т.е. факторы, которые обладают свойствами аутостабилизации или нет.

1.6 Математические модели биодеструкции углеводородов нефти

Математическое моделирование позволяет комплексно проанализировать воздействие всей совокупности факторов на процесс очистки нефтезагрязненных почв и получить адекватную оценку степени влияния каждого из них.

По данным Смагина А.В., в почвоведении исследования с применением методов системного анализа и математического моделирования встречаются не часто [114].

Классификация методов математического моделирования биотехнологических процессов основывается на том, какой элемент представляет большую важность:

1. Моделирование кинетики роста биомассы

Математический аппарат, используемый в большинстве случаев при моделировании микробиологических процессов, относится к типу уравнений движения и заимствован из области кинетики химических и биохимических процессов [Ошибка! Источник ссылки не найден.]. Так как процесс иодеградации проходит под действием ферментов, для него справедливо

уравнение Михаэлиса – Ментен [15], которое описывает зависимость скорости реакции, катализируемой ферментом от концентрации субстрата:

$$V = \frac{V_{max}S}{S+K_s} \quad (1.2)$$

где V_{max} — максимальная скорость реакции; K_s — константа Михаэлиса, численно равна концентрации субстрата, при которой скорость реакции составляет половину от максимальной; S — концентрация субстрата.

Основное уравнение роста популяции, используемое при описании процессов роста и размножения микроорганизмов:

$$\frac{dN}{dt} = \mu N \quad (1.3)$$

где N – плотность биомассы, t – время.

Кинетическая кривая роста микроорганизмов в процессе микробиологического синтеза при периодическом способе культивирования имеет сложный характер и состоит из ряда фаз (рисунок 1.2): лаг-фазы, экспоненциальной фазы, фазы затухающего роста, стационарной фазы, фазы гибели микроорганизмов[24].

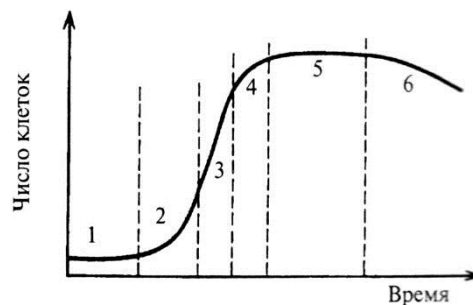


Рисунок 1.2 – Динамика изменения численности микроорганизмов в почве, загрязнённой высокими дозами нефти

В первый период (лаг-фаза) численность популяции не увеличивается, что соответствует реакции нулевого порядка. Аналогичная зависимость имеет место в стационарной фазе. Для остальных периодов кинетика оказывается более сложной. В качестве кинетической модели роста популяции в условиях периодического процесса используют модели Кобозева, Моно, Андрюса, Перта, Мозера, Бергтера, Хиншельвуда, Иерусалимского и др., которые устанавливают

зависимость удельной скорости роста микроорганизмов от концентрации субстрата. Арзамасцев А. А. [8] данные модели относит к типам «Моно». Данные модели имеют ряд достоинств: относительная простота, откуда следует небольшое количество коэффициентов, а также возможность их идентификации по экспериментальным данным, широко распространены и отработаны процедуры получения решения. Модели могут быть как детерминированные, так и стохастические [63]. Однако эти модели не учитывают ряд факторов, сопутствующих биодеструкции: диффузионные процессы переноса субстратов в зону реакции и отвода продуктов; возрастную, фазовую, физико-химическую, морфологическую и другие виды неоднородности самой популяции микроорганизмов. Данные модели и используются многими авторами, однако существует много обоснованной критики в их адрес [7]. Поэтому во многих случаях моделирования процесса биодеструкции имеются попытки учесть различные виды разнородности популяций микроорганизмов при их росте и размножении. Так, Печуркин Н.С. и Терсков И.А. предложили уравнение, учитывающее наличие живых, мертвых и поврежденных клеток в популяции микроорганизмов [91]. Физиологическая и биохимическая разнородности микробной популяции рассматривались в работах Кафарова В.В. с соавторами [53], Фишмана В. [146]. Однако полученные уравнения этой группы сильно упрощены в представлении структуры гетерогенности.

Романовский Ю. М. с соавторами [104] описали действие биологической инерционности в виде дифференциального уравнения первого порядка, которая наиболее заметно проявляется на начальном этапе культивирования (лаг-фаза), когда клетки адаптируются к новым субстратам и их концентрациям.

Описанные модели основаны на простых кинетических уравнениях, не модифицированных для объяснения влияния таких почвенных факторов, как кислотность, температура и влажность.

2. Моделирование кинетики убыли субстрата

Кинетика убыли субстрата в общем виде описывается следующим выражением:

$$-\frac{dS}{dt} = Q_1 + Q_2 + Q_3 \quad (1.4)$$

где Q_1 – затраты субстрата на рост и размножение микроорганизмов;
 Q_2 – затраты субстрата на поддержание жизнедеятельности микроорганизмов;
 Q_3 – затраты субстрата на образование продукта реакции.

В случае реакции первого порядка скорость разложения представляет собой сумму скоростей разложения отдельных компонентов:

$$\frac{dS}{dt} = K_1 S_1 + K_2 S_2 \dots + K_n S_n \quad (1.5)$$

где K и S представляют собой константу скорости и начальную концентрацию субстрата соответственно, а « n » - количество компонентов.

Многие модели, основанные на таком представлении о разложении органического вещества, содержат только два члена, один для легко разлагающихся компонентов и один для более устойчивых к биодegradации соединений.

Мураяма [150] анализировал разложение соломы в почве при помощи следующей модели (формула 1.5):

$$Y_t = C_1 e^{-K_1 t} + C_2 e^{-K_2 t} \quad (1.6)$$

где Y_t — остаточный субстрат в момент времени t (в процентах от начального количества субстрата);

C_1 и C_2 — начальные количества субстратов, которые разлагаются с константами скорости K_1 и K_2 соответственно.

Окада с соавторами в случае загрязнения твердыми металлами в своей работе разбивали смеси на три компонента: легко-, трудно-, нерастворимые компоненты [153].

Модели первого и второго порядка, согласно уравнению Михаэлиса—Ментен, могут быть усложнены, чтобы отразить явление катаболитной репрессии [147]. При катаболитной репрессии разложения одного или группы углеродных субстратов не происходит до тех пор, пока не истощатся запасы энергетически

более благоприятных субстратов. Также этот эффект наблюдается при накоплении промежуточных продуктов разложения [89].

Первую модель, в которой объединились различные аспекты разложения органического вещества, предложил и обосновал Смит [160].

Таким образом, как отметил Тейт Р. [120], сложные процессы биодеструкции углеводов могут быть относительно верно аппроксимированы при сочетании уравнений первого порядка и Михаэлиса – Ментен.

3. Моделирование кинетики образования продукта реакции.

Основным уравнением кинетики образования продукта реакции является выражение:

$$\frac{dP}{dt} = qN \quad (1.7)$$

где P – концентрация продукта реакции, q- удельная скорость синтеза продукта реакции.

4. Моделирование внешних параметров процесса (температура, кислотность среды)

Температурное влияние, по аналогии с химической кинетикой, часто пытаются описывать законом Аррениуса [137]:

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (1.8)$$

где A- предэкспоненциальный множитель; R- универсальная газовая постоянная; E_a – энергия активации; T-абсолютная температура.

Однако данное уравнение описывает только увеличение скорости роста и совсем не учитывает реальную зависимость роста микроорганизмов от температуры имеет характер кривой с экстремумом. Этот эффект объясняется тем, что в биомассе одновременно протекают процессы синтеза и разложения. На этой основе уравнение Аррениуса модифицируют:

$$k = A_1e^{-E_1/RT} - A_2e^{-E_2/RT} \quad (1.9)$$

где A_1 и A_2 – соответственно предэкспоненциальные множители для синтеза и распада биомассы; E_1 и E_2 – энергии активации этих процессов.

Другим направлением оценки температурного влияния является использование уравнения эффективной теплопроводности в частных производных параболического типа [41]:

$$c(z, t) \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[\lambda(z, t) \frac{\partial T}{\partial z} \right] + f_{ист} \quad (1.10)$$

где T – температура почвы в точке z в момент времени t ; $f_{ист}$ – внутрипочвенный источник тепла, c – объемная теплоемкость; λ – коэффициент теплопроводности. Нижняя граница $z=0$ совпадает с уровнем грунтовых вод, а верхняя — с поверхностью почвы.

Попытки учесть все разнообразие факторов, влияющих на процесс микробиологического разложения, привели ряд исследователей [24, 34, 83, 84] к описанию этого процесса в системе дифференциальных уравнений.

Например, Водопьянов В.В. и Киреева Н.А. в своей работе [24] вывели математическую модель процессов биодеструкции углеводородного загрязнения в виде системы из 4 дифференциальных уравнений.

Другим направлением математического моделирования, который часто применяется на практике, является моделирование по принципу «черный ящик». Такое моделирование носит чисто эмпирический характер и не описывает структуры процесса. Также в большей степени сильно зависит от начальных допущений, например, для каждой технологии по биодеструкции углеводородов свое эмпирическое уравнение. Однако на сегодняшний день в большинстве случаев известен характер факторных зависимостей, что делает применение данного метода достаточно простым и практичным в рамках одной технологии по биодеструкции углеводородов. Например, Руденко Е.Ю. в своих исследованиях [106] по биодеструкции нефтешламов с использованием пивной дробины и кизельгура проводила множественный регрессионный анализ, где в качестве факторов использовала время и начальные количества элементов смеси.

Таким образом, математическое моделирование процессов биодеструкции углеводов часто рассматривают как процесс синтеза и гибели микроорганизмов, которые в ходе своей жизнедеятельности используют углеводороды нефти в качестве источника питания. Для описания математических моделей применяют уравнения первого порядка химической кинетики и Михаэлиса-Ментен, модифицируя и комбинируя их в системы дифференциальных уравнений. Добавляют в систему уравнений выражения для материальных потоков субстрата и продукта реакции для получения полной картины процесса биологического разложения. Если в ходе полевых исследований появляются расхождения с моделями, то их усложняют, добавляя новые элементы. Для описания всех аспектов процесса также учитывают влияние абиотических факторов. Однако для этого необходим большой объем экспериментальных данных и длительные исследования, в обратном случае используют приемы множественного регрессионного анализа по модели «черный ящик». При этом такие модели будут разными в каждом конкретном случае.

Так как процесс биологического разложения субстрата микроорганизмами можно рассматривать с позиции роста и гибели микроорганизмов, убыли субстрата и образования продукта реакции, а также, вследствие того, что задачей исследования является повышение эффективности очистки нефтезагрязненных почв, то в первую очередь необходимо рассматривать математические модели с позиции убыли субстрата, которым в данном случае являются углеводороды нефти.

ГЛАВА 2. ОЧИСТКА НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННОЙ ПОЧВЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЛУЗГИ ПОДСОЛНЕЧНИКА

2.1 Технология очистки нефтезагрязненных почв с использованием навоза крупного рогатого скота и лузги подсолнечника

Наиболее известной, широко апробированной, простой в исполнении и экономичной является технология, где в качестве носителя углеводородокисляющей микрофлоры применяется подстилочный навоз КРС [88]. Данная технология позволяет за 90-110 дней теплого периода года отчистить от углеводов почву, донные отложения, механические примеси и др. Поэтому эту технологию взяли за основу для усовершенствования путем использования лузги подсолнечника.

Базовая технология очистки нефтезагрязненных почв заключается в выполнении следующих основных операций. Загрязнённую нефтью и нефтепродуктами почву смешивают с органическими компонентами. В качестве последних применяются растительные остатки, которыми могут быть измельченная надземная часть сорных и культурных растений, солома, подстилочный навоз, торф, отработанный компост из-под шампиньонов, активные илы очистных сооружений промышленных предприятий и т.п., в которые перед внесением в загрязненную почву добавляют многокомпонентное минеральное удобрение в количестве 0,5-1,5 кг на 1 тонну органических компонентов для усиления питания и ускоренного активного размножения почвенной микрофлоры, прежде всего углеводов разлагающих микроорганизмов. Наиболее часто в качестве органических компонентов применяют подстилочный навоз, как наиболее распространенный отход сельскохозяйственной промышленности. Поддержание рН среды на уровне 5,5-8,0 необходимо для снижения агрессивных свойств почвы по отношению к микрофлоре и создания условий по кислотности для ее эффективного размножения. В этих целях используют кальцийсодержащие добавки.

Укладывают полученную массу в бурты высотой до 4 м и шириной основания до 7 м, каждые 5-10 дней в течение 1-3 месяцев проводят аэрирование компоста путем перекладки бурта для удаления углекислого газа, выделяемого при биодеструкции углеводов, а также создания пористости и условий проникновения в образованную структуру кислорода. Влага, образующаяся при биодеструкции углеводов, используется микрофлорой для поддержания жизнедеятельности. Таким образом, снижение объема воды, образующейся при биодеструкции, происходит благодаря усвоению ее самими микроорганизмами и искусственно увеличивать испарение не требуется.

При температуре воздуха ниже $+20^{\circ}\text{C}$, загрязненная почва и навоз КРС будут иметь температуру $+12-+15^{\circ}\text{C}$, при этом необходимо активизировать углеводородокисляющую и другую микрофлору органики поверхностным внесением азотных или азотно-фосфорных минеральных удобрений из расчета 0,05% или 0,5 т минерального удобрения на 1000 т полуперепревшей органики.

Начиная с третьего дня после укладки компоста в бурты осуществляется контроль за ходом биодеструкции углеводов НСО и органики по изменению температуры компостной массы. Наиболее интенсивно окисление происходит при температуре $66-68^{\circ}\text{C}$ со знаком плюс в глубине бурта 0,3-0,5 м на высоте 1 м от поверхности площадки, что указывает на благоприятное сочетание создаваемых условий и, прежде всего, обеспеченность кислородом.

Аэрирование компостной массы производится:

- 1) При проявлении тенденции к затуханию процессов, - снижению температуры компостной массы с $66-68^{\circ}\text{C}$, до $40-42^{\circ}\text{C}$;
- 2) При отсутствии признаков начала процесса деструкции углеводов (температура внутри буртов не возрастает) через 7-8 дней укладки компостной массы в бурты. Аэрирование выполняется перекладкой буртов экскаваторами с вылетом стрелы до 12м.

Роль измельченной соломы злаковых культур в приготовляемой смеси подстилочного навоза КРС с нефтезагрязненной почве в качестве разрыхлителя заключается в создании пористости компостной массы и обеспечения аэрации,

своевременном отводе избыточно образующейся при биодеструкции углеводородов влаги. На наш взгляд, фактором, сдерживающим увеличение объемов обезвреживания нефтезагрязненной почвы по данной технологии, является изменения способов навозоудаления на бесподстилочные с использованием гидравлических систем.

Учитывая, что в ряде предприятий перерабатывающей промышленности ежегодно образуется огромное количество трудно утилизируемых, пожароопасных отходов, традиционное размещение которых на полигоне ТБО и в несанкционированных местах нередко приводит к возгораниям и значительному загрязнению окружающей среды. Одним из таких видов отходов является лузга подсолнечника, образующаяся на маслоэкстракционных заводах. Так, например, на Безенчукском МЭЗ Самарской области ежегодно образуется до 300 тыс. м³ лузги подсолнечника. Таким образом необходимо создание технологий, позволяющих перерабатывать лузгу подсолнечника безопасно и полезно для окружающей среды.

Совершенствование существующей базовой технологии по очистке нефтезагрязненной почвы заключается в замене части навоза крупного рогатого скота лузгой подсолнечника.

Для этих целей необходимо провести однофакторные и многофакторные эксперименты для выявления потенциальной возможности применения и условий использования лузги подсолнечника в процессах биодеструкции углеводородов нефти с применением подстилочного навоза крупного рогатого скота.

2.2 Математическое описание процесса очистки нефтезагрязненных почв

Процесс очистки нефтезагрязненных почв основан на снижении содержания нефтепродуктов, значение остаточного содержания которых напрямую связано с эффективностью применения той или иной технологии биодеструкции. Таким образом, математическую зависимость удобнее всего строить на основе убыли субстрата - углеводородов нефти.

Воспользуемся уравнениями для описания процесса биодеструкции парацетамола, п-аминофенола [111]. Так как в навозе КРС содержится более 100 тыс. видов микроорганизмов, то в данном случае все разнообразие микробиоты, участвующей в процессе биодеструкции, будем считать единой совокупностью.

Убыль субстрата опишем уравнением кинетики первого порядка типа:

$$\frac{dS}{dt} = -M(t)S \quad (2.1)$$

Где $M(t)$ - константа, линейно зависящая от времени.

$$M(t) = at + b \quad (2.2)$$

Где параметр «b» имеет размерность [1/ время] и отвечает за скорость процесса биодеструкции, а параметр «a» имеет размерность [1/ время²] и отражает величину ускорения или замедления процесса биодеструкции во времени.

Интегрируя уравнение 2.1 получим выражение:

$$S = S_0 e^{-(b+\frac{at}{2})t} \quad (2.3)$$

Параметры a и b также являются динамическими и зависят от времени, т.е. для момента времени t_k , где $k = 1, 2, 3 \dots k_n$ уравнение 2.3 примет вид:

$$S_{t_k} = S_0 e^{-(b_{t_k} + \frac{a_{t_k} t}{2})t} \quad (2.5)$$

Таким образом, определим возможности и адекватность применения уравнений 2.1 и 2.2 для описания процесса биодеструкции углеводов нефти при использовании большой совокупности микроорганизмов.

Одним из основным критериев эффективности применения биотехнологий по очистке нефтезагрязненных почв является степень биодеструкции, которая показывает долю углеводов, разложившихся к моменту времени t_k .

Степень биодеструкции углеводов нефти будет определяется уравнением:

$$R = 1 - \frac{S_{t_k}}{S_{t_0}} \quad (2.6)$$

где R – степень биодеструкции углеводов на временном интервале от t_0 до t_k ; S_{t_k} и S_{t_0} – содержание нефтепродуктов в момент времени t_k и t_0 соответственно.

Выразим S_{t_k} из выражения 2.6, получим уравнение:

$$S_{t_k} = (1 - R) * S_{t_0} \quad (2.7)$$

Значение степени биодеструкции углеводородов нефти найдем в ходе экспериментальных исследований эмпирическим методом, используя математическую модель «черного ящика».

Приравняем уравнения 2.5 и 2.7, в результате получим:

$$R = 1 - e^{-(b - \frac{a}{2}t)t} \quad (2.8)$$

Сравнивая значения степени биодеструкции, полученных по уравнению 2.8, со значениями, полученными в ходе проведения многофакторных экспериментов, определим адекватность последних.

$$R = f(T, t, t_1, P, pH, W_{\text{лузга}}, W_{\text{н}}, R_1, R_{11}, C, K); \quad (2.9)$$

где T - температура компостируемой почвы, °C; t – продолжительность биодеструкции, сутки; t_1 – коэффициент, учитывающий сезонные колебания температуры окружающей среды; P – влажность очищаемой массы; pH – кислотность среды; $W_{\text{лузга}}$, $W_{\text{н}}$ – доля лузги подсолнечника и навоза крупного рогатого скота соответственно; R_1 – количественный показатель содержания нефтепродуктов в очищаемом объеме; R_{11} – коэффициент, учитывающий особенности состава загрязнённых углеводородами земель; C – коэффициент, учитывающий особенности используемой технологии по очистке почвы от загрязнения; K – коэффициент, учитывающий почвенно-климатические особенности региона.

Следовательно, с учетом вышеизложенного, можно выделить группу факторов, определяющих процесс биодеструкции. Наибольшее влияние на динамику процесса оказывает температура и влажность. Однако температура и влажность процесса биодеструкции - это параметры, изменяющиеся во времени, которые в свою очередь зависят от состояния среды. Именно среда обитания микроорганизмов характеризуется содержанием необходимого количества наполнителя, способного значительное время не только сохранять, но и поддерживать необходимое количество тепла достаточное для течения биодеструктивных процессов. Как с научной, так и с практической точки зрения

нас в большей степени интересует не факт наличия того или иного компонента, а их дозы. Следовательно, обозначив дозу лузги подсолнечника по отношению к навозу крупного рогатого скота буквой «А», запишем:

$$R = f(A, t); \quad (2.10)$$

$$A = W_{\text{лузга}}/W_{\text{н}} \quad (2.11)$$

Таким образом, система уравнений 2.10 и 2.8 позволит получить значения коэффициентов «а» и «b», отвечающих за скорость и ускорение процесса биодеструкции, основываясь не на остаточном содержании углеводов, что связано с проведением трудоемких анализов, как в уравнении 2.5, а на основе относительного содержания основных компонентов в очищаемой массе, что позволит улучшить систему принятия решений в ходе очистки нефтезагрязненных земель в полевых условиях.

ГЛАВА 3. ПРОГРАММА И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

3.1 Программа экспериментальных исследований

Согласно рекомендациям [2,80] и в соответствии с поставленными задачами, была разработана программа экспериментальных исследований, которая включала:

- Полевые исследования очистки нефтезагрязненных почв (НП) с использованием лужки подсолнечника с целью определения её роли в этом процессе;
- Лабораторные исследования с целью определения физико-химических свойств, участвующих в процессах биоразложения компонентов, а также для мониторинга процессов биодеструкции, происходящих в полевых исследованиях;
- Определение эколого-экономических показателей усовершенствованной технологии очистки нефтезагрязненных почв с использованием лужки подсолнечника.

3.2 Методики экспериментального исследования

3.2.1 Методика проведения полевого эксперимента

Полевой эксперимент проводился на специализированной площадке компании ООО «НПП Экотон» в р.г. Новокуйбышевск, Самарская область. Район проведения опытов расположен в засушливой северной части степного Заволжья. Климат района умеренно-континентальный с преобладанием в течение года ясных и малооблачных дней. Первоначальная подготовка площади заключалась в проведении следующих операций: создание изоляционного глиняного экрана толщиной 0,5 м для предотвращения миграции нефти и нефтепродуктов вниз лежащие горизонты, выравнивания и уплотнения площадки с использованием

спецтехники. Экспериментальные исследования проводились согласно методике Доспехов В.А. [37].

Базовый вариант технологии биодеструкции углеводородов осуществлялся путем формирования подложки из навоза крупного рогатого скота (КРС) и добавления в него нефтезагрязненной почвы (рисунок 3.1).



Рисунок 3.1 – Формирование подложки

Состав образованной таким образом биомассы усредняли путем перемешивания (рисунок 3.2).



Рисунок 3.2 – Перемешивание образованной массы с помощью спецтехники

В качестве органических компонентов использовали навоз КРС. Укладывали полученную массу в бурты высотой 1,5-1,7 м и шириной основания 4-4,5 м.

Предлагаемое совершенствование технологии компании ООО «Экопром» заключается в добавлении лузги подсолнечника и достижении оптимальной степени биодеструкции углеводородов при уменьшении количества, подстилочного навоза КРС. Для этого первоначально на подложку из лузги размещались нефтезагрязненная почва и навоз КРС, образованную массу перемешивали и формировали бурт конусообразной формы с шириной основания 4,0-4,5 м и высотой 1,5-1,7 м. (рисунок 3.3 и 3.4)



Рисунок 3.3 – Формирование буртов



Рисунок 3.4– Сформированные бурты

Соотношения элементов смеси варьировались следующим образом (таблица 3.1):

Таблица 3.1 – Схема опытов

№ группы	№ варианта	Наименование элементов смеси	Соотношение элементов смеси (объемное)
1	1	Навоз КРС / лузга подсолнечника / НП	0,40/0,10/0,50
	2		0,30/0,20/0,50
	3		0,25/0,25/0,50
	4		0,20/0,30/0,50
	5		0,10/0,40/0,50
	6	Навоз КРС / Нефтезагрязненная почва	0,5/0,5
2	1	Лузга подсолнечника / Нефтезагрязненная почва	0,50/0,50
	2		1,00/0,50
	3		2,00/0,50
	4	Нефтезагрязненная почва	
3	1	Фоновый незагрязненный участок	
	2	Загрязненный участок	
	3	Навоз КРС / НП	0,50/0,50
	4	Навоз КРС / лузга подсолнечника / НЗ	Оптимальное соотношение

Доля очищаемой нефтезагрязненной почвы, исходя из экологической целесообразности, составляла 50% во всех случаях.

Схема расположения вариантов биодеструкции на площадке отображена на рисунке 3.5:

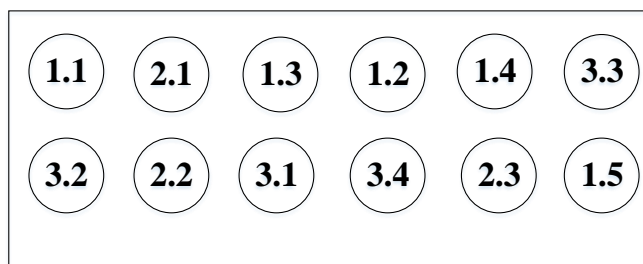


Рисунок 3.5 – Схема расположения вариантов биодеструкции на организованной площадке

Очищаемая масса в ходе процесса биодеструкции равномерно перемешивалась каждые 20 дней, согласно рекомендациям [21, 88, 134], для дополнительной аэрации и удаления углекислого газа, выделяемого при биодеструкции углеводородов (рисунок 3.6).



Рисунок 3.6 – Аэрирование буртов с помощью спецтехники

Сумма осадков за вегетационный период составила 93 мм в 2013 г., 78 мм в 2014 г., 117 мм в 2015 г. Средняя за вегетационный период температура воздуха составила плюс 18,6 °С в 2013 г, плюс 17,2°С в 2014 г, плюс 17,1°С в 2015 г. Годы исследований характеризовались как средне засушливые при ГТК 0,7 в 2013 г.,

0,6 в 2014 г, 0,8 в 2015 г. Все эксперименты проводились в трехкратной повторности.

3.2.2 Методика отбора проб

Отбор проб осуществлялся каждые 30 дней с каждого варианта. Масса объединённой пробы с каждого бурта составляла 0,5 кг. Отбор проб производился следующим образом: с каждого варианта отбиралась одна объединённая проба, составленная из 6 местных проб (рисунок 3.7).

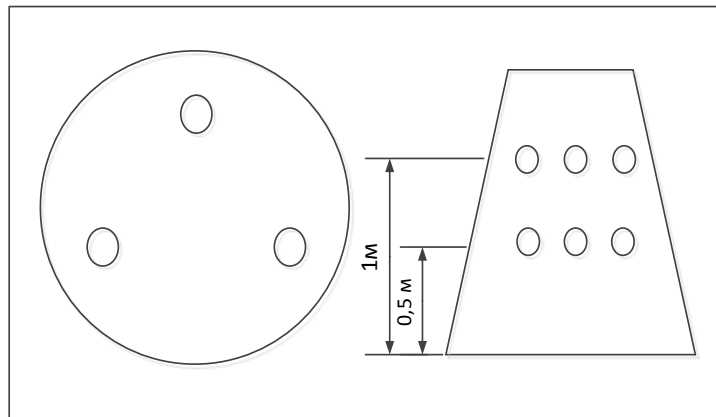


Рисунок 3.7 – Точки отбора проб для конусообразных вариантов формирования насыпи

Местные пробы отбирались на глубине бурта 0,5 м и высоте 0,5 и 1 м. Местные пробы объединялись, перемешивались в емкости и отбиралась, не менее чем из 5 мест, одна объединённая проба с каждого бурта. Полученные образцы упаковывались в полиэтиленовые пакеты с застежкой и этикеткой, на которую записывали номер образца и дату отбора проб. Отбор проб проводился в соответствии с ПНДФ 12.1:2:2.2:2.3.2-03 «Отбор проб почв, грунтов, осадков биологических очистных сооружений, шламов промышленных сточных вод».

3.2.3 Методики определения физико-химических показателей нефтезагрязненных почв

3.2.3.1 Методика определения плотности и влажности нефтезагрязненных почв

Анализ плотности и влажности нефтезагрязненных почв проводили, руководствуясь стандартами в этой области «ГОСТ 20915-75. Сельскохозяйственная техника. Методы определения условий испытаний» и «ГОСТ Р ИСО 11465- 2011. Качество почвы. Определение массовой доли сухого вещества и массового отношения влаги гравиметрическим методом»

Степень уплотнения определяли по формуле 3.1:

$$\sigma = \frac{\rho_0 - \rho}{\rho_0} \quad (3.1)$$

Где σ - степень уплотнения в момент времени t ; ρ_0 – начальная плотность; ρ – плотность в момент времени t .

Влажность определяли по разности масс бюксов до и после сушки по формуле 3.2:

$$W = \frac{m_2 - m_1}{m}, \quad (3.2)$$

Где, m_1 - масса бюксы с нефтешламом после высушивания; m_2 - масса бюксы с нефтешламом до высушивания; m – масса навески.

Плотность нефтешлама определяли по формуле 3.3:

$$V = M/V, \quad (3.3)$$

где M – масса сухой почвы, г; V – объем цилиндра, см³ ($V = \pi r^2 h$, где h – высота цилиндра-бура, см; r – внутренний радиус заостренного конца цилиндра, см).

3.2.3.2 Методика определения степени кислотности нефтезагрязненных почв

Определение степени кислотности на рН-метре заключалось в извлечении водорастворимых солей из почвы дистиллированной водой при отношении почвы к воде 1:5, фильтрации осадка и анализ фильтрата на соответствующем приборе по ГОСТ 26423-85 «Почвы. Методы определения удельной электрической проводимости, рН и плотного остатка водной вытяжки».

3.2.3.3 Методика определение массовой доли нефтепродуктов в нефтезагрязненных почвах

Содержание нефтепродуктов в нефтезагрязненных почвах определяли флуориметрическим методом, который заключается в последовательном проведении следующих операций:

1. Экстракция нефтепродуктов из образца гексаном.
2. Концентрирование экстракта и очистка его методом колоночной хроматографии.
3. Измерение интенсивности флуоресценции очищенного экстракта на анализаторе жидкости «Флюарат-02-3М»

Все работы проходили согласно ПНД Ф 16.1:2.21-98.

Концентрацию остаточных нефтепродуктов в пробе почвы вычисляли по формуле 3.4:

$$X_{\text{изм}} = \frac{(C_{\text{изм}} - C_{\text{хол}}) * V * V_2 * V_{\text{элюат}}}{M * V_1 * V_{\text{ал}}} \quad (3.4)$$

где $X_{\text{изм}}$ — содержание остаточных нефтепродуктов в пробе почвы, мг/кг;

$C_{\text{изм}}$ — концентрация остаточных нефтепродуктов в гексановом растворе, измеренная на приборе, мг/дм³;

V - конечный объём гексанового раствора, дм³;

V_1 - объём экстракта, взятый для разбавления, дм³;

V_2 - объём экстракта, полученный после разбавления, дм³;

$V_{\text{ал}}$ - объём аликвоты экстракта, введенной в хроматографическую колонку, дм³;

$V_{\text{элюат}}$ - объём элюата, полученного после пропускания экстракта через колонку, дм³.

3.2.3.4 Методика определения фракционного состава нефти в загрязненных почвах

Фракционный состав нефти в загрязненной почве определялся согласно ГОСТ 2177-99 «Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава» Сущность метода заключается в перегонке 100 см³ образца при условиях,

соответствующих природе продукта, и проведении постоянных наблюдений за показаниями термометра и объемами конденсата.

3.2.4 Методика определения физико-химических свойств лузги подсолнечника

Определение физико-химических свойств лузги подсолнечника заключается в определении следующих показателей:

1. Сорбционная емкость по нефтепродуктам;

Количество адсорбированной лузгой нефти оценивали согласно ТУ214-10942238-03-95 с некоторыми доработками, предложенными Чухаревой Н.В. и Шишминой Л.В. [135]. Сначала проводили холостое испытание с целью определения нефти, удерживаемой сеткой. Для этого изготовили из сетки сферическую ловушку. При помощи весов определяли вес пустой сетки M_c . Далее в стеклянную чашку наливали 200 мл нефти, опускали туда ловушку из сетки, чашку прикрывали стеклом. Время контакта с нефтью составляло 20 мин. По истечении указанного времени ловушку вынимали и подвешивали за крючки над стаканом так, чтобы она не касалась стенок и дна. В течении 20 мин нефть стекала с ловушки. Для определения массы нефти, удерживаемой ловушкой, на весах размещали подставку, определяли его массу $M_{\text{подставки}}$. Массу нефти M_0 , удерживаемой сеткой, определяли по формуле 3.5:

$$M_0 = \frac{\sum_{i=1}^n M_i}{n} - M_{\text{подставки}} - M_c \quad (3.5)$$

Где $M_{\text{подставки}}$ - масса подставки, г;

M_c – масса сетки, г;

M_i -масса сетки с адсорбированной нефтью и подставкой

Количество адсорбированной нефти лузгой определяли аналогичным способом с добавлением в ловушку 100 г лузги.

Массу нефти $M_{\text{лузга}}$, адсорбированную на лузге, определяли по формуле 3.6:

$$M_{\text{лузга}} = M_{\text{изм}} - M_0 - M_c - M_{\text{подставки}} \quad (3.6)$$

Где $M_{\text{изм}}$ - масса ловушки с лузгой на подставке после адсорбции.

Нефтеемкость лузги определяли по формуле 3.7:

$$H = \frac{M_{\text{лузга}}}{m_{\text{навески}}} \quad (3.7)$$

где H - нефтеемкость лузги, г/г;

$m_{\text{навески}}$ – масса навески лузги (100 г), г.

Насыпную плотность определяли путем взвешивания пробы лузги в мерном сосуде. Насыпную плотность лузги определяют, как в состоянии естественной влажности, так и в сухом состоянии. При определении насыпной плотности лузги в сухом состоянии используется сосуд вместимостью 1 литр, а при влажном 10 литров.

Влажность лузги определяли гравиметрическим методом. Помещали навеску лузги 5-10 г в заранее взвешенные керамические бюксы, которые помещали в сушильный шкаф и сушили при температуре 105 °С в течение 4-6 часов. Влажность определяли по разности масс бюксов до и после сушки по формуле 3.8:

$$W = (m_2 - m_1) / m, \quad (3.8)$$

где m_1 - масса бюксы с нефтезагрязненной почвой после высушивания; m_2 - масса бюксы с нефтезагрязненной почвой до высушивания; m – масса навески.

Определение химических свойств лузги сводится к определению её химического состава.

Определение лигнина в лузге основан на выделении его из продукта путем кислотного гидролиза в виде нерастворимого остатка согласно «ГОСТ 26177-84 Корма, комбикорма. Метод определения лигнина». Определение целлюлозы проводилось с помощью азотно-спиртового метода, описанного в работе [130]. Гемицеллюлозу, азот, смолы, воскообразные вещества определяли согласно методикам, изложенным в работе [95].

3.2.5 Методика определения микробиологических свойств лужи подсолнечника

Микробиологический анализ осуществлялся методом разведения. Для анализа отбиралась проба 1 грамм образца. Разведение для грибов 10^3 , актиномицетов 10^4 , микромицетов – 10^5 . Навеску усреднённой пробы почвы (1 г) переносили в колбу, содержащую 100 мл стерильной водопроводной воды, и взбалтывали на качалке (180 об/мин) в течение 30 мин. Из полученной суспензии делали высеив на агаризованные среды по стандартной методике. Инкубировали при 24°C в термостате. После этого производили подсчёт выросших колоний. Для учета микромицетов использовали питательную среду Чапека, актиномицетов-аммиачный агар, бактерий - мясопептонный агар. Количественный учет бактерий проводился на третий день, актиномицетов на 5-7 день, микромицетов на 7-10 день. Исследования проводили, также руководствуясь рекомендациями Нетрусова А. И. и др.[75, 94].

3.2.6 Методика определения температурно-временных показателей процесса биодеструкции углеводов

Время активации процесса биодеструкции углеводов - время от начала эксперимента до точки, когда температура компостной массы достигнет нижней границы рабочей температуры процесса, которая определялась в соответствии с методикой, рекомендованной Бурлака В.А.[21]. Рабочая температура - это температура процесса, при которой наблюдается наибольшая степень биоразложения (эффективность) углеводов нефти и находится в пределах от 40°C до $64-68^{\circ}\text{C}$. Нижняя граница обусловлена тем, что эффективность биоразложения менее 35% нецелесообразна в рамках исследуемой технологии. Верхняя граница обусловлена тем, что при температуре 70°C и более наступает гибель большей части жизнеспособных микроорганизмов.

Время активации процесса биодеструкции соответствует периоду, когда микроорганизмы только привыкают к новому субстрату, адаптируются к нему (лог-фаза) и начинается их экспоненциальный рост и размножение.

Продолжительностью активного периода биodeградации считается временной промежуток, начало которого совпадает со временем активации процесса биодеструкции, а конец совпадает со временем, когда температура опускается ниже минимальной границы рабочей температуры процесса.

Температура компостной массы определялась с помощью электронного термометра с щупом длиной 50 см с насечками на 10 и 30 см. (Рисунок 3.8)

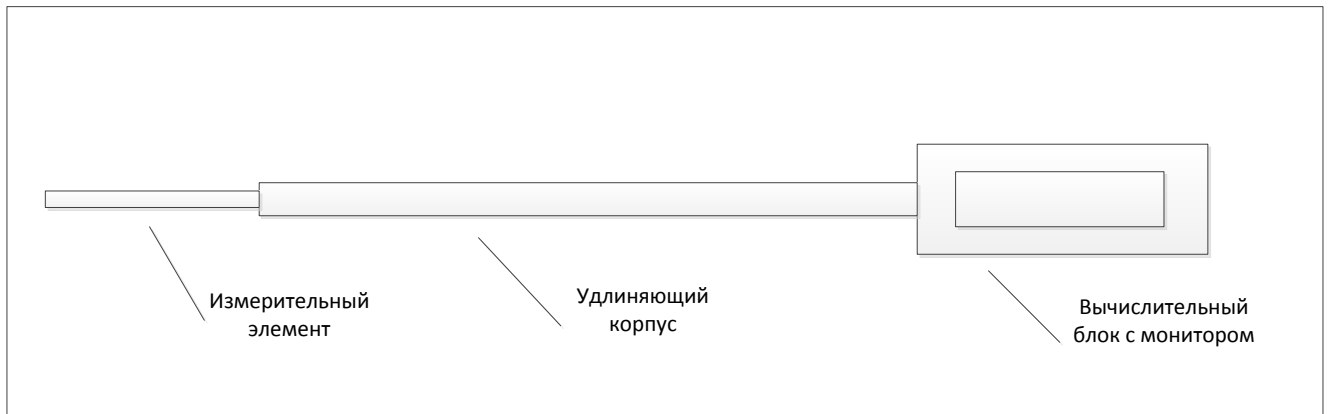


Рисунок 3.8 – Схема электронного термометра с щупом

Соответственно, измерения проводились в глубине бурта в 10, 30, 50 см, на высоте 1 -1,2 м от уровня земли (Рисунок 3.9)



Рисунок 3.9 – Измерение температуры с помощью электронного термометра

Измерения проводились трехкратно на соответствующих глубинах. Результаты записывались в подготовленный журнал для наблюдений. Шаг наблюдений - 5 дней. Инструментальная погрешность прибора 0,2 °С.

3.2.7 Методика проведения многофакторного исследования

Применение современных статистических методов планирования многофакторных экспериментов позволяет выделить наиболее значимые факторы и не исследовать факторы, оказывающие незначительное влияние на объект исследования.

Для определения комплексного влияния факторов на степень биодеструкции углеводов был реализован многофакторный эксперимент, результаты которого приведены в экспериментальной части работы.

Результаты многофакторного эксперимента обрабатывались по методике, изложенной в работах [2, 37, 80, 98].

Для аналитического описания влияния факторов на критерий оптимизации была выбрана линейная модель уравнения регрессии (формула 3.9):

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_{1,2}X_1X_2 \quad (3.9)$$

где Y -параметр оптимизации;

b_0 – свободный член, равный отклику при $x_i = 0$;

b_i – оценка коэффициента регрессии, соответствующего i – го фактора;

b_{ij} – оценка коэффициента уравнения регрессии, соответствующего взаимодействию факторов;

x_i – кодированное значение факторов ($i = 1, 2, 3 \dots$).

Поскольку факторы процесса неоднородны и имеют различные единицы измерения, приводим их к единой системе исчисления путем перехода от действительных значений факторов к кодированным по формуле 3.10:

$$X_i^{\text{код}} = \frac{X_i - X_{i0}}{\Delta X_i} \quad (3.10)$$

где X_i – натуральное значение фактора;

$X_i^{\text{код}}$ – кодированное значение фактора;

X_{i0} – натуральное значение фактора на основном уровне;

ΔX_i – натуральное значение интервала варьирования фактора.

Вводим условное обозначение верхнего, нижнего и основного уровней фактора соответственно +1, -1, 0.

Принимая два уровня варьирования факторов, общее число точек в плане матрицы планирования найдем по выражению 3.11:

$$N_{\text{п}} = 2^k \quad (3.11)$$

где $N_{\text{п}}$ – общее число различных точек в плане;

k – общее число факторов.

Среднее значение показателей параметров оптимизации определяли по реализации параллельных наблюдений по формуле 3.12:

$$\bar{Y}_{vj} = \frac{\sum_{j=1}^m Y_{vj}}{m} \quad (3.12)$$

где Y_{vj} – действительное значение параметра оптимизации;

v – строчка матрицы планирования;

m – число параллельных наблюдений в каждой точке;

j – порядковый номер параллельного опыта в данной точке плана матрицы.

Для оценки отклонения показателя параметра оптимизации от среднего значения вычислим дисперсию воспроизводимости по выражению 3.13:

$$S_v^2 = \frac{\sum_{j=1}^m (\bar{Y}_{vj} - Y_{vj})^2}{m - 1} \quad (3.13)$$

где S_v^2 – дисперсия в каждой строке плана матрицы.

Проверку однородности дисперсии и воспроизводимости результатов эксперимента выполняли по G-критерию Кохрена (формула 3.14):

$$G = \frac{S_{vmax}^2}{\sum_{v=1}^N S_v^2} \quad (3.14)$$

где S_{vmax}^2 – наибольшая построчная дисперсия; $\sum_{v=1}^N S_v^2$ – сумма построчных дисперсий.

Если расчетное значение критерия $G_{расч}$, определенное по формуле 3.15, окажется меньше критического $G_{кр}$, найденного по таблице [98], для данных условий проведения эксперимента, то гипотеза об однородности дисперсии и воспроизводимости результатов принимается.

После подтверждения гипотезы об адекватности дисперсии производили их усреднение по формуле 3.15:

$$S^2 = S^2(Y) = \frac{\sum_{v=1}^N S_v^2}{N} \quad (3.15)$$

В математическую модель процесса биодеструкции включаются только значимые коэффициенты.

Оценку дисперсии адекватности модели определяли по формуле 3.16:

$$S_{ad}^2 = \frac{m_n}{N_n - l} \sum_{V_n=1}^{N_n} (\bar{Y}_V - Y_{V,l})^2, \quad (3.16)$$

где $Y_{v,l}$ – математическое ожидание параметра оптимизации;

l – число значимых коэффициентов (включая b_0).

Адекватность модели процесса проверяли по F-критерию Фишера (формула 3.17):

$$F_{расч} = \frac{S_{ad}^2}{S^2(Y)} \langle F_{табл}. \quad (3.17)$$

Табличное значение $F_{табл}$ примем согласно определенным числам степеней свободы $V_{1,ад} = N_n - 1$ и $V_{2,ад} = N_n(m_n - 1)$ при уровне $q = 95\%$.

Гипотеза адекватности модели принимается, если расчетное значение значения критерия F, определенное по формуле (3.16), окажется меньше значения $F_{кр}$ и, следовательно, полученное аналитическое выражение достаточно точно описывает характер влияния выбранных факторов на параметр оптимизации.

Об адекватности линейной модели также можно судить и по другому критерию, согласно которому линейная модель не является адекватной, если оказался значим хотя бы один из эффектов взаимодействия [98].

Поэтому если модель линейная, должно выполняться условие $\sum b_{ii} = 0$. Для проверки гипотезы о равенстве нулю (ноль-гипотеза) суммы коэффициентов при квадратичных членах, необходимо поставить дополнительные опыты в центре

планирования, определить среднее значение Y_0 критерия оптимизации в центре эксперимента и вычислить разность $b_0 - Y_0$.

Если разность $b_0 - Y_0$ превышает ошибку эксперимента Δb_i , то для описания результатов эксперимента линейная модель не может быть принята, и необходимо использовать планирование второго порядка, позволяющее получить функцию отклика с помощью полинома второй степени.

С этой целью используем методику ортогонального композиционного планирования эксперимента.

Число опытов при ортогональном планировании определяется по формуле 3.18:

$$N = 2^n + 2 \cdot n + 1. \quad (3.18)$$

Уравнение регрессии при ортогональном композиционном планировании запишется в следующем виде (уравнение 3.19):

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^{m_n} b_i X_i + \sum_{i=1}^{m_n} b_{ij} X_i X_j + \sum_{i=1}^{m_n} b_{ii} X_i^2, \quad (3.19)$$

Коэффициенты регрессии рассчитываются по следующим формулам 3.20:

$$b_i = \frac{\sum_{g=1}^N z_{ig} \bar{y}_{ig}}{\sum_{g=1}^N z_{ig}^2} \quad (3.20)$$

где для расчета оценок дисперсии используются следующие выражения 3.21-3.25:

$$S_{b_0^*}^2 = \frac{S_y^2}{N}; \quad (3.21)$$

$$S_{b_0}^2 = S_{b_0^*}^2 + \frac{nS_{b_{ii}}^2}{N} \sum X_{iV}^2; \quad (3.22)$$

$$S_{b_i}^2 = \frac{S_y^2}{\sum (X_{iV})^2}; \quad (3.23)$$

$$S_{b_{ii}}^2 = \frac{S_y^2}{\sum (X_{iV}^*)^2}; \quad (3.24)$$

$$S_{b_{ik}}^2 = \frac{S_y^2}{\sum (X_{iV} X_{ik})^2}. \quad (3.25)$$

Для построения математической модели в натуральных переменных величинах необходимо использовать формулы кодирования 3.20. После подстановки натуральных значений факторов в уравнение 3.19, получим уравнение регрессии в раскодированном виде. Используя такое уравнение, строим поверхности откликов и по характеру поверхностей оцениваем влияние факторов на процесс очистки нефтезагрязненных почв и выбираем их оптимальные параметры.

3.2.8 Методика анализа теоретической и экспериментальной зависимости остаточного содержания углеводородов от параметров процесса биодеструкции

Для решения поставленных задач воспользуемся основами, изложенными в п. 2.2.

Прологарифмируем уравнение 2.3 и разделим обе части уравнения на «t»:

$$\frac{\text{Ln} \frac{S_0}{S}}{t} = b + \frac{at}{2} \quad (3.26)$$

Для поиска значений параметров «a» и «b» воспользуемся графическим методом, для этого построим график в координатах $\frac{\text{Ln} \frac{S_0}{S}}{t}$ от $\frac{t}{2}$, при этом точка пересечения графика с осью ординат будет соответствовать значению параметра

«b», а тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс – значению параметра «а». Для поиска значений коэффициентов «а» и «b» необходимы значения содержания нефтепродуктов. Для этих целей выбирается вариант с оптимальным содержанием лузги подсолнечника, которое определяется в ходе многофакторного эксперимента. Таким образом находим все значения а и b в каждый момент времени t_k , где $k = 1, 2, 3 \dots n$. Проведем проверку дисперсии и воспроизводимости результатов по G-критерию Кохрена для варианта с оптимальным содержанием компонентов в смеси.

Определяем адекватность модели при помощи критерия Фишера по формуле 3.17, если оно окажется меньше значения $F_{кр}$, следовательно, полученное аналитическое выражение (уравнение 2.5) достаточно точно описывает характер влияния выбранных факторов на параметр оптимизации.

Проведенный многофакторный эксперимент позволит определить значения степени биодеструкции R, подставив которые в уравнение 2.7 найдем остаточное содержание в момент времени t_k .

3.2.9 Методика определения агрономических показателей почвы

Содержание гумуса определяли по методу мокрого сжигания по ГОСТ 26213 – 91, сущность которого заключается в окислении гумуса титрованным раствором хромовой кислоты и титриметрическом определении неизрасходованного остатка последней. По количеству израсходованного окислителя вычисляется количество углерода в почве, а по содержанию последнего – процентное содержание гумуса. Количество гумуса определяли по формуле:

$$X = \frac{(a - b) * 0.0010362k * K * 100}{C} \quad (3.27)$$

где X – количество гумуса, % к сухой почве; а – число миллилитров раствора соли Мора при холостом определении; b – то же, при обратном титровании после окисления гумуса; k – поправка на нормальность раствора соли Море, если он не точно 0,2 н.; 65 100 – коэффициент перевода на 100 г почвы; K –

коэффициент для пересчета на сухую почву (поправка на содержание гигроскопической воды); C – навеска почвы, взятая для анализа, г.

Определение суммы обменных оснований проводили методом Каппена-Гильковица ГОСТ 27821-88. Метод основан на вытеснении обменных оснований ионом водорода 0,1 н раствора HCl. Количество перешедших в раствор обменных оснований определяют по разности между содержанием H^+ в растворе до, и после взаимодействия кислоты с почвой. Сумму обменных оснований вычисляли по формуле:

$$O = \frac{(V_1 * n_1 - V_2 * n_2) * V_0 * 100 * K_{H_2O}}{V_1 m} \quad (3.28)$$

где O – сумма обменных оснований, мг-экв. на 100 г почвы; V_1 – количество фильтрата HCl, взятого для титрования, мл; n_1 – нормальность HCl; V_2 – количество раствора NaOH, пошедшего на титрование взятого объема фильтрата, мл; n_1 – нормальность HCl; n_2 – нормальность NaOH; 100 – коэффициент пересчета на 100 г почвы; V_0 – общий объем фильтрата, мл; m – навеска почвы, г; K_{H_2O} – коэффициент гигроскопичности.

Содержание аммонийного и нитратного азота является показателем обеспеченности почв азотом, доступным для растений.

Аммонийный азот находится в почве в форме поглощенного катиона и в виде водорастворимых солей. Его извлекали обработкой почвы 1 н. раствором KCl и определяли колориметрически в соответствии с ГОСТ 26716-85. Колориметрическое определение основано на взаимодействии NH_4^+ с реактивом Несслера, при котором образуется йодистый меркураммоний, окрашенный в желтый цвет.

По градуировочной кривой находили концентрацию аммония, соответствующую измеренному значению оптической плотности, и вычисляли содержание NH_4^+ в миллиграммах на 100 г сухой почвы по следующей формуле:

$$A_{NH_4^+} \left(\frac{\text{мг}}{100 \text{ г}} \right) = \frac{a * V * 100 K}{bc} \quad (3.29)$$

где a – содержание NH^{4+} в 50 мл, найденное по градуировочной кривой, мг; V – общее количество 1 н. раствора KCl , взятое для приготовления вытяжки, мл; b – объем испытуемого раствора, взятый для определения, мл; c – навеска почвы, г; 100 – коэффициент для пересчета на 100 г почвы; K – коэффициент пересчета на сухую почву.

Нитраты присутствуют в почве в виде водорастворимых солей. Для извлечения их применяли водную вытяжку по ГОСТ 26488-85. Нитраты в почвенной вытяжке определяли колориметрическим методом. Этот способ основан на взаимодействии нитратов с дисульфифеноловой кислотой. При подщелачивании смеси раствор приобретает желтую окраску, по интенсивности которой и судили о содержании нитратов в почве.

Расчет результата анализа содержания нитратного азота:

$$A_{\text{NO}_3} \text{ (мг/100 г)} = \frac{a * V * 100 K}{bc} \quad (3.30)$$

где a – содержание NO_3 в 50 мл, найденное по градуировочной кривой, мг; V – общее количество воды, взятое для приготовления вытяжки, мл; b – объем испытуемого раствора, взятый для определения, мл; c – навеска почвы, г; 100 – коэффициент для пересчета на 100 г почвы; K – коэффициент пересчета на сухую почву.

Определение подвижных форм фосфора и калия проводили по методу А. Т. Кирсанова в соответствии с ГОСТ Р 54650-2011. Этим методом определяются те подвижные соединения фосфора и калия, которые переходят в раствор при обработке почвы 0,2 н. HCl . Раствор этот извлекает из почвы фосфаты кальция, большую часть фосфатов железа и алюминия, но не затрагивает органических соединений фосфора. Одновременно вытесняется обменный калий и его водорастворимые формы.

Количество P_2O_5 в миллиграммах на 100 г сухой почвы определяли по калибровочной кривой, а затем проводят расчет по формуле:

$$\text{P}_2\text{O}_5 \left(\frac{\text{мг}}{100 \text{ г}} \right) = aV * 100K / bc \quad (3.31)$$

где a – содержание P_2O_5 в испытуемом растворе, найденное по калибровочной кривой, мг; V – общий объем фильтрата, мл; K – коэффициент пересчета на сухую почву; b – объем фильтрата, взятый для анализа, мл; c – навеска почвы, г.

В приготовленной для определения фосфора в почве солянокислой вытяжке определяли содержание подвижного калия с помощью пламенного фотометра. По показателю прибора и при помощи калибровочного графика получают содержание K_2O на 1 л, а затем для получения результата в мг на 100 г сухой почвы проводили расчет по формуле:

$$K_2O \left(\frac{\text{мг}}{100 \text{ г}} \right) = a * v / 1000, \quad (3.32)$$

где K_2O – содержание подвижного калия в сухой почве; a – концентрация калия (мг в 1 л) в испытуемом растворе, найденная по калибровочной кривой; v – объем вытяжки, соответствующий 100 г почвы.

Подвижные формы металлов (Cu, Zn, Ni, Cd, Pb) определяли в вытяжках 1 М ацетатного-аммонийного раствора с рН=4,8 согласно ПНД Ф 16.1:2:2.2:2.3.78-2013. Эти экстрагенты успешно используются для анализов почв, подверженных техногенным воздействиям. Отношение почвы к раствору составляет 1:10. Получаемый фильтрат анализировали методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии. Содержание металлов в исследуемых пробах почвы рассчитывали по формуле:

$$Me = V * (C_1 - C_2) / m, \quad (3.33)$$

где X – массовая доля определяемого металла в воздушно-сухой пробе почвы, мг/кг; C_1 – концентрация металла в исследуемой кислотной (буферной) вытяжке почвы, найденная по градуировочному графику, мг/дм³; C_0 – концентрация металла в контрольной пробе, найденная по градуировочному графику, мг/дм³; V – объем исследуемого раствора, см³; m – масса воздушно-сухой пробы почвы, г.

Определение суммы поглощенных оснований проводили по методу Каппена в соответствии с ГОСТ 27821-88. Метод основан на реакции поглощенных оснований почв с соляной кислотой и последующем титровании гидроокисью

натрия остатка кислоты, не вступившей в реакцию. Сумму поглощенных оснований в миллимолях в 100 г почвы вычисляли по формуле:

$$L = \frac{(V - V_0)c * 100}{m} \quad (3.34)$$

где V_0 - объем раствора гидроокиси натрия, израсходованный на титрование пробы соляной кислоты, см³; V - объем раствора гидроокиси натрия, израсходованный на титрование пробы вытяжки, см³; c - концентрация раствора гидроокиси натрия, ммоль/дм³; 100 - коэффициент пересчета на 100 г почвы; m - масса навески почвы, соответствующая взятому для титрования объему вытяжки, г.

Определение пористости почвы проводили с помощью метода, суть которого заключается в том, что определенный объем почвы смешивается с таким же объемом воды, при этом получается не сумма объемов почвы и воды, а величина, несколько меньшая. Разница между суммой взятых при исследовании объемов почвы и воды и фактически полученных объемов, выраженная в процентах, будет составлять величину объема пор. Пористость почвы рассчитывали по формуле:

$$\Pi = \frac{(a + b - c) * 100\%}{a} \quad (3.35)$$

где a — объем взятой почвы, см³; b — объем воды, см³; c — объем смеси воды и почвы, см³.

Оценку всхожести и энергии прорастания проводили с использованием озимой пшеницы в соответствии с ГОСТ 12038-84.

Все эксперименты проводили 3 раза для достижения сходимости результатов $R=0,95$ (разброс значений в пределе $\pm 2,5\%$).

3.3 Условия проведения экспериментальных исследований

Экспериментальные исследования проводились на территории Самарской области, которая имеет континентальный климат: зима – теплая и малоснежная, с отдельными холодными периодами; весна короткая; лето жаркое, сухое; осень непродолжительная. В холодное время года преобладают пасмурные дни, летом –

малооблачная и ясная погода. Среднегодовая температура воздуха составляет плюс 4,7⁰С; средняя температура января минус 13,9⁰С, средняя температура июля плюс 20,1⁰С. Среднегодовое количество осадков по территории области составляет примерно 494 мм при снижении количества осадков в направлении с севера на юг области.

Самарская область характеризуется значительной неоднородностью почвенного покрова, что связано с ее расположением в двух природно-климатических зонах - лесостепной и степной.

Почвенный покров лесостепной зоны представлен в основном выщелоченными и типичными черноземами, среди последних значительные площади занимают остаточно-карбонатные. Относительно небольшое распространение имеют оподзоленные черноземы и серые лесные почвы. Почвенный покров степной зоны представлен преимущественно обыкновенными и южными черноземами, реже - темно-каштановыми почвами, солонцами и их комплексами.

Абсолютное большинство почв области (до 80 %) имеют глинистый и тяжелосуглинистый механический состав. Почвы среднесуглинистого механического состава составляют около 11 % территории области, легкие почвы (легкосуглинистые и супесчаные) – 7 % и песчаные - всего 2 %.

Эксперименты проводились в теплый период года с июня по август на протяжении 3 лет с 2013-2015 г. Погодные условия в данный промежуток времени отличались низким количеством осадков в июле и августе. Средняя за наблюдаемый период температура воздуха составила 23,8⁰С, средняя сумма осадков составила 68,2 мм, величина средней относительной влажности составила 62 %. Согласно ГТК = 0,62-0,67 этот наблюдаемый период можно охарактеризовать как средне засушливый.

ГЛАВА 4 РЕЗУЛЬТАТЫ И АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

4.1 Результаты экспериментальных исследований

4.1.1 Результаты определения физико-химических показателей нефтезагрязненных почв

Исходными компонентами для процесса биодеструкции являются нефтезагрязненная почва, подлежащая очистке, навоз крупного рогатого скота как носитель углеводород окисляющих микроорганизмов и лузга подсолнечника.

Результаты анализа загрязнённой почвы представлены в таблице 4.1:

Таблица 4.1–Характеристика нефтезагрязненной почвы

Массовое содержание нефтепродуктов, г/кг	127,3
Плотность нефти, т/м ³	0,898
Плотность загрязненной почвы, т/м ³	1,240
Плотность незагрязненной почвы, т/м ³	1,120
рН загрязненной почвы	8,1
рН незагрязненной почвы	7,2

Почва относится к чернозему обыкновенному с щелочной реакцией среды и переуплотненной структурой вследствие нефтяного загрязнения. Почва загрязнена средней по плотности нефтью.

Гранулометрический состав минеральной части нефтезагрязненных почв характеризуется значениями, представленными в таблице 4.2.

Таблица 4.2–Гранулометрический состав твердой фазы нефтезагрязненной почвы

Размеры частиц, мм	Количественное соотношение, %
>1	24,1
0,5-1	20,4
0,25-0,5	17,2
0,1-0,25	14,9
<0,1	23,4

Анализируемая минеральная часть нефтезагрязненной почвы характеризуется как среднесуглинистая.

4.1.2 Результаты определения физико-химических свойств лузги подсолнечника

Результаты проведенных анализов показали, что лузга имеет размер 4,6-7,9 мм, насыпную плотность 0,12-0,14 г/см³, влажность в пределах 9-12%. Сорбционная емкость лузги подсолнечника по нефтепродуктам составила 1,8 г/г., по воде 0,8 г/г (см. Приложение 1).

Геометрическая форма лузги представляет собой вытянутую полусферу (рисунок 4.1), в объеме которого находится воздух, который может быть использован аэробными микроорганизмами в процесс своей жизнедеятельности.

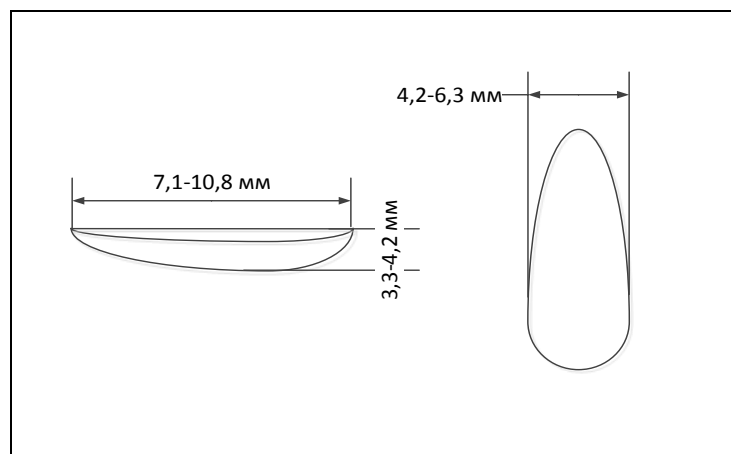


Рисунок 4.1 – Схематическое отображение геометрической формы и размеров лузги подсолнечника

Вследствие своей геометрической формы наиболее вероятное расположение лузги на поверхности насыпи, при котором внешняя стенка обращена наружу, так как любой предмет в пространстве занимает наиболее устойчивую позицию. В результате чего образуется дополнительное поровое пространство.

Средний химический состав сырья – лузги, используемой в эксперименте представлен в таблице 4.3.

Таблица 4.3–Химический состав лузги подсолнечной

Вещество	Содержание, % масс.
Гемицеллюлозы	28,4
Лигнин	35,4
Целлюлоза	28,2
Азот	1,1
Минеральные элементы	4,2
Смолы, воскообразные и др. вещества	2,7

Согласно проведенным исследованиям, геометрические параметры лузги достаточно постоянны в пределах одного вида подсолнечника. Благодаря своей геометрической форме и достаточно плотной структуре, а также сходству химического состава с древесной корой, лузга создает дополнительное поровое пространство, увеличивая порозность многокомпонентной массы. Тем самым обогащая её воздухом во всем объеме буртов, что увеличивает доступность кислорода для жизнедеятельности аэробных микроорганизмов нефтедеструкторов. Однако данное свойство лузги не постоянно, так как в ходе процесса она подлежит деформации вследствие механических операций по аэрированию буртов.

Результаты химического анализа лузги показали, что она на треть состоит из лигнина, который трудно поддается биодеструкции микроорганизмами. Таким образом, при уплотнении лузги в ходе очистки нефтезагрязненной почвы, увеличивается площадь контакта целлюлозной части лузги с навозом крупного рогатого скота, что создает более благоприятные условия для диффузии микроорганизмов к источнику питания. Однако в процессе проведения исследования, биоразложение лузги было низкоинтенсивным, что свидетельствует о длительности данного процесса.

4.1.3 Результат определения температурно-временных показателей процесса очистки нефтезагрязненных почв

Проведенные экспериментальные исследования демонстрируют, что время активации процесса биодеструкции углеводов и продолжительность его

активного периода изменялись неравномерно, что, очевидно, связано с содержанием отдельных элементов в многокомпонентной смеси (таблица 4.4).

Таблица 4.4–Температурно-временные показатели процесса биодеструкции углеводов нефти

№ группы	№ варианта	Температурно-временные показатели		
		Период активизации процесса биодеструкции, сутки	Средняя продолжительность активного периода, сутки	Максимальная температура, °С
1	1	20	37	52
	2	14	38	54
	3	6	45	62
	4	4	43	45
	5	12		41
	6	26		51
2	1	Не определяли		24
	2			28
	3			27

Варианты 1.1-1.5, в которых применялась лузга подсолнечника, показали уменьшение в среднем в 2 раза время активации процесса по сравнению с вариантом 1.6, где использовалась базовая технология. Уменьшение связано с содержанием лузги, которая позволяет за более короткий срок при прочих равных параметрах достигнуть оптимальных условий в более короткие сроки для интенсификации процесса биоразложения. Этот эффект вероятно связан с тем, что компостная масса лучше отводит влагу и достигает оптимальных значений влажности раньше.

Температурная динамика процесса показала, что в случае использования лузги подсолнечника характер изменений носит резкий скачкообразный характер по сравнению с контролем – вариант 1.6, где процессы носили плавный нарастающий характер (рисунок 4.3).

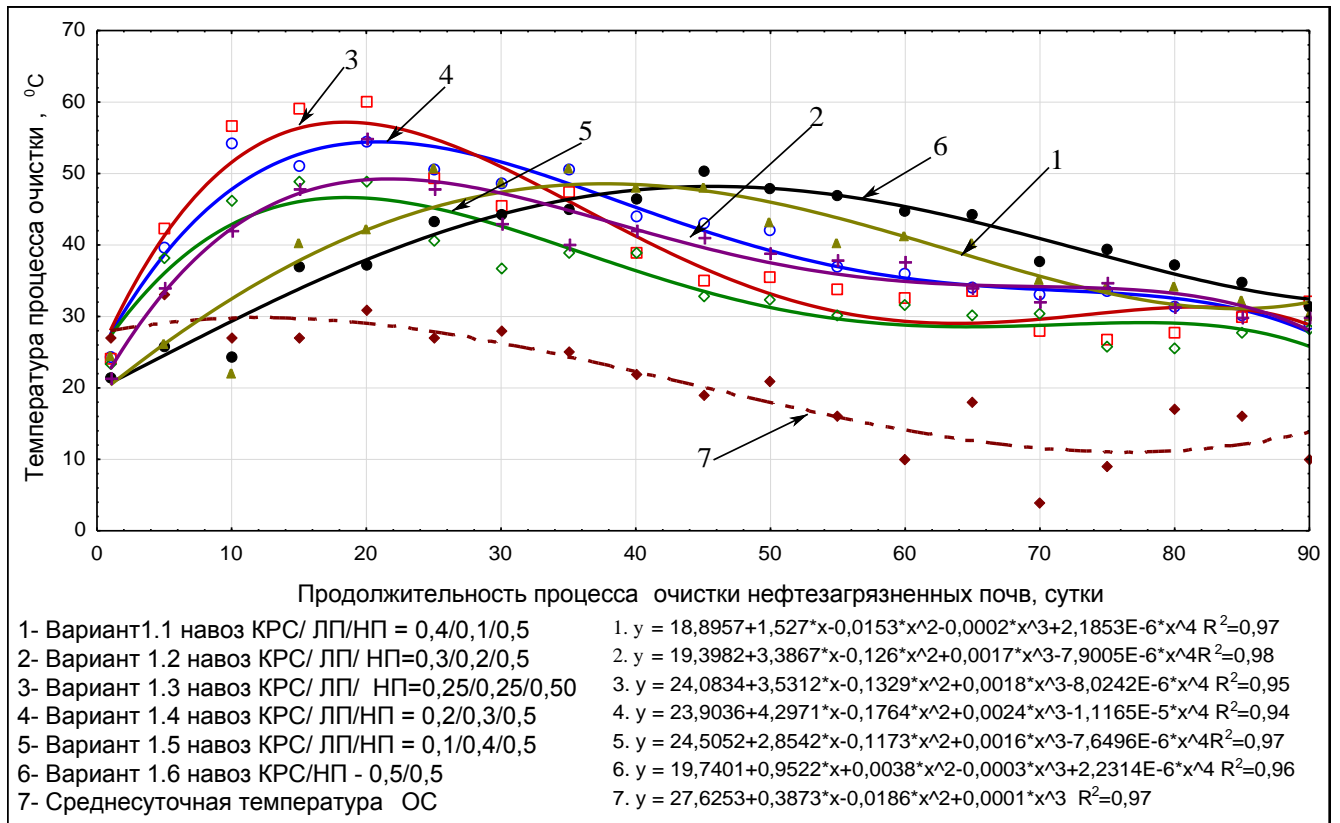


Рисунок 4.3—Трехлетняя температурная характеристика процесса биодеструкции углеводородов нефти с июня по август

Максимальная активность процесса приходится на первые 16-34 сутки в случае использования лузги и на 44-46 сутки при применении базовой технологии. Однако продолжительность активной фазы процесса больше в варианте 1.6 на 17,3% и составила 52 суток.

Таким образом, использование лузги подсолнечника в процессе очистки нефтезагрязненной почвы характеризовалось уменьшением продолжительности активного периода и времени активации, а также увеличением максимальных температур процесса по сравнению с контрольным вариантом. С увеличением содержания лузги подсолнечника наблюдалось снижение интенсивности процесса, что, вероятно, связано с уменьшением количества углеводород окисляющей биоты.

4.1.4 Результаты определения влажности многокомпонентной смеси

Полученные результаты позволили построить графические зависимости динамики изменения влажности компостной массы (рисунок 4.4).

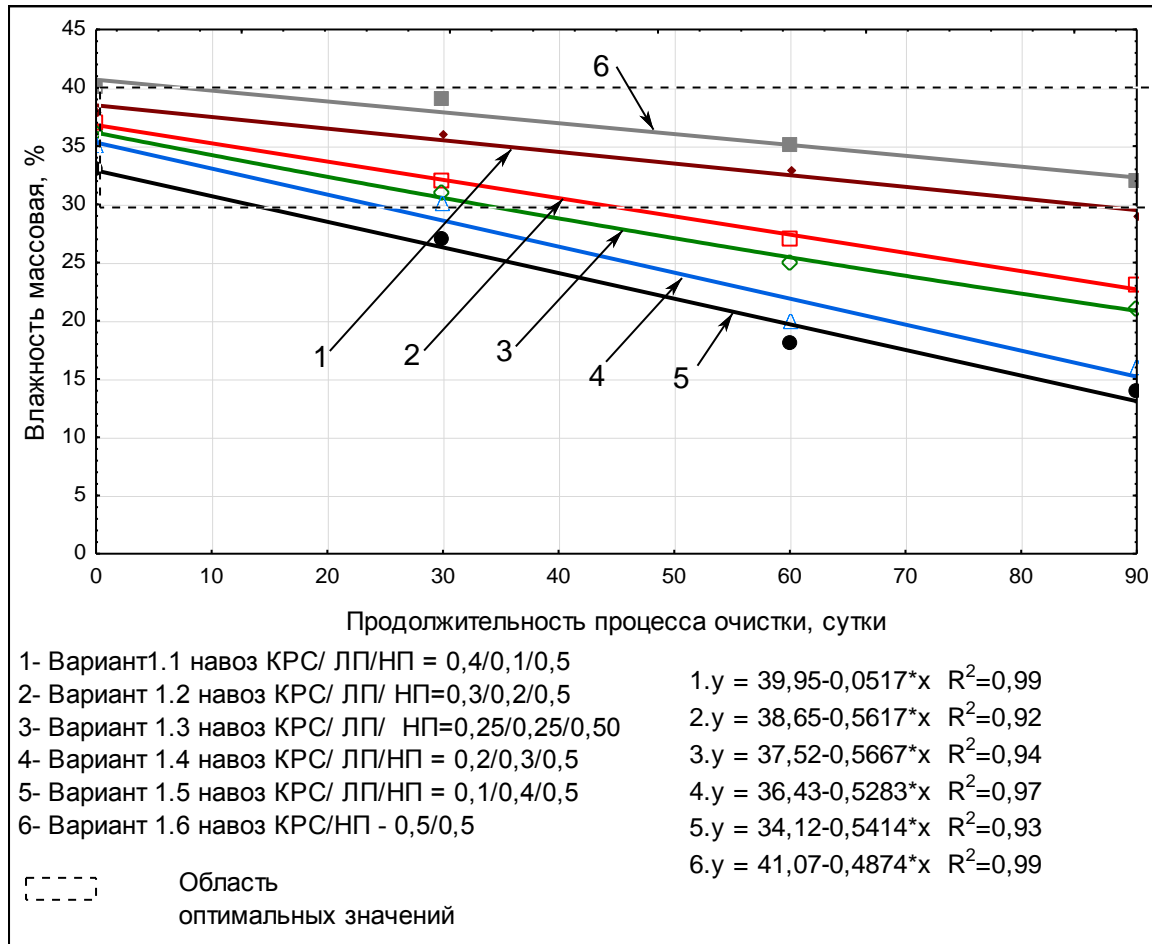


Рисунок 4.4 – Изменения влажности многокомпонентной смеси в ходе процесса биодеструкции углеводов нефти с июня по август

Влажность, как параметр процесса биодеструкции, подвержена эффекту аутстабилизации, который заключается в самостабилизации её значений в пределах 32-38 %, что ниже оптимального диапазона влажности для развития микроорганизмов, но необходимое условия для создания аэробных условий в очищаемой массе. В этом случае сохраняется баланс образующейся влаги при протекании микробиологических реакций и её отвода в ходе эрозийных процессов и питания микроорганизмов. При увеличении содержания лузги в компостной массе более 40% наблюдалась влажность менее 30%, что связано с иссушением

компостной массы под действием испарения и выветривания, и, как следствие, приводило к нарушению эффекта аутстабилизации, гибели микроорганизмов или их переходу в споровое состояние.

4.1.5 Результаты определения микробиологических свойств лузги подсолнечника

Результаты микробиологического анализа свидетельствуют о том, что бактериальная микрофлора лузги подсолнечника представлена в основном бактериями *Pseudomonas fluorescens* и микромицетами рода *Penicillium*. Динамика размножения микроорганизмов носила плавный характер с увеличением концентрации основных видов микроорганизмов в 1,6-1,8 раза (таблица 4.5).

Таблица 4.5–Микробиологический состав лузги подсолнечника

№ группы	№ варианта	К-во бактерий, млн шт. / 1г а.с.п через 30/60/90 дней	К-во микромицетов, тыс. шт. / 1г а.с.п через 30/60/90 дней	К-во актиномицетов, тыс. шт. / 1г а.с.п через 30/60/90 дней
1	1	58,6 / 36,5 / 28,2	19,8 / 112,0 / 124,0	11,5 / 98,0 / 106,0
	2	44,2 / 36,4 / 24,0	18,3/ 98,0 / 104,0	14,5 / 94,0 / 99,0
	3	40,3 / 30,5 / 26,2	22,3/ 102,0 / 106,0	18,5 / 114,0 / 80,0
	4	37,1/ 36,8 / 24,0	19,4 / 98,0 / 104,0	14,5 / 94,0 / 99,0
	5	58,6 / 36,5 / 28,2	19,8 / 52 / 73	18,4 / 98,0 / 130,0
	6	44,2 / 36,4 / 24,0	18,3/ 53 / 68	22,8 / 94,0 / 180,0
3	1	10,5 / 8,8 / 7,5	10,5 / 48,7 / 58,7	отсутствуют
	2	8,6 / 7,0/ 5,0	10,5 / 44,5 / 52,4	отсутствуют
	3	8,5 / 7,2 / 6,0	11,2 / 34,8 / 42,1	отсутствуют

Однако абсолютные значения этих показателей в 10,3-12,4 раз меньше соответствующих значений содержания микроорганизмов, в случае совместного использования с навозом КРС и нефтезагрязненной почвой.

Динамика изменения микробиологического состава схожа для всех вариантов. Так, например, в компосте с соотношением компонентов 0,25/0,25/0,5 (вариант 1.3) через 30 дней очень активно протекают аэробные процессы: окисление клетчатки и других углеводородсодержащих соединений, аммонификация белков и мочевины.

При этом выделение аммиака, в свою очередь, стимулирует размножение плесеней и целлюлозоразлагающих бактерий. Бактериальная микрофлора представлена в основном термофильными спорообразующими видами р. *Bacillus* и р. *Clostridium*, бактерии *Pseudomonas fluorescens* не обнаруживаются, так как являются не спорообразующими и психофилами (растущие и размножающиеся микроорганизмы при низких температурах) и при повышении температуры компоста погибают. Таким образом, источником спорообразующих бактерий р. *Bacillus* и р. *Clostridium* является почва. Микромицеты представлены практически одним родом *Penicillium*, причем, наряду с типичными для нашего региона пенициллами, образующими колонии зеленого и голубого цвета, обнаруживались виды с оранжевыми колониями. Через 60 дней процессы разложения протекают ещё активнее, так как количество аэробных микроорганизмов микромицетов и актиномицетов значительно увеличилось, а бактерий стало меньше, так как они разлагают в основном свежее органическое вещество, которого стало меньше.

Сравнительно с контрольным вариантом, в случае использования лузги содержание актиномицетов ниже на 78,4 %, а динамика аналогична температурной характеристике процесса.

Именно актиномицеты способны не только перерабатывать трудноразлагаемые органические вещества, но и синтезировать из продуктов полураспада так называемые гумусовые вещества. Отдельные штаммы микроорганизмов рода активно *Penicillium* используются в практике для биодеструкции углеводов [85].

4.1.6 Результаты определения степени биодеструкции углеводородов в процессе очистки нефтезагрязненной почвы

Результаты определения степени биодеструкции углеводородов на протяжении 3 месяцев проведения эксперимента (рисунок 4.5):

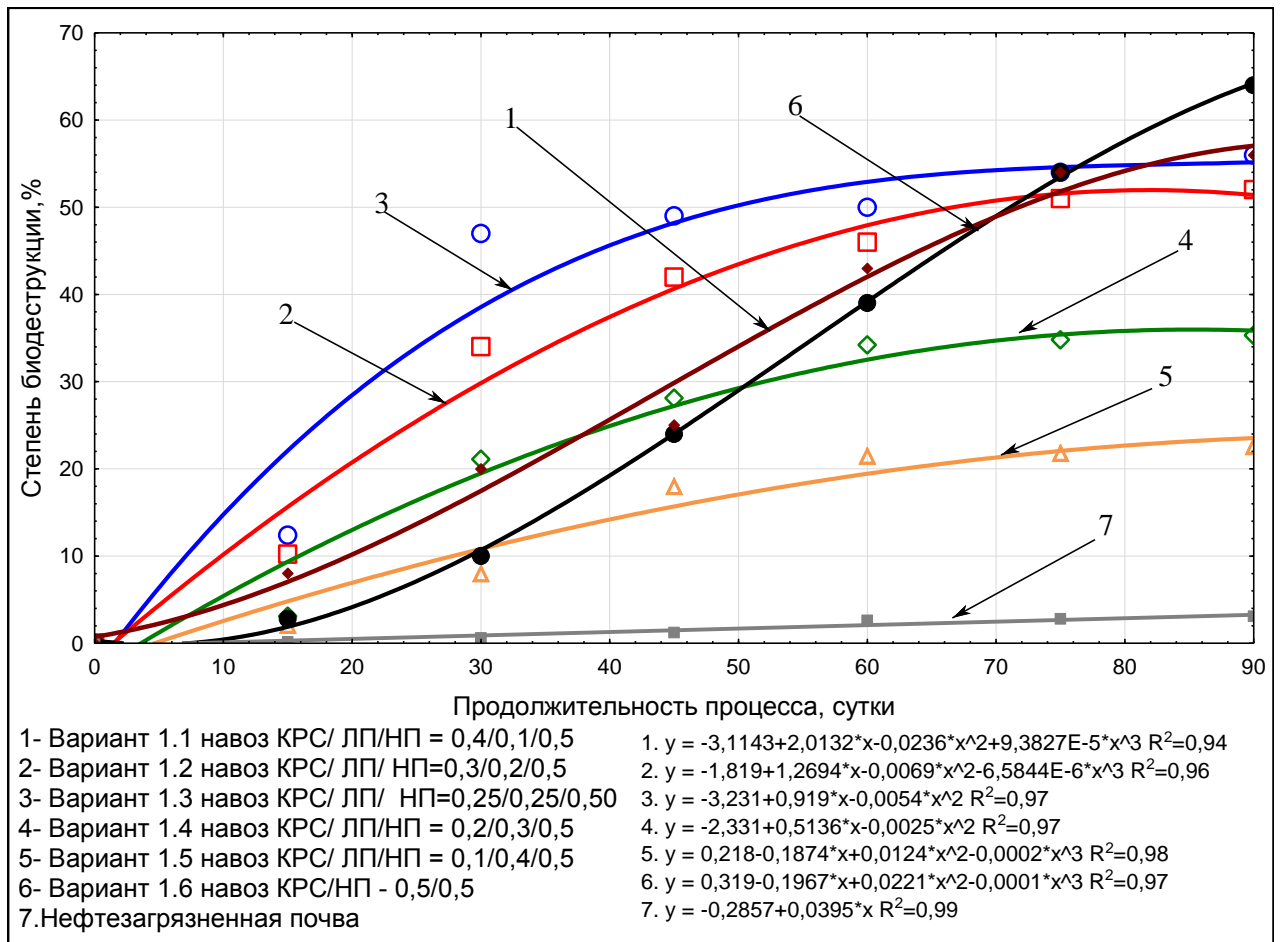


Рисунок 4.5 – Изменение степени биодеструкции углеводородов в первой группе вариантов с июня по август

Динамика изменения содержания нефтепродуктов в базовом варианте (вариант 1.6) по сравнению с вариантами, где использовалась лузга подсолнечника сильно отличается и соотносится с динамикой изменения температурно-временных характеристик. Так, в варианте 1.3 в первый месяц степень биодеструкции углеводородов изменилась на более чем 40,6% по отношению к своему максимальному значению за первый год исследования. Использование лузги подсолнечника позволяет продемонстрировать, за первый год исследований, снижение значения степени биодеструкции на 8,4% (вариант 1.3) и составила в среднем 58,7%. Подобная динамика сохранилась и на второй,

при этом разница уже составляла 10,2% (вариант 1.3). На третий год предельно допустимых концентраций нефти в почве достигли варианты опытов с содержанием лузги подсолнечника в смеси не более 25 % об (таблица 4.6).

Таблица 4.6 – Зависимость остаточного содержания нефти от количества лузги подсолнечника и навоза КРС в очищаемой смеси

Показатели/варианты	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6
Содержание УВ начальное, г/кг	127,3					
через 1 год	60,40	59,70	52,20	77,60	93,70	43,20
через 2 года	8,40	10,50	15,70	22,40	57,92	4,10
через 3 года	0,71	0,82	0,96	15,70	52,10	0,48
ПДК УВ, г/кг	1					

В свою очередь, базовая технология характеризовалась более плавным изменением содержания нефтепродуктов. Сравнение характеристик процессов в первой и второй группе показывает, что чем больше содержание лузги подсолнечника, тем меньше время активации процесса, меньше продолжительность биодеструкции, что, в свою очередь, связано с дефицитом активных микроорганизмов и, как следствие, происходит уменьшение эффективности биоразложения углеводородного загрязнения. Однако степень биодеструкции (вариант 1.2-1.3) по сравнению с базовым вариантом уменьшилась не более чем на 8,6-12,4%, вероятно, за счет того, что максимальные температуры процесса, а, соответственно, и максимальные биологическая активность микроорганизмов была выше.

Данные результаты объясняются следующим образом: в базовом варианте 1.6 процесс очистки происходит плавно, что связано с более высокой плотностью насыпи, чем в вариантах 1.1-1.5, где применялась лузга. Этот факт способствовал созданию более закрытой системы компостная масса-окружающая среда, т.е. изоляционные свойства среды были выше. Таким образом, процесс очистки нефтезагрязненных почв в варианте 1.6 был самообеспеченным и нуждается только в периодической аэрации для удаления углекислого газа и излишков влаги, образующихся в процессе биодegradации, а также для обогащения кислородом.

При применении лузги подсолнечника удаление углекислого газа и влаги происходило более активно за счет увеличенного порового пространства и, как следствие, большей подверженности почвенно-климатическим факторам, что способствовало более быстрому достижению оптимальной влажности и эффективного кислородного насыщения компостной массы. Однако в некоторые моменты данные факты приводили к дефициту влаги и снижению микробиологической активности, что характерно для вариантов 1.4-1.5, в которых содержание лузги было повышено.

Использование лузги подсолнечника без навоза КРС показало положительную динамику по сравнению с фоновыми значениями. Однако степень биодеструкции не превысила 16,3%, что, вероятно, связано с низкой микробиологической активностью и основной вклад вносили абиотические факторы – испарение, выветривание преимущественно низкокипящих фракций нефтепродуктов (рисунок 4.6).

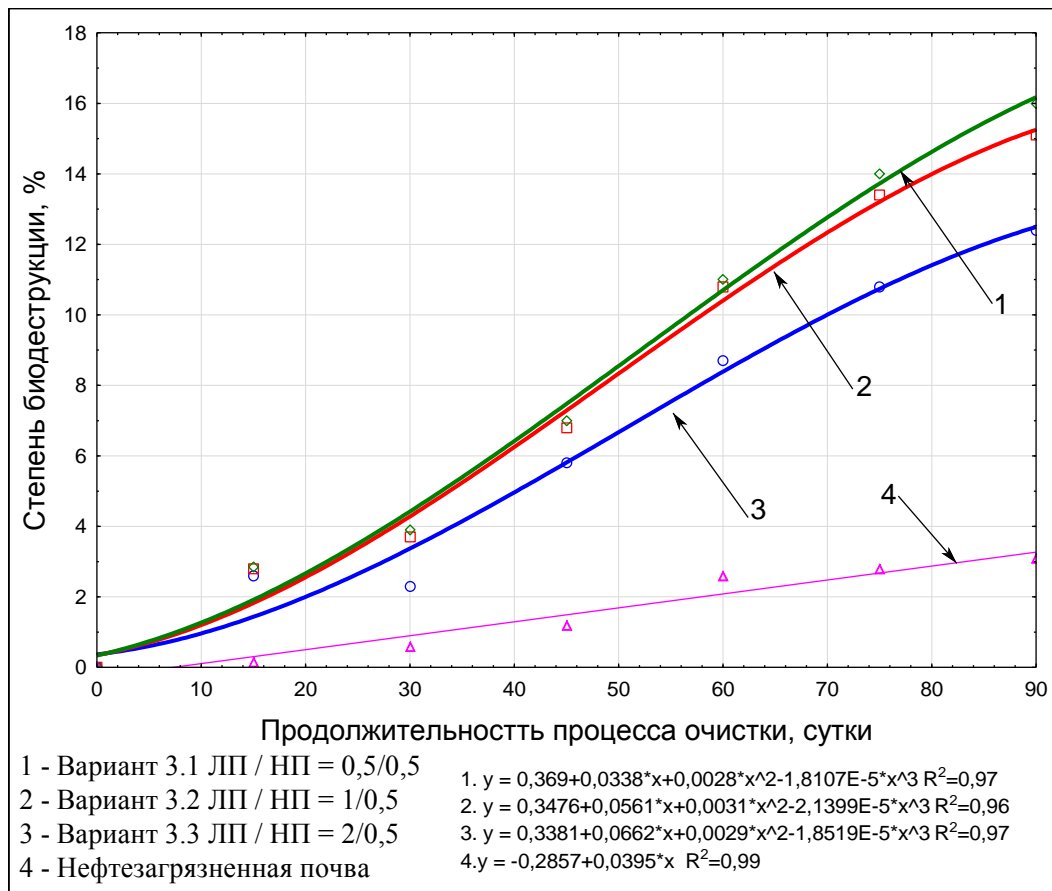


Рисунок 4.6 – Изменение степени биодеструкции во второй группе вариантов с июня по август

Общие результаты очистки с использованием лузги подсолнечника отображены в таблице 4.7.

Таблица 4.7 – Зависимость концентрации углеводородов нефти от содержания лузги подсолнечника в загрязненной почве

Показатели/варианты	2.1	2.2	2.3	2.4
Содержание УВ начальное, г/кг	127,3			
через 1 год	105,12	101,88	101,64	116,28
через 2 года	96,72	96,36	95,04	111,84
через 3 года	93,48	90,36	90,24	109,56
ПДК УВ, г/кг	1			

Изменение фракционного состава нефтепродуктов, содержащихся в нефтезагрязненной почве показало, что при использовании лузги подсолнечника преимущественно удаляются низкокипящие компоненты, которые обладают более выраженной токсичностью по отношению к микроорганизмам. Содержание высококипящих компонентов изменилось незначительно, так как для этого требуется большее видовое разнообразие и содержание микроорганизмов характерное для контрольного варианта (рисунок 4.7).

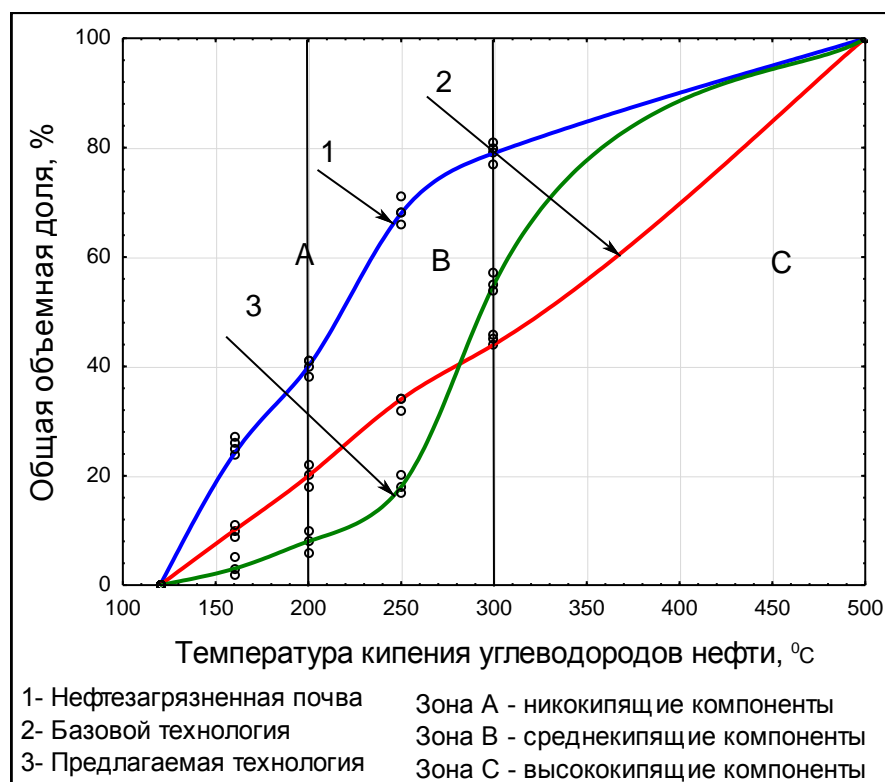


Рисунок 4.7 – Кривые фракционного состава нефти в загрязненной почве

Содержание низкокипящих и среднекипящих компонентов нефти в случае использования лузги подсолнечника снизилось на 82,4% и 68,8% соответственно, что выше значений аналогичных характеристик в случае использования базовой технологии на 34,7% и 23,2%.

Содержание высококипящих компонентов при применении лузги подсолнечника изменилось незначительно, так как для этого требуется большее видовое разнообразие и более длительная активная фаза процесса, характерная для контрольного варианта.

Таким образом, при увеличении содержания лузги подсолнечника в процессе очистки нефтезагрязненной почвы с использованием навоза КРС характеризовалось уменьшением степени биодеструкции на 7,7-12,3%. Однако процесс достигал этих значений в первые 45-52 суток с момента начала эксперимента, что сокращает время биодеструкции углеводородов на 30,6% по сравнению с контрольным вариантом.

4.1.7 Результаты проведения многофакторного исследования

В целях определения комплексного воздействия начальных компонентов биодеструкции и времени на степень биодеструкции углеводородов проведены полевые исследования по методике многофакторного планирования эксперимента.

Уровни и интервалы варьирования перечисленных факторов, представленные в таблице 4.8, выбирались на основании результатов предварительных полевых исследований, в ходе которых было выявлено, что наибольшая степень биодegradации нефтепродуктов находилась в пределах изменения объемной доли органического удобрения $W_n = 0,1 \dots 0,4$, объемной доли лузги подсолнечника, $W_d = 0,1 \dots 0,4$ что соответствует интервалу варьирования параметра $A = 0,25 \dots 4$ и времени биодеструкции $t = 1 \dots 3$ года.

Таблица 4.8 – Уровни и интервалы варьирования факторов

Уровни	Факторы процесса в единицах измерения	
	A, объемная доля	t, сутки
Верхний	4	3
Нижний	0,25	1
Основной	2,125	2
Интервал варьирования	1,875	1
Кодовое обозначение	X ₁	X ₂

В качестве параметра оптимизации эксперимента была выбрана степень биодеструкции углеводородов, которая определялась по формуле:

$$R = 1 - \frac{S_{t_k}}{S_{t_0}} \quad (4.1)$$

Где S_{t_0} – начальная концентрация нефтепродуктов, мг/кг;

S_{t_k} – концентрация нефтепродуктов в момент времени t, мг/кг.

Запишем значения факторов в кодовых обозначениях (таблица 4.9).

Таблица 4.9 – План матрицы планирования 2^2

Номер точки плана	Значения факторов в кодовых обозначениях		Значения факторов в раскодированном значении		Действительные значения показателей параметра оптимизации по реализации эксперимента, степень биодеструкции УВ, R			
	X ₁	X ₂	X ₁ '	X ₂ '	Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y _{cp}
1	-	-	0,25	1	0,202	0,218	0,222	0,214
2	+	-	4	1	0,004	0,008	0,012	0,008
3	-	+	0,25	3	0,408	0,422	0,402	0,411
4	+	+	4	3	0,016	0,014	0,028	0,019

Для оценки отклонения показателя параметра оптимизации от среднего значения вычислим дисперсию (таблица 4.10) по формуле 4.2:

$$s^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{q=1}^n (y_q - \bar{y})^2 \quad (4.2)$$

Таблица 4.10 – Результаты вычисления дисперсии

1	2	3	4	Max	Сумма
0,00011	0,00002	0,00011	0,00006	0,00011	0,00029

Для определения возможности проведения регрессионного анализа рассчитали однородности дисперсий параллельных опытов по критерию Кохрена:

$$G = \frac{S_{vmax}^2}{\sum_{v=1}^N S_v^2} = \frac{0,00011}{0,00029} = 0,362 \quad (4.3)$$

Табличное значение - критерий Кохрена при уровне значимости 0,05 и числе степеней свободы от 2 до 4 =0,768. Так как расчетное значение критерия Кохрена меньше табличного, то гипотеза однородности параллельных опытов принимается. Тогда усредняем дисперсии (формула 4.4):

$$S^2 = S^2(Y) = \frac{\sum_{v=1}^N S_v^2}{N} = \frac{0,00029}{4} = 0,00007 \quad (4.4)$$

Проведенные вычислительные операции по программе для обработки результатов двухфакторного эксперимента дали следующие значения коэффициентов регрессии выбранной математической модели, вычисленные по формуле 4.5. Результаты представлены в таблице 4.11:

$$b_i = \frac{\sum_{v_n=1}^{N_n} X_{iv} Y_v}{N_n}, \quad (4.5)$$

Таблица 4.11 – Результат вычисления коэффициентов регрессии

B ₀	B ₁	B ₂	B ₁₂
0,163	0,149	-0,052	-0,046

Подсчитав дисперсию и среднее квадратическое отклонение ошибки определения коэффициентов регрессии по соответствующим уравнениям (4.6) и (4.7) определили значимость коэффициентов регрессии по t – критерию Стьюдента:

$$S_{(b_i)}^2 = \frac{S^2(Y)}{N_n m_n} = \frac{0,00007}{4 \cdot 2} = 9,08 \cdot 10^{-6} \quad (4.6)$$

$$S_{(b_i)} = \sqrt{\frac{S^2(Y)}{N_n m_n}} = \sqrt{9,08 \cdot 10^{-5}} = 0,0030 \quad (4.7)$$

Для 5% уровня значимости и числа степеней свободы 8 $t_{кр}=2,3060$. Расчетные значения коэффициента Стюдента определялись по формуле 4.8 и представлены в таблице 4.12:

$$t_i = \frac{|b_i|}{S_{|b_i|}}, \quad (4.8)$$

Таблица 4.12 – Результаты расчета t_i - критерия Стьюдента

t_0	t_1	t_2	t_{12}
54,33	49,833	-17,33	-15,52

В данном случае все коэффициенты уравнения регрессии оказались значимыми, так как $t_{расч} > t_{кр}$.

Тогда уравнение регрессии будет иметь вид (4.9).

$$Y = 54,33 + 49,83X_1 - 17,33X_2 - 15,52X_1X_2 \quad (4.9)$$

Заменив в уравнении регрессии кодовые значения факторов на натуральные по формуле 4.10:

$$x_i = \frac{x_i^{\sim} - x_{i_0}^{\sim}}{J_0}, \quad (4.10)$$

где x_i - кодированное значение фактора (-1 , 0 1),

x_i^{\sim} - натуральное значение фактора,

$x_{i_0}^{\sim}$ - натуральное значение основного уровня фактора,

J_0 – интервал варьирования

Получим уравнение регрессии в раскодированном виде (4.11):

$$R = -2,674 + 43,126A + 0,008t - 0,276At \quad (4.11)$$

Адекватность полученной модели определяли по критерию Фишера F (формула 4.12):

$$F = \frac{S_{ад2}}{S^2(Y)} \quad (4.12)$$

Дисперсию адекватности $S_{ад}^2$ определяли по выражению (3.16), используя программу для обработки результатов полного двухфакторного эксперимента (таблица 4.13).

Таблица 4.13 – Расчет дисперсии адекватности для линейной регрессии

Номер опыта	Y_{cp}	Y_{yp}	$(Y_{cp} - Y_{yp})^2$	$S_{ад2}$
1	0,214	6,2775	36,8	5965,0
2	0,008	136,95	18753,1	
3	0,411	2,6175	4,9	
4	0,019	71,19	5065,3	

Табличное значение критерия Фишера при уровне значимости 5% и числе степеней свободы $V_{1ад}=3$, $V_{2ад}=16$ будет $F_{кр} = 5,14$.

Расчетное значение критерия Фишера $F_{расч} = 85 * 10^6$, что больше табличного значения, следовательно, полученная математическая модель неадекватно описывает технологический процесс с 95 % доверительной вероятностью.

Поэтому в дальнейших исследованиях с целью описания области оптимума необходимо использовать метод ортогонального композиционного планирования эксперимента.

Для получения математической модели процесса биодеструкции углеводов реализован полный факторный эксперимент 2^2 . Уровни и интервалы варьирования перечисленных факторов, представлены в таблице 4.14:

Таблица 4.14 – Матрица ортогонального центрально-композиционного плана второго порядка и результаты эксперимента

Номер опыта		Факторы						Результат
		X_0	X_1	X_2	X_{12}	$X'_1 = x_1^2 - d$	$X'_2 = x_2^2 - d$	Y_{cp}
Ядро плана	1	1	-1	-1	1	1/3	1/3	0,214
	2	1	1	-1	-1	1/3	1/3	0,008
	3	1	-1	1	-1	1/3	1/3	0,411
	4	1	1	1	1	1/3	1/3	0,019
Звездные точки	5	1	1	0	0	1/3	-2/3	0,015
	6	1	-1	0	0	1/3	-2/3	0,315
	7	1	0	1	0	-2/3	1/3	0,364
	8	1	0	-1	0	-2/3	1/3	0,227
Центр плана	9	1	0	0	0	-2/3	-2/3	0,249

Ортогональность центрально-композиционного плана обеспечивается соответствующим подбором звездного плеча (для двух факторов $\alpha = 1$) и специальным преобразованием квадратичных переменных X_i^2 по выражению 4.13:

$$X'_i = x_i^2 - d \quad (4.13)$$

Где d – поправка, зависящая от числа факторов, для трех факторов $d = 0,66$.

Проведенные вычислительные операции по формулам 3.21-3.25 дали следующие значения коэффициентов регрессии выбранной математической модели (таблица 4.15).

Таблица 4.15 – Результаты вычисления коэффициентов регрессии и t- критерия Стьюдента

b_0	b_1	b_2	b_{12}	b_1^2	b_2^2
0,202	0,100	0,038	-0,021	-0,026	0,003
Расчетный t- критерий($t_{\text{крит}}=2,26$)					
26,94	-29,21	9,16	-1,49	-4,37	0,28

В данном случае коэффициенты уравнения регрессии b_2^2 и b_{12} оказались незначимыми, так как $t_{\text{расч}} < t_{\text{кр}}$. Наиболее сильное воздействие на уравнение регрессии оказывают коэффициенты b_1 и b_2 . С учетом не значимых коэффициентов уравнение регрессии будет иметь вид:

$$Y = 0,202 + 0,1X_1 + 0,038X_2 - 0,026X_1^2 \quad (4.14)$$

Дисперсию адекватности $S_{\text{ад}}^2$ определяли по выражению (3.16), используя программу для обработки результатов полного двухфакторного эксперимента (таблица 4.16).

Таблица 4.16 – Расчет дисперсии адекватности

Номер опыта	$Y_{\text{сп}}$	$Y_{\text{ур}}$	$(Y_{\text{сп}} - Y_{\text{ур}})^2$	$S_{\text{ад}2}$	F
1	0,214	0,225	0,000114	0,001073	15,33
2	0,008	0,009	0,000001		
3	0,411	0,390	0,000422		
4	0,019	0,020	0,000001		
5	0,015	0,016	0,000001		
6	0,315	0,299	0,000248		
7	0,364	0,346	0,000331		
8	0,227	0,250	0,000515		
9	0,249	0,237	0,000155		

Табличное значение критерия Фишера при уровне значимости 5% и числе степеней свободы $f_1=9-2-1=6$ и $f_2=3-1=1$, $F=19,33$

Расчетные значения коэффициента Фишера составили $F=10,6$. Значит, полученное уравнение регрессии адекватно описывает процесс в пределах исследуемой области.

Заменив в уравнении регрессии кодовые значения факторов на натуральные, получим уравнение регрессии в натуральном раскодированном виде (формула 4.15):

$$R = 0,072 + 0,152A + 0,004 * t - 0,045A^2 \quad (4.15)$$

Поверхность отклика степени биодеструкции углеводородов R от начальных соотношений компонентов смеси A представляет собой «поднимающийся гребень» (рисунок 4.8).

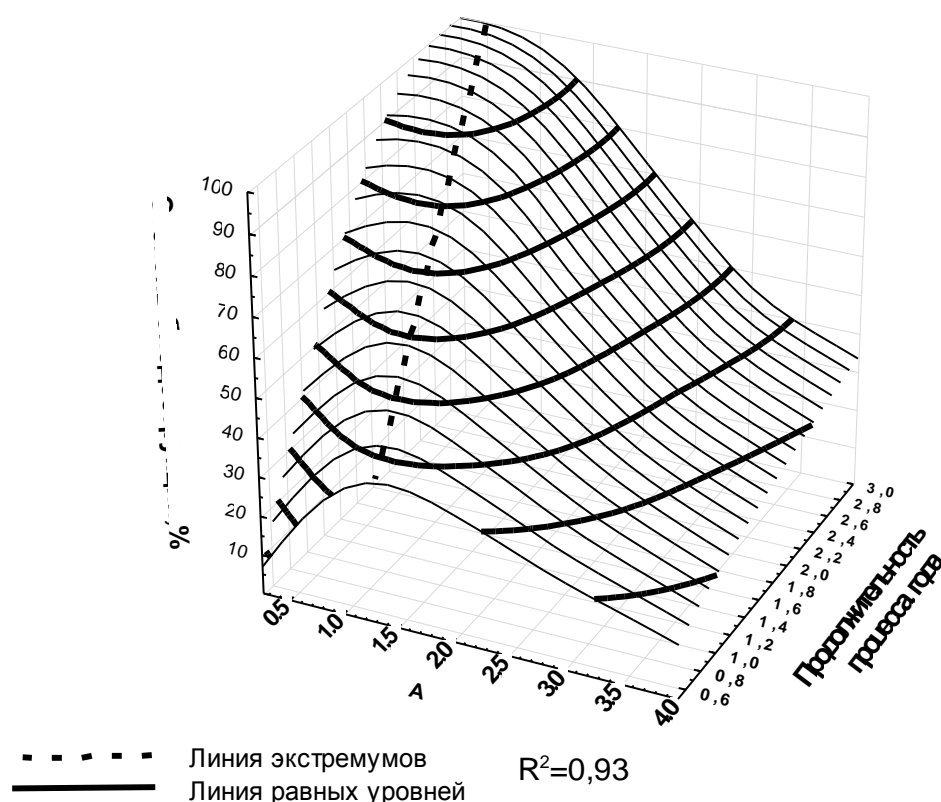


Рисунок 4.8 – Поверхность отклика динамики изменения степени биодеструкции углеводородов R от начальной дозы компонентов смеси A

Из графического представления поверхности отклика, характеризующей влияния доли компонентов смеси на степень биодеструкции углеводов нефти, установлено, что максимальная степень биодеструкции достигается при $A=0,10-1,82$. Линии равного уровня представляют собой параболы, вершины которых характеризуют наименьшую продолжительность процесса при наибольшей степени биодеструкции при заданном значении параметра «А». Таким образом, экстремум функции находится на «гребне» поверхности отклика.

Сечение поверхности отклика плоскостью XOZ при $t=1,30,60,90$ позволило получить следующие зависимости:

$$R_1 = f(A; 1); R_{30} = f(A; 30); R_{60} = f(A; 60); R_{90} = f(A; 90). \quad (11)$$

Найденные экстремумы параболических функций 11 при соединении образуют линию на поверхности отклика, которая определена в интервале $A \in [0,74 \dots 1,66]$

Исходя из вышеизложенного и в соответствии с целями исследования о максимально возможном сокращении использования навоза крупного рогатого скота без потери эффективности биодеструкции, оптимальная доза компонентов смеси «А» будет изменяться в интервале от 0,74 до 1,82, что соответствует оптимальному содержанию лузги подсолнечника в интервале 21,2%-32,7% или 35,5-54,4 кг лузги подсолнечника и 546-776 кг навоза КРС на 1000 кг нефтезагрязненной почвы.

4.1.8 Результаты анализа теоретической и экспериментальной зависимости остаточного содержания углеводов от показателей процесса биодеструкции

Экспериментальные значения остаточного содержания углеводов, которые использовались при анализе теоретической и экспериментальной модели, вынесены в таблицу 4.17:

Таблица 4.17 – Экспериментальные значения содержания нефтепродуктов при оптимальных начальных соотношениях элементов смеси

Время, прошедшее от начала процесса биодеструкции, сутки	Содержание нефтепродуктов в многокомпонентной смеси, Y_{cp} мг/кг			
	Y_1	Y_2	Y_3	Y_{cp}
0	51850	50200	49800	51133
15	40900	41500	41800	43457
30	32440	30480	31600	31881
45	27200	29500	28420	18700
60	28400	26100	27200	12000
90	25800	26200	25100	10000

Проведем проверку дисперсии и воспроизводимости результатов по G-критерию Кохрена (2.14), для этого найдем дисперсию воспроизводимости по формуле 2.13. Результаты расчетов вынесены в таблицу 4.18

Таблица 4.18 – Результаты расчетов критерия Кохрена и средней дисперсии

S_v^2	S_{vmax}^2	$\sum_{v=1}^N S_v^2$	$S^2(Y)$	G
43333	1324133	4177733	696288	0,326
210000				
966933				
1324133				
1323333				
310000				

Критическое значение критерия Кохрена, согласно справочным данным, составляет 0,546, что больше расчетного, соответственно, гипотеза параллельных опытов принимается.

Найдем константу уравнения 2 - $M(t)$, зависящую от времени. Для этого построим графики уравнения 2.29 и найдем графическим методом коэффициенты «а» и «b» (Приложение 2). Подставив в уравнения 2.30 найденные значения, получим остаточное содержание нефтепродуктов в очищаемой массе в момент времени t. Результаты расчетов сведены таблицу 4.19:

Таблица 4.19 – Результаты расчетов теоретической модели биодеструкции углеводов

Время, сутки	Параметр «а»	Параметр «b»	Содержание нефтепродуктов, S, мг/кг
0	0	0	51133
15	0,0003	0,0105	41296
30	-0,0004	0,0212	26174
45	-0,0003	0,0196	14681
60	-0,0002	0,0157	8203
90	0,0003	0,0105	946

Адекватность полученной модели определяли по критерию Фишера F (формула 3.12), результаты расчетов сведены в таблицу 4.20

Таблица 4.20 – Результаты расчетов адекватности теоретической модели биодеструкции углеводов по критерию Фишера

№ опыта	Среднее содержание нефтепродуктов в многокомпонентной смеси, Y_{cp} мг/кг	Содержание нефтепродуктов, S, мг/кг	$S_{ад}^2$	F
1	51133	51133	12605944	18,10
2	43457	43457		
3	31881	31881		
4	18750	28876		
5	12130	27358		
6	10680	26470		

Критическое значение критерия Фишера, равное 19,4, больше расчётного, соответственно, полученное аналитическое выражение достаточно точно описывает процесс в пределах исследуемой области.

Рассчитаем по уравнению 2.7 содержание углеводов в момент времени t, используя степень биодеструкции углеводов, эмпирически найденную в п. 4.1.7. Результаты расчетов представлены в таблице 4.21.

Таблица 4.21 - Результаты расчетов содержания углеводов по экспериментальной модели биодеструкции углеводов

Время, сутки	S_0 , мг/кг	R	S_t , мг/кг
0	51133	0,072	51133
15		0,141	42700
30		0,354	28949
45		0,456	16778
60		0,463	10150
90		0,496	3782

Графически теоретическая и экспериментальная модель отображены на рисунке 4.9.

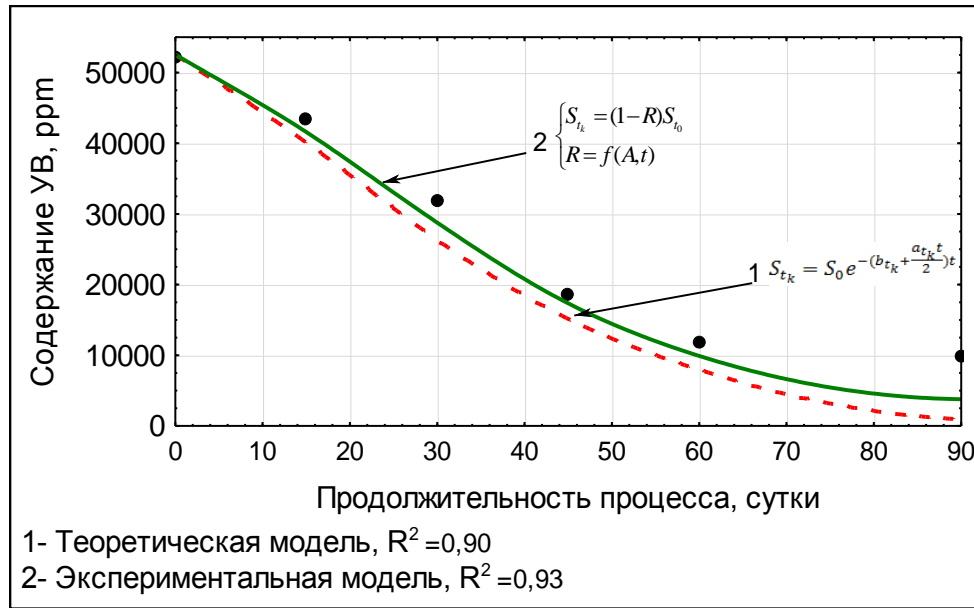


Рисунок 4.9 - Теоретическая и экспериментальная модели биодеструкции углеводов

Экспериментальная модель демонстрирует заниженные значения содержания углеводов, что, вероятно, связано с точностью дозирования элементов смеси. Однако обе модели дают достаточно точное представление о динамике процесса очистки почв в фазе активного роста и размножения микроорганизмов. В связи с этим критерием оптимальности применения той или иной методики основывается на трудозатратах для проведения каждой из них.

4.1.9 Результат анализа агрономических показателей очищенной почвы

Для оценки агрономической эффективности рассмотрим 3 группу вариантов опытов. Содержание тяжелых металлов в очищенной почве отображено в таблице 4.22.

Таблица 4.22 – Содержание тяжелых металлов в почве

Опытный участок	Содержание, мг/кг							
	Pb	Ni	Cu	Zn	Co	Mn	Cr	Cd
4.1 Фоновый участок (контроль)	8,1	38,4	12,7	44,1	12,0	1075	26,7	0,36

Продолжение таблицы 4.22

4.2 Загрязненная почва	13,9	39,3	19,2	47,0	16,6	1445	29,4	0,52
ПДК	130	80	132	220	14	1500	100	2,0

Во всех вариантах опыта содержание никеля было одинаковым и не превышало 38,4–39,3 мг/кг. Это меньше ПДК в 2 раза.

Содержание меди в загрязненных почвах возросло на 51,2 % и достигло 19,2 мг/кг. Очистка почвы по базовой технологии уменьшила количество меди в почве всего на 11,0 %. Это ниже ПДК в 8 раз.

Количество цинка до и после очистки загрязненной почвы практически не изменилось. Оно колебалось в пределах 44,1–47,0 мг/кг, что ниже ПДК в 4-5 раз.

Кобальта в загрязненной и очищенной почве по базовой технологии содержалось несколько выше ПДК – 16,6 и 15,1 мг/кг (ПДК – 14 мг/кг). Загрязнение почвы нефтепродуктами повышало содержание кобальта на 25,8–38,3 % выше фонового значения.

Количество марганца в загрязненных и очищенных почвах по базовой технологии превышало фоновое значение на 14,7–34,4 %, оставалось ниже ПДК.

Содержание хрома в нефтезагрязненных и очищенных почвах по базовой технологии было незначительно выше фоновых значений, но меньше ПДК в 3–3,5 раза. Разница с фоном составила 7,1–10,3 %.

Аналогичная закономерность отмечена и в отношении кадмия. В загрязненных и очищенных почвах по базовой технологии его было больше фонового значения на 33,3–44,4 % и меньше ПДК в 4 раза.

Содержание тяжелых металлов в случае использования луги подсолнечника было выше по сравнению с базовой технологией до 3 %, но не превышало ПДК.

Агрономические показатели очищенной почвы отображены в таблице 4.23.

Таблица 4.23 – Агрономические показатели почвы

Агрономические показатели	Единица измерения	Варианты опытов			
		Фоновый (контроль)	Загрязненная нефтью почва	Очищенная по базовой технологии почва	Очищенная почва с использованием лузги подсолнечника
Плотность	т/м ³	1,12	1,24	1,16	1,14
Пористость	%	56,4	36,7	51,6	68,5
Гумус	%	6,2	не опред.	не опред.	не опред.
Азот	мг/кг	15,8	18,1	2218,8	1615,7
Фосфор	мг/100г	7,8	7,9	18,4	14,7
Калий	мг/100г	34,6	38,7	51,7	43,2
Сумма обменных оснований	мг/100г	10,3	10,5	15,8	14,4

Плотность очищенной почвы восстановилась в случае применения обеих технологий до фонового значения. Пористость в случае использования базовой технологии была ниже на 9,3% и выше на 21,2% в случае использования лузги подсолнечника по сравнению с контрольным вариантом. Очевидно, что чем выше пористость загрязненной почвы, тем интенсивнее протекает воздухообмен и тем больше степень деструкции нефтепродуктов.

Содержание гумуса в очищенной почве увеличилось на 14,5% и 8,1% в случае базовой технологии и использования лузги подсолнечника соответственно. Это обстоятельство, вероятно, связано с меньшим содержанием органически ценных компонентов навоза КРС в случае использования лузги подсолнечника.

Содержание основных питательных элементов почвы в виде азота, фосфора и калия увеличивалось пропорционально содержанию навоза КРС в смеси.

Результаты определения всхожести и энергия прорастания озимой пшеницы представлены в таблица 4.24:

Таблица 4.24 – Результаты определения энергии прорастания и всхожести

Варианты опытов	Нормально проросшие семена в срок учета энергии прорастания, %			Нормально проросшие семена в срок учета всхожести, %		
Фоновый (контроль)	24	31	28	64	67	57
Средние значение	27			63		
Загрязненная нефтью почва	1	3	4	4	5	9
Средние значение	3			6		
Очищенная по базовой технологии почва	27	28	32	70	68	71
Средние значение	29			70		
Очищенная почва с использованием лузги подсолнечника	29	34	33	69	74	72
Средние значение	32			71		
НСР _{0,5} ³⁻⁴	1,87			1,94		
НСР _{0,5} ¹⁻⁴	1,84			2,01		

Энергия прорастания на очищенной почве по базовой технологии больше на 10,7% и 18,5% в случае использования лузги подсолнечника, что, вероятно, связано с меньшим содержанием токсичных низкокипящих компонентов нефти. Всхожесть увеличилась на 11,1% и 12,6% в случае базовой технологии и использовании лузги подсолнечника соответственно.

Таким образом использование лузги подсолнечника в процессе очистки нефтезагрязненных почв позволяет увеличить как энергию прорастания, так и всхожесть озимой пшеницы.

4.2 Анализ результатов проведенных экспериментальных исследований

Проведенные экспериментальные исследования на площадке ООО «НПП Экотон» продемонстрировали возможность использования отхода агропромышленного комплекса – лузги подсолнечника в качестве эффективного инструмента для улучшения условий аэрации и повышения микробиологической активности процесса биоразложения углеводов при сокращении доли навоза КРС в смеси.

Условия аэрации улучшаются благодаря плотной структуре и геометрической форме лузги, что создает дополнительное поровое пространство, увеличивается порозность многокомпонентной массы. Тем самым очищаемая масса обогащается воздухом во всем объеме, что увеличивает доступность кислорода, необходимого для жизнедеятельности аэробных микроорганизмов нефтедеструкторов. Экспериментально установлено, что снижение количества операций по аэрации очищаемой массы с помощью спецтехники на 25% приводит к уменьшению степени биодеструкции не более, чем 2,2%.

Микробиологическая активность повышается благодаря высокой сорбционной способности, 1,8 г/г по нефтепродуктам, вследствие чего лузга впитывает подвижную часть нефти, в которой сосредоточена большая часть низкокипящих высокотоксичных углеводородов, обеспечивая их удаление из компостной массы. Вместе с тем средние максимальные температуры очищаемой массы в случае применения лузги подсолнечника были выше на 16,8-18,7%, что явно лучше отражалось на удалении низкокипящих фракций нефтепродуктов. Данные обстоятельства отражают снижение токсикологической нагрузки с микроорганизмов нефтедеструкторов, что помогает им быстрее адаптироваться к новой среде.

Влажность очищаемой смеси достигает своих оптимальных значений в более короткие сроки благодаря сорбционной способности к воде 0,8 г/г и низкому значению насыпной плотности, составляющие в среднем 0,14 г/см³, что способствует более быстрому отводу влаги вследствие усиления диффузии воздушных масс и интенсификации испарения.

Однако при относительно высоком содержании лузги подсолнечника в компостной массе вышеперечисленные плюсы обращались в минусы, а именно происходило высушивание смеси, что приводит к гибели микроорганизмов или их переходу в споровое состояние, и, как следствие, снижению эффективности биоразложения. Таким образом, для достижения максимальной степени биодеструкции необходимо определять оптимальное содержание лузги подсолнечника в многокомпонентной смеси в каждом конкретном случае

биоразложения углеводов, исходя из физико-химического состава загрязнителя и почвенно-климатических условий окружающей среды.

Вышеперечисленные наблюдения отражаются на температурно-временных характеристиках процесса. Так, максимальная активность процесса приходится на первые 28-36 сутки в случае использования лузги и на 62-78 сутки при применении базовой технологии, где продолжительность активной фазы процесса больше на 17,3% и составила 52 суток. Данные обстоятельства позволяют сократить время активации процесса в 4,2-6,8 раз по сравнению с базовой технологией.

Степень биодеструкции углеводов сократилась всего на 8,6-12,4% в случае использования лузги подсолнечника. При этом содержание низкокипящих и среднекипящих компонентов нефти в случае использования лузги подсолнечника снизилось на 82,4% и 68,8% соответственно, что выше значений аналогичных характеристик в случае использования базовой технологии на 34,7% и 23,2%. Однако содержание высококипящих компонентов изменилось незначительно, так как для этого требуется большее видовое разнообразие и более длительная активная фаза процесса характерная базовой технологии.

Лузга подсолнечника на треть состоит из лигнина, который трудно поддается биодеструкции микроорганизмами. При уплотнении в ходе процесса очистки увеличивается площадь контакта целлюлозной части с массой органического удобрения (навоз КРС), где располагается большая часть активной биоты, что создает более благоприятные условия для диффузии микроорганизмов к источнику питания и перегниванию лузги подсолнечника.

Результаты микробиологического анализа лузги подсолнечника показали, что на лузге присутствуют плесени рода *Penicillium* с колониями голубого, зеленого и оранжевого цвета, также бактерии *Pseudomonas fluorescens*. Штаммы микроорганизмов данных родов используются в практике для биодеструкции углеводов нефти.

Согласно результатам проведения многофакторного эксперимента, относительное содержание лузги подсолнечника в многокомпонентной смеси

является значимым параметром, влияющим на степень биодеструкции углеводов. В результате расчетов определили оптимальные диапазоны значений содержания лузги подсолнечника, которое составило 21,2%-32,7%.

Анализ теоретической и экспериментальной зависимости остаточного содержания углеводов от показателей процесса показали, что оба уравнения адекватно описывают процесс биоразложения углеводов нефти и нефтепродуктов. Однако применение экспериментальной модели в полевых условиях биоразложения более рационально, так как позволяет получить точные данные только за счет значений относительного первоначального состава смеси и не проводить продолжительные лабораторные исследования по определению содержания нефтепродуктов, тем самым упростив контроль за процессом.

Проведенные однофакторные и многофакторные анализы экспериментальных данных по биодеструкции углеводов с применением лузги подсолнечника отразили её роль в процессах очистки нефтезагрязненных почв.

Роль лузги в процессах биодеструкции определяется её свойствами:

1. Физико-химические: низкая плотность 144 кг/м^3 приводит к увеличению порового пространства, благодаря чему увеличивается доступность кислорода для аэробных микроорганизмов во всем объеме компостной массы; сорбционная емкость по нефтепродуктам $1,8 \text{ г/г}$ позволяет снизить токсикологическую нагрузку на микроорганизмы, а также связывать жидкую фракцию нефти на местах разлива, что упрощает погрузо-разгрузочные работы; сорбционная емкость по воде $0,8 \text{ г/г}$ позволяет обеспечить отвод влаги, благодаря чему оптимальные значения влажности процесса достигаются в более короткие сроки.
2. Биологические: улучшение качественной и увеличение количественной характеристик микробиоты.
3. Экологические: повышается степень биодеструкции при сниженном содержании навоза КРС; возможно увеличение количества очищаемых

нефтезагрязненной почвы 1,8-2,2 раза, уменьшается нагрузка на полигоны ТБО; снижается пожароопасность лузги.

Технология очистки нефтезагрязненной почвы с использованием лузги подсолнечника заключается в её использовании в качестве адсорбента на этапе погрузо-разгрузочных работ в количестве, необходимом для связывания жидкой фракций нефти и её транспортировки до специально обустроенной площадки. Далее образованная смесь загрязненной почвы и лузги подсолнечника размещается на заранее подготовленную подложку из навоза КРС. Подсолнечная лузга дополнительно вносится в количестве, обеспечивающим, в первую очередь, необходимую влажность и пористость для процесса биодеструкции, зависящие от физико-химического состава углеводородной части загрязнения, а также от почвенно-климатических условий окружающей среды. Для Самарской области это оптимальное значение изменяется в интервале 21,2%-32,7%. Для разбавления и усреднения состава сильно загрязненных почв можно использовать ранее очищенные почвы или увеличить дозу навоза КРС, оптимальное значение которого составляет 17,3%-28,8% при содержании нефтезагрязненной почвы в смеси 50% уровне загрязнения менее 18%-20% (рисунок 4.10)

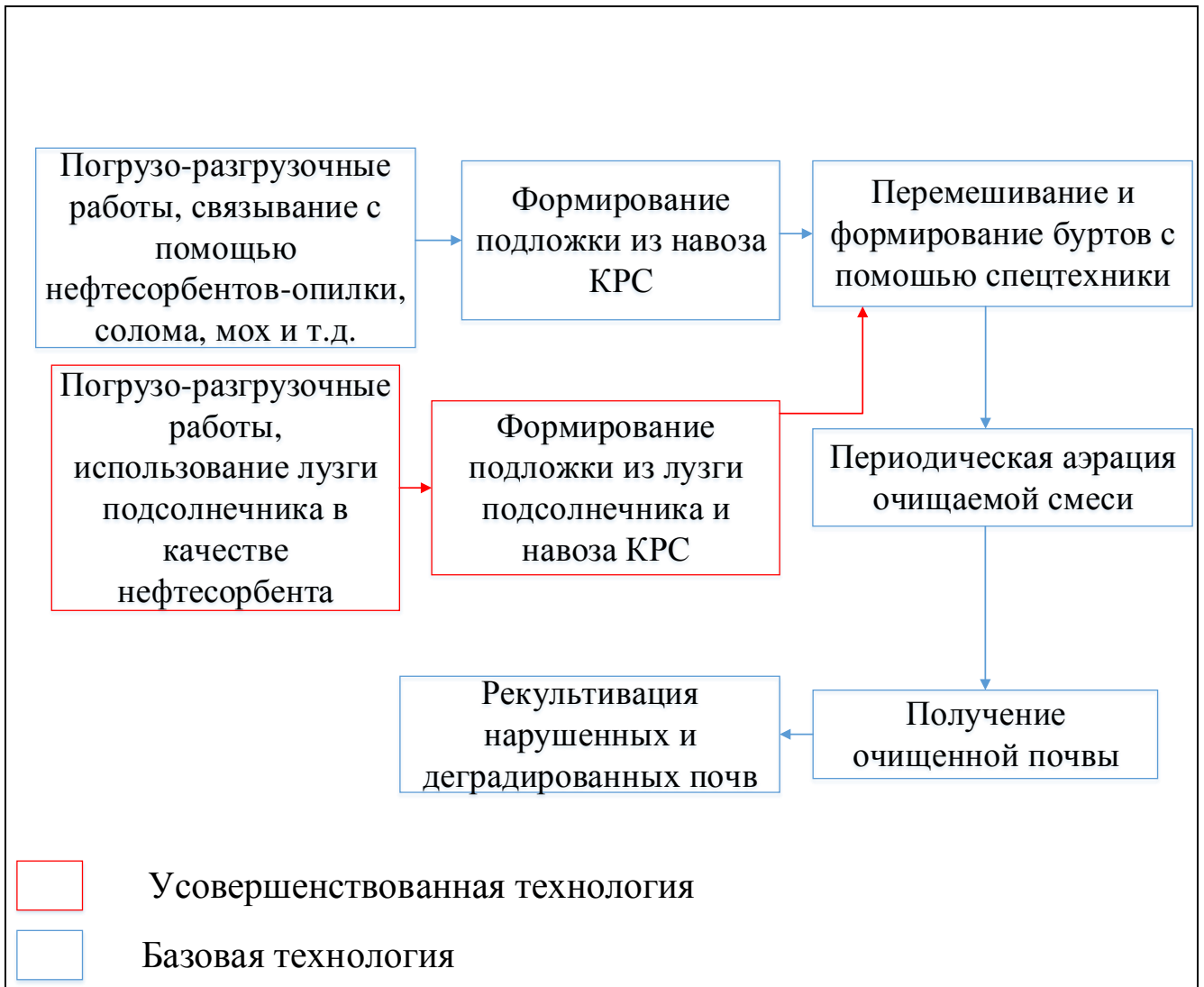


Рисунок 4.10 Технология очистки нефтезагрязненных земель

Формируется бурт высотой до 4 м и шириной основания до 7 м, в течение 1-3 месяцев проводят периодическое аэрирование очищаемой массы путем перекладки бурта для удаления углекислого газа, выделяемого при биодеструкции углеводородов, а также создания пористости, условий проникновения в образованную структуру кислорода и усреднения параметров процесса по всему объему. Аэрирование очищаемой массы производится:

1) При проявлении тенденции к затуханию процессов - снижению температуры очищаемой массы с 66-68⁰С, до 40-42⁰С;

2) При отсутствии признаков начала процесса деструкции углеводородов (температура внутри буртов не возрастает) через 7-8 дней укладки очищаемой почвы в бурты.

Чаще всего аэрирование проводится 1 раз каждые 15-20 дней.

На протяжении всего процесса необходимо поддерживать рН среды на уровне 5,5-8,0, необходимого для снижения агрессивных свойств почвы по отношению к микрофлоре и создания условий по кислотности для ее эффективного размножения. В этих целях используют кальцийсодержащие добавки. При температуре воздуха ниже плюс 20⁰С загрязненная почва и навоз КРС будут иметь температуру 12-15⁰С со знаком плюс, при этом необходимо активизировать углеводородокисляющую и другую микрофлору поверхностным внесением азотных или азотно-фосфорных минеральных удобрений из расчета 0,05% или 0,5 т минерального удобрения на 1000 т полуперепревшей органики.

Энергия прорастания озимой пшеницы на очищенной почве по базовой технологии больше на 10,7% и 18,5% в случае использования лузги подсолнечника, что, вероятно, связано с меньшим содержанием токсичных низкокипящих компонентов нефти. Всхожесть озимой пшеницы увеличилась на 11,1% и 12,6% в случае базовой технологии и использовании лузги подсолнечника соответственно.

Таким образом, полученная очищенная почва может быть использована при выполнении рекультивационных работ на нарушенных и деградированных землях.

ГЛАВА 5. ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЛУЗГИ ПОДСОЛНЕЧНИКА В ПРОЦЕССЕ ОЧИСТКИ ПОЧВЫ ОТ УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТИ

5.1 Эколого-экономическая эффективность использования лузги подсолнечника в процессе очистки почвы от углеводородов нефти

Проведем эколого-экономическую эффективность использования лузги подсолнечника и биоэнергетическую оценку производства сельскохозяйственной продукции для двух вариантов:

- Базовая технология очистки нефтезагрязненных земель;
- Технология очистки нефтезагрязненной почвы с использованием лузги подсолнечника.

Расчеты технико-экономической эффективности выполнялись путем сравнения технико-экономических показателей рассматриваемых технологий по очистке загрязнённых земель. При выполнении расчетов руководствовались методиками, изложенными в работах [5,97].

Экономические характеристики исследуемых технологий выражались в удельной себестоимости технологии на единицу массы очищенной почвы. Себестоимость складывается из эксплуатационных и капитальных затрат. Переменные затраты, в свою очередь, состоят из затрат на аренду с/х площадей, аренды спецтехники, зарплаты рабочих, транспорт. Капитальные затраты одинаковы для всех сравниваемых технологий и представлены в виде следующей инженерной инфраструктуры: дизельные генераторы, жилье рабочих, производственный инвентарь и т.д. Перечень затрат на проведении технологий из расчета на 10 м^3 нефтезагрязненной почвы при 10% уровне загрязнения приведен в таблице 5.1:

Таблица 5.1 – Стоимость затрат на проведение технологий по биодеструкции углеводов

Перечень затрат	Стоимость затрат, руб	
	«Базовая»	«Усовершенствованная»
Ресурсы (материалы, сырье)		
Навоз КРС	8000	4000
Лузга подсолнечника	-	100
Транспорт (на 1 км)	20	20
Погрузочные/разгрузочные работы (на 1 час работ)	3000	3000
Технологические затраты:		
• Техника (1 час)	3000	3000
• Полевой контроль (инструментальный)	5000	5000
• Лабораторный контроль	1200	1200
Приемосдаточные работы	5000	5000
<i>Переменные затраты</i>	34020	21320
<i>Капитальные затраты</i>	1500000	

Ресурсы, затрачиваемые в сравниваемых технологиях, складываются из биокомпонентов, используемых для биодеструкции углеводов. Стоимость приемо-сдаточных работ определяется стоимостью проведения соответствующих анализов и связанных с ними работ. Технология с использованием лузги подсолнечника рассчитывалась с учетом оптимальных значений соотношений элементов смеси.

Экономический эффект перехода от базовой технологии определяли по формуле 5.1:

$$\mathcal{E} = (C_6 + E_n K) - (C_i + E_n K) = C_6 - C_i \quad (5.1)$$

где C_6 – переменные затраты на «базовую» технологию, руб/год; C_i – переменные затраты на сравниваемые технологии, руб/год; E_n – нормативный коэффициент экономической эффективности капитальных вложений, равный 0,15; K – капитальные вложения, руб. Результаты вычислений составили:

$$\mathcal{E}_{\text{Модиф.}} = 12700 \text{ руб.}$$

Для оценки эколого-экономической эффективности необходимо сопоставить предотвращенный ущерб от загрязнения земель нефтепродуктами и экономические ресурсы, которые для этого понадобились. С этой целью определяется ущерб от загрязнения земель нефтепродуктами по формуле 5.2:

$$Y_n = N_n K_z K_v K_3 K_r S \quad (5.2)$$

где N_n - нормативный лимит при загрязнении почв нефтью составляет 34,6 тыс. руб./га;

K_z - коэффициент загрязнителя, равняется 2 для концентрации нефти более 5 % (сильное загрязнение);

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

K_3 - коэффициент экологического состояния лесов, прочей растительности и т.д. составляет 1,9 для Поволжского региона;

K_r - коэффициент пересчета в зависимости от глубины загрязнения почвы, равный 1,3, т.к. объем в 10 м^3 загрязнённой почвы можно представить в виде куба с размерами $5 \times 2 \times 1$; S - площадь загрязнения 0,001 Га.

Таким образом, ущерб от загрязнения 10 м^2 земель нефтепродуктами составит $Y_n = 957,17$ руб.

Определение остаточного ущерба после реализации соответствующих технологий проводили аналогичным образом. Однако значения коэффициентов K_v и K_z изменялись в соответствии с экологической эффективностью рассматриваемых технологий, которые были определены в главе 4.

Предотвращенный ущерб в ходе реализации природоохранных мероприятий рассчитывали по формуле 5.3:

$$Y_n = Y_n - Y_i \quad (5.3)$$

где Y_i - остаточный ущерб после применения i -ой технологий.

Эколого-экономической эффективность технологий очистки земель от нефтепродуктов определяли по формуле 5.4:

$$\mathcal{E} = \frac{Y_n}{(C + E_n K)} \quad (5.4)$$

Результаты расчетов эколого-экономической оценки применения технологий по очистке 10 м³ нефтезагрязненной почвы с содержанием нефтепродуктов 10% в течение одного года сведены в таблицу 5.2:

Таблица 5.2 – Результаты расчета остаточного ущерба после применения технологий по очистке нефтезагрязненной почвы в течение одного года

	Базовая»	«Усовершенствованная»
Остаточный ущерб, руб	33,6	43,6
Предотвращенный ущерб, руб	717,1	692,7
Эколого-экономическая эффективность	1,22	1,32

Усовершенствованная технология очистки загрязненных почв с применением лузги подсолнечника при одинаковых и максимальных значениях предотвращенного ущерба обладает меньшими эксплуатационными затратами на 38,7 % за счет сокращения затрат на приобретение навоза КРС и уменьшения количества принудительных аэраций очищаемой массы.

Таким образом, в ходе эколого-экономической оценки технологий по очистке почв, наиболее эффективной является технология с использованием лузги подсолнечника.

5.2 Энергетическая эффективность использования лузги подсолнечника в процессе очистки нефтезагрязненных почв

Энергетический анализ позволяет установить эффективность прямых и косвенных затрат топлива, электроэнергии, машин, оборудования и материалов при очистке загрязненных земель. Он дает возможность получить с помощью энергетических эквивалентов наглядные результаты эффективности различных агротехнических приемов во взаимосвязи с уровнем использования природных ресурсов в земледелии и других отраслях.

Биоэнергетическая оценка озимой пшеницы находилась по методике Базарова Е.И. [11].

Содержание энергии в хозяйственно ценной части урожая (в семенах) рассчитывается по формуле:

$$E = A * B * F \quad (5.5)$$

где E - содержание энергии в хозяйственно ценной части урожая без побочной продукции, МДж/га; A – хозяйственно ценная часть урожая (без побочной продукции), кг; B – коэффициент перевода на сухое вещество; F - содержание общей энергии в 1 кг сухого вещества, МДж;

$$B = 100/(100 - \omega)\alpha \quad (5.6)$$

где ω -средняя влажность основной продукции, %; α - сумма частей основной и побочной продукции в общей урожайности абсолютно сухой биомассы.

Содержание энергии, накопленной с учетом побочной продукции, определяется по формуле:

$$E_{\Pi} = E * B_{\Pi} \quad (5.7)$$

где E_{Π} – содержание энергии в основной и побочной продукции, МДж/га;

B_{Π} – коэффициент выхода общей продукции, определяемый как отношение основной и побочной продукции к основной.

Потенциальная урожайность (ПУ) – урожайность, которая при соблюдении всех элементов принятой агротехники теоретически может быть получена в конкретных климатических условиях, определялась с учетом всхожести семян (п. 4.1.9)

$$ПУ = E_{\text{фар}} * \alpha_{\text{фар}} * K_{\text{ВС}}/100q \quad (5.8)$$

где $E_{\text{фар}}$ – энергия фотосинтетически активной радиации за рассматриваемый вегетационный период (от +5 °С весной до +5 °С осенью) – для Самарской области составляет 1380 кал/см² или 5777,78 ГДж/га.; $\alpha_{\text{фар}}$ – коэффициент полезного использования ФАР – 5%, $K_{\text{ВС}}$ – коэффициент благоприятствования почвенных условий, определялся как отношение всхожести семян на незагрязнённой почве к очищенной по двум различным технологиям; q – удельная теплота сгорания органического вещества $18 * 10^3$ Мдж/т

Основные агроэнергетические показатели представлены в таблица 5.3:

Таблица 5.3 – Агроэнергетические показатели озимой пшеницы

Культура	Стандартная влажность продукции, %	Отношение основной продукции к побочной	Калорийность, ккал в 1 кг сухой биомассы		
			Целое растение	Основная продукция	Побочная продукция
Пшеница озимая	14	1:1,8	4450	4550	4300

Энергопотенциал почвы ($E_{\text{почвы}}$) – это произведение запасов органического вещества и его энергосодержания:

$$E_{\text{почвы}} = \Gamma * Q_{\text{орг}}$$

где Γ – содержания гумуса, %, $Q_{\text{орг}}$ – энергосодержание органического вещества почвы 23,045 ГДж/т. Соответственно имеем 163,6 ГДж/т и 154,4 ГДж/т на очищенной почве по базовой технологии и с использованием лужги подсолнечника соответственно.

Энергетические затраты на проведение очистки загрязненных почв будут зависеть, в первую очередь, от топливно энергетических затрат на проведение соответствующих этапов работ. Для рассматриваемых технологии различие будет заключаться в разном количестве проведения операций по аэрации очищаемой смеси и различном составе очищаемой массы.

Используя приведенные выше зависимости, определили параметры энергетической эффективности для рассматриваемых технологий (таблица 5.4):

Таблица 5.4 Результаты определения энергетической эффективности

Вариант опыта	Урожайность т/га	Затрачено энергии ГДж/га	Получено энергии ГДж/га	Коэффициент биоэнергетической эффективности	Период окупаемости очистки почвы, лет
Незагрязненный участок (контроль)	3,18	24,18	53,70	2,22	
Почва очищенная по базовой	3,42	318,46	64,71	0,20	4,92

технологии					
Продолжение таблицы 5.4					
Почва, очищенная с использованием лузги подсолнечника	3,35	264,4	62,97	0,24	4,19

Таким образом, использование лузги подсолнечника для очистки почвы позволяет увеличить коэффициент биоэнергетической эффективности на 20% и сократить период окупаемости технологии очистки на 14,8% по сравнению с базовым вариантом. Дальнейшее совершенствование технологии состоит в правильном подборе машин, обеспечивающих экономию энергоресурсов.

ВЫВОДЫ

1. В результате теоретических исследований усовершенствована технология очистки нефтезагрязненных почв, установлена зависимость степени биодеструкции от доли компонентов смеси. Анализ проведенных исследований показал, что благодаря низкой плотности 144 кг/м^3 , высокой пористости 68,5%, а также высокой сорбционной способности по нефти 1,8 г/г происходит сокращение периода активации процесса в 2,1 - 4,2 раз, уменьшение продолжительности активного периода на 13,5%-63,4% и увеличение максимальных температур процесса на 21,6% по сравнению с базовой технологией.
2. Определены оптимальные соотношения компонентов смеси, а именно содержание лузги подсолнечника 21,2%-32,7%, навоза крупного рогатого скота 17,3%-28,8%, при этом эффективность биодеструкции углеводородов нефти составила более 90% за годы исследований.
3. Установлено, что на снижение относительного содержания низко- и среднекипящих компонентов нефти на 82,4% и 68,8% соответственно, оказывают физико-химические и микробиологические свойства лузги подсолнечника. Анализ температурно-временных характеристик показал, что максимальная активность процесса приходится на 16-34 сутки в случае использования лузги по предлагаемой технологии и на 44-46 сутки при применении базовой технологии, что позволяет сократить продолжительность биодеструкции на 30,6%. В первый год исследований при использовании лузги подсолнечника степень биодеструкции составила в среднем 58,7%, что ниже соответствующего значения на 8,4 % в случае применения базовой технологии. На второй год динамика сохранилась, но разница уже составляла 10,2%. Снижение содержания углеводородов нефти ниже предельно допустимых концентраций в почве показали варианты опытов с содержанием лузги подсолнечника в смеси не более 25 % от общего объема.
4. Целесообразность применения лузги подсолнечника в процессе очистки загрязнённых нефтепродуктами почв подтверждена эколого-экономической

эффективностью, при этом сокращаются эксплуатационные затраты на 38,7%, что составляет 12764 руб. на каждые 10 м³ очищаемой почвы при содержании углеводородов нефти 10%. Значение коэффициента биоэнергетической эффективности при этом выше на 20%, а период окупаемости технологии очистки с использованием лузги подсолнечника сокращается на 14,8% по сравнению с базовым вариантом.

Рекомендации производству

1. Для повышения эффективности использования лузги подсолнечника в процессе очистки нефтезагрязненных почв необходимо использовать её в дозах 21,2%-32,7% или 35,5-54,4 кг лузги подсолнечника и 546-776 кг навоза КРС на 1000 кг нефтезагрязненной почвы.
2. Использование лузги подсолнечника оправдано при очистке почв, загрязненных преимущественно низко- и среднекипящими углеводородами нефти, объемная доля которых начинается от 80%.
3. В качестве объекта очистки, рекомендуется выбирать почву по своим показателям близкую к чернозему обыкновенному.

Перспективы дальнейшей разработки темы

Технология очистки нефтезагрязненных почв с использованием навоза крупного рогатого скота и лузги подсолнечника имеет широкие перспективы дальнейшей разработки в плане исследований, направленных на её термическую, химическую и физико-механическую модификацию, увеличение степени биодеструкции углеводородов на почвах различных природно-климатических зон, а также вовлечение в процесс других отходов агропромышленного комплекса с целью увеличения эффективности и снижения себестоимости процесса.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абросимов, А.А. Экология переработки углеводородных систем / Под ред. М. Ю. Доломатова, Э. Г. Теляшева.-М.: Химия. – 2002. - 608 с.
2. Адлер, Ю.П. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий / Адлер Ю.П., Маркова Е.В., Грановский Ю.В. – М.: Наука. -1971. - 292 с.
3. Алексеева Т.П. Мелиорант на основе торфа для очистки почвы от нефтяных загрязнений / Алексеева Т.П., Бурмистрова Т.И., Стахина Н.Д., Терещенко Н.Н. // Вестник Томского государственного университета. Биология. 2010. №1 (9). С. 5–13.
4. Андерсон, Р.К. Охрана окружающей среды от загрязнения нефтью и промышленными сточными водами: обзорная информация / Андерсон Р.К., Хазиев Р.Х. // Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности. - М.: ВНИИОЭНГ. - 1979. - 54 с.
5. Арбузов, В.В. Экономика природопользования и природоохраны. Учебное пособие / Арбузов В.В., Грузин Д.П., Симакин В.И - Пенза: Пензенский государственный университет. – 2004. – 251 с.
6. Арзамасцев, А.А. Аппроксимация временных профилей изменения рН клетками *Candida tropicalis* реакциями гипотетического линейного объекта с отрицательной обратной связью // Микробиология. - 1991. – Т.60. – С. 661-666.
7. Арзамасцев, А.А. Компьютерное моделирование саморегулирования температуры в популяциях микроорганизмов. Сообщение 1: периодический процесс // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. - 1996. - №1. - С 224-228.
8. Арзамасцев, А.А. Математические модели кинетики микробиологического синтеза: возможности использования и новые подходы к разработке / Арзамасцев А.А., Андреев А.А. // Вестник ТГУ. – 2000. – Т.5. - №1. – С. 111-123.

9. Бабаев, Э.Р. Преобразование нефти в процессе её микробиологической деградации в почве / Бабаев Э.Р., Мовсумзаде М.Э. // Башкирский химический журнал. - 2009. – Т.16. - №3. – С. 80-87
10. Бажал, А.И. Утилизация нефтешламов / Бажал А.И., Борозняк О.В. // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. – 2007. - №8. - С. 41-45.
11. Базаров, Е.И. Агрэнергетика / Базаров Е.И. –М:Агропромиздат. -1987. – 156 с.
12. Балакай, Г.Т. Способы мелиорации орошаемых солонцовых почв: Научный обзор / Балакай Г.Т. и др. Новочеркасск. - 2011. – 64 с.
13. Баранник, Л. П. Лесная фитомелиорация техногенных земель в Кузбассе / Баранник Л. П., Николайченко В. П. // Вестник кузбасского государственного технического университета. – 2006. - №5. - С.45-47.
14. Барахнина, В.Б. Использование отхода масложировой промышленности для иммобилизации микроорганизмов-деструкторов нефти / Барахнина В.Б., Ягафарова Г.Г., Акбаров Р.Н. // Успехи современного естествознания. - 2007. - №2. –С. 24-28.
15. Биохимия: учебник / Под редакцией Северина Е.С. - М.:Гэотар-Мед. - 2004. - 784 с.
16. Борзова, Н.В. Целлюлозодеградирующие системы микроорганизмов: биосинтез, свойства и структурнофункциональные особенности / Борзова Н.В., Варбанец Л.Д. // Биотехнология. – 2009. - №2. - С. 23-41.
17. Боровикова, Т.Н. Использование нефтешламов в строительстве дорог и одежд/ Боровикова Т.Н., Шпербер Д.Р., Шпербер Е.Р., Волкова С.С.// Нефтегазовое дело. – 2011. - №2. - С. 311-316.
18. Бочарникова, Е.Д. Влияние нефтяного загрязнения на свойства серо-бурых почв Апшерона и серых лесных почв Башкирии / Е.Д Бочарникова // автореф. дис. канд. биол. наук.- М.: 1990.-16 с.

19. Бузмаков, С.А. К влиянию нефтепромыслов на растительный и животный мир Камского Предуралья. / Бузмаков С.А., Ладыгин И.В. // Тез. докл. межгос. научн. конф. - Пермь. - 1993. - С. 201-205.
20. Булатов, В.И. Нефть и экология: научные приоритеты в изучении нефтегазового комплекса / Новосибирск: ГПНТБСОРАН, Югорский научно-исследовательский институт информационных технологий. – 2004. - 155 с.
21. Бурлака, В.А. Восстановление плодородия почв, загрязненных высокоминерализованными пластовыми водами / Бурлака В.А., Казарин В.Ф. // Экология и промышленность России. – 2005, № 2. С. 21-25.
22. Быков, Д.Е. Комплекс биодеструкции нефтеотходов / Быков Д.Е, Тупицына О.В., Гладышев Н.Г., Зеленцов Д.В., Гвоздева Н.В., Самарина О.А., Цимбалюк А.Е., Чертес К.Л. // Экология и промышленность России. -2011. - №3, С. 33-34.
23. Быстров, Г.А. Обезвреживание и утилизация отходов в производстве пластмасс. - Л.: Химия.- 1982. - 264 с.
24. Водопьянов, В.В. Математическая модель биodeградации нефти в почве/ Водопьянов В.В., Киреева Н.А., Онегова Т.С., Жданова Н.В. // Оптимизация поисков, разведки и разработки нефтяных месторождений: сб. научн. трудов. - Уфа: Башнипинефть. - 2003, -№ 113. - С.149-156.
25. Восстановление нефтезагрязнённых почвенных экосистем / под ред. Глазковской М.А.- М. Наука, - 1988.- 264 с.
26. Вторичные материальные ресурсы / под ред. Юрченко Л.Е. - М.: Экономика. - 1984. – 489 с.
27. Глязнецова, Ю.С. Биоремедиация нефтезагрязненных почв в условиях севера / Глязнецова Ю.С., Зуева И.Н. // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. - 2013. - №8. –С. 12 -15.
28. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2015 году». – Интернет-источник. – Режим

- доступа: <http://www.mnr.gov.ru/upload/iblock/a76/gosdoklad2015.pdf> (дата обращения: 19.03.2015 г).
29. Гриценко, А.И. Экология. Нефть и газ / А.И. Гриценко, Г.С. Акопов, В.М. Максимов. - М.: Наука, - 1997.-598 с.
 30. Гузеев, В. Г. Роль почвенной микробиоты в рекультивации загрязненных почв / Гузеев В. Г и др. - М.: МГУ, - 1989. -42 с.
 31. Дегерменджи, А.Г. Аутстабилизация факторов контролирующих рост вбиологических системах / Дегерменджи А.Г., Печуркин Н.С., Шкидченко А.Н. Новосибирск: «Наука». – 1979. – 142 с.
 32. Демаков, В.А. Иммобилизация клеток микроорганизмов: биотехнологические аспекты / Демаков В.А., Максимова Ю.Г., Максимов А.Ю // Биотехнология. – 2008. - №2. – С. 40-62.
 33. Денщиков, М.Т. Отходы пищевой промышленности и их использование. - М: Пищепромиздат. - 1963. - С.617.
 34. Дербасова, Н.М. Математическая модель биодеструкции гексоген и тринитротолуол содержащих веществ / Дербасова Н.М., Дивизинюк М.М. // Сборник научных трудов СНУЯЕиП. - Севастополь: СНУЯЕиП, 2005. – № 16. – С. 110 – 113.
 35. Десяткин, А.А. Разработка технологии утилизации нефтяных шламов: автореф. дисс. на соиск. канд. тех. наук. – Уфа: Уфимский гос. тех. университет, - 2004. – С. 12.
 36. Долгих, О.Г. Технология получения нефтесорбента методом термохимического модифицирования лужги подсолнечной / Долгих О.Г., Овчаров С.Н. // Вузовская наука – Северо-Кавказскому региону: материалы XII региональной научно-технической конференции. – Ставрополь: СевКавГТУ. - 2008. – Т. 1. – С. 174-175.
 37. Доспехов, Б. А. Методика полевого опыта. — М: Агропромиздат. - 1985, - 351 с.

38. Другов, Ю.С. Экологические анализы при разливах нефти и нефтепродуктов./ Другов Ю.С., Родин А.А. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, - 2007. - 270 с.
39. Дяктерева, И. А. Оценка влияния природных ассоциаций углеводородокисляющих микроорганизмов на основе нефтезагрязненной почвы / Дяктерева И.А., Хидиятуллина А.Я. // Ученые записки Казанского университета – Казань, - 2011.– Том 153. - С. 137–143.
40. Ефанов, М.В. Азотсодержащее органическое удобрение на основе подсолнечной лузги / Ефанов М.В., Дудкин Д.В., Галочкин А.И., Шотт П.Р. // Химия растительного сырья. - 2002. - №2. –С. 24-28.
41. Ефремов, В. Ю. Реализация математической модели температурного поля в осушаемом массиве полейдерных систем / Ефремов В. Ю., Бобарыкин Н. Д. // Математическое моделирование, - 2012, - № 5, - С.131–136.
42. Жанзаков, А.А. Проблемы экологической реабилитации территорий, загрязненных нефтепродуктами // ГИАБ. - 2006. - №8. - С 5-12.
43. Заборская, А.Ю. Влияние аэрации на процессы биокомпостирования нефтезагрязненных грунтов /Заборская А.Ю., Крамм Э.А. // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. - 2013. - №9. - С. 22-29.
44. Ивасишин, П. Л. Эффективность применения биопрепаратов, гуматов и сорбентов для снижения остаточного содержания нефтепродуктов в торфах при рекультивации / Ивасишин П. Л., Марютина Т. А., Савовина Е. Ю., Талис Р. А // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2011. - №5. - С.19-23.
45. Ивасишин, П.Л. Рекультивация нефтезагрязненных земель и водоемов при помощи биоразлагающих сорбентов// Сфера нефтегаз. - 2012. - №3. - С 162-168.
46. Игонин, Е.И. Технология детоксикации нефтезагрязненных почв и утилизации буровых растворов / Игонин Е.И., Ганеев И.Г. , Мадякин В.Ф. , Мадякин Ф.П. // Доклад с научной конференции «Промышленная экология и безопасность». Казань. 2006. – С. 336-338

47. Идрисова, Д.Т. Влияние органоминеральных удобрений на биоремедиацию нефтезагрязненных почв / Идрисова Д.Т. и др. // Фундаментальные исследования. – 2014. - №10. – С. 22-34.
48. Исмаилов, Н.М. Микробиология и ферментативная активность нефтезагрязненных почв // Восстановление нефтезагрязненных почвенных экосистем. - М.: Наука, - 1988. - С. 42-57
49. Исмаилов, Н.И. Современное состояние методов рекультивации нефтезагрязненных земель / Н.И. Исмаилов, Ю.И. Пиковский // Восстановление нефтезагрязненных почвенных экосистем. - М.: Наука. - 1988. -С. 222-236.
50. Калашникова, Л.И. Исследование технологических свойств растительных отходов как альтернативного экологического топлива / Калашникова Л.И., Овчинникова А.А., Калашникова А.А // Вектор науки ТГУ. - 2011, - №4, - С. 32-34.
51. Капелькина, Л. П. Оценка состояния и рекультивация нарушенных земель на нефтепромыслах севера России / Капелькина Л. П., Попов А.И. // Биологические науки. – 2011. - №3. – С. 14-16.4
52. Карпов, А.В. Превентивная технология очистки земель, основанная на переработке нефтешлама с получением инертного грунта / Карпов А.В., Макров О.А., Лобачева Г.К., Желтобрюхов В.Ф., Осипов В.М., Колодницкая Н. В. //Вестник ВолгГАСУ. Сер: строительство и архитектура. - 2012. С. 325-331.
53. Кафаров, В.В. Моделирование биохимических реакторов. / Кафаров В.В., Винаров А.Ю., Гордеев Л.С. М.: Лесная промышленность, 1979. 342 с.
54. Качинский, Н.А. Физика почвы. Часть 1. - М.: Высшая школа, - 1965. - 324 с.
55. Кирий, О.А. Биорекультивация почв нефтепродуктами при помощи нефтеокисляющих биологических препаратов родер, дестройл и универсал// Современные проблемы науки и образования. - 2012, - №6, - С. 344-352.

56. Кодина, Л.А. Биодegradация лигнина / Кодина Л.А., Александрова Г.В // Успехи микробиологии. - 1990. - № 24. - С. 156–189.
57. Кодина, Л.А. Геохимическая диагностика нефтяного загрязнения почвы // Восстановление нефтезагрязнённых почвенных экосистем. – М.: Наука, - 1988. – С. 112-122.
58. Колесников, С.И. Биодиагностика экологического состояния почв, загрязнённых нефтью и нефтепродуктами. / Колесников С.И., Казеев К.Ш., Вальков В.Ф., Азнаурьян Д.К., Жаркова М.Г. Ростов н/Д: Изд-во Ростиздат, 2007. - 192 с.
59. Колесников, С. И. Использование углеводородокисляющих бактерий при биоремедиации нефтезагрязнённых почв и вод. Монография; Южный федеральный университет / Кирий О.А., Колесников С.И., Зинчук А.Н., Казеев К.Ш. - Ростов-на-Дону: Издательство Южного федерального университета. - 2013. - 140 с.
60. Колесникова, Д. В. Оценка эффективности биопрепаратов при рекультивации нефтезагрязнённого чернозема обыкновенного / Колесникова Д. В., Кирий О.А., Колесников С. И. // Материалы научной конференции "Актуальные проблемы экологии природопользования". Ростов-на-Дону. - 2011. - С. 50-51.
61. Колесниченко, А. В. Процессы биодegradации в нефтезагрязнённых почвах / А.В. Колесниченко, А.И. Марченко, Т.П. Побежимова, В.В. Зыкова. - Москва: «Промэкобезопасность». - 2004. - 194 с.
62. Кондратьева, Л.М. Вторичное загрязнение водных экосистем //Водные ресурсы. – 2000. – Т. 27. – № 2. – С. 221–231
63. Коннов, Д.В. Математическая модель биоразложения нефтяных загрязнений в почвогрунтах / Коннов Д.В., Венецианов Е.В, Пашковский И.С // Межд. научно методическая конф. «Экология—образование, наука и промышленность». - Белгород:БГТУ. - 2002. – С. 54-59.

64. Коронелли, Т.В. Принципы и методы интенсификации биологического разрушения углеводов в окружающей среде // Прикладная биохимия и микробиология. - 1996. - Т. 32, - № 6. - С. 579-585.
65. Косов, А.В. Методика восстановления нефтезагрязненных систем путем применения технологии рекультивации загрязненных нефтью и нефтепродуктами почвы и воды при помощи выделенных из оборигенной микрофлоры микробов деструкторов ООО «Экойл» / Косов А.В., Ивасенко Д.А. // Нефть.Газ.Новации. - 2011, - №2, - С. 70-73.
66. Куликова, И.Ю. Использование микробиологического метода для очистки нефтезагрязненной морской воды / Куликова И.Ю., Держинская И.С //Вестник АГТУ. -2007. -№4 (39). -С. 128-132.
67. Кураков, А.В. Биоиндикация и реабилитация экосистем при нефтяных загрязнениях/ КураковА.В., Ильинский В.В., Котелевцев С.В., Садчиков А.П.. -М.: Графикон, - 2006. -336 с.
68. Лобачева, А.А. Влияние нефтеперерабатывающего производства на природную среду / Лобачева А.А., Прохорова Н.В. // Вестник СамГУ. - 2007. - №8, - С. 138-145.
69. Логинов, О.Н. Биотехнологические методы очистки окружающей среды от техногенных загрязнений / О.Н. Логинов, Н.Н, Силищев, Т.Ф. Бойко, Н.Ф. Галимзянова.-Уфа:"Реактив". - 2000. - 100 с.
70. Мелкозеров, В. М. Технология очистки нефтезагрязненных земель и гидросферы Сибири с применением адсорбентов / Мелкозеров В. М., Васильев С. И., Горбунова Л. Н., Вельп А. Я. // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2010. - №4. – С.14-19.
71. Микроорганизмы и охрана почв /под ред. Д.Г.Звягинцева -М.: Изд. МГУ, 1989.-206 с.
72. Михайлова, Л.В. Особенности состава и трансформации в водорастворимой фракции тюменской нефти / Михайлова Л.В., Шорохова О.В. // Водные ресурсы. – 1992. – № 2. – С. 130–139.

73. Гордеева, Ю. Л. Моделирование периодического процесса микробиологического синтеза с нелинейной кинетикой роста микроорганизмов / Гордеева Ю. Л., Ивашкин Ю. А., Гордеев Л. С. // Вестник АГТУ. Серия: Управление, вычислительная техника и информатика. - 2011. - №1. - С.37-42.
74. Морозов, Н.В. Влияние условий среды на развитие нефтеразлагающих микроорганизмов / Морозов Н.В., Николаев В.Н. // Гидробиологический журнал. – 1978. – Т. 14. – № 4. – С. 55–61.
75. МУ 2.1.7.730-99. Гигиеническая оценка качества почвы населенных мест. Методические указания. М.: Федеральный центр Госсанэпиднадзора Минздрава России, 1999.
76. Мухамедова, Н.С. Изучение влияния органоминеральных удобрений на очистку почв с разной степенью нефтезагрязнения в лабораторных условиях / Мухамедова Н.С. и др. // Современные проблемы науки и образования. – 2014. - №6. – С. 36-44.
77. Надеин, А.Ф. Пути решения проблемы утилизации и обезвреживания нефтесодержащих отходов // Энергия: Экономика, техника, экология. - 2012, - №7, - С. 42-44.
78. Назарько, М. Д. Нефтезагрязненные почвы: мониторинг и биотехнологии в рекультивации / Назарько М. Д., Калашникова Л.И., Кириченко А.В. – Краснодар: ФГБОУ ВПО КубГТУ. – 2010. – 164 с.
79. Назарько, М. Д. Новые аспекты восстановления почвенных экосистем нетезагрязненных почв и почвогрунтов. / Назарько М.Д., Александрова А.В., Романова К.Н. // Современные наукоемкие технологии. – 2008. – № 2. – С.37-41.
80. Налимов, В.В. Теория эксперимента. – М.: Физматгиз. – 1971. - 262 с.
81. Никитина, Е.В. Особенности распределения и физиологического состояния микроорганизмов нефтешлама – отхода нефтехимического производства / Е.В. Никитина, О.И. Якушева, С.А. Зарипов, Р.А. Галиев, А.В. Гарусов, Р.П. Наумова // Микробиология. – 2003. – Том 72. – № 5. – С. 699–706.

82. Орлов, Д.С. Методы контроля почв, загрязненных нефтью и нефтепродуктами / Орлов Д.С., Аммосова Я.М. // Почвенно-экологический мониторинг. - 1994. - С. 219-231.
83. Паников, Н.С. Кинетика разложения целлюлозы в почве / Паников Н.С., Афремова В.Д., Асеева И.В. // Почвоведение.-1984.-№1. -С.56-63.
84. Паников, Н.С. Математическое моделирование роста микроорганизмов в почве // Биологические науки: Научн. докл. высшей школы.- 1988. - №12. - С.58-66.
85. Патент 2063435 РФ Штамм гриба *penicillium species*, используемый для очистки поверхности воды от плавающей нефти / Миронова Р.И.; Носкова В.П.; Расулова Г.Е.; Холоденко В.П.; заявитель и патентообладатель «Государственный научно-исследовательский институт прикладной микробиологии» заявл. 10.06.93; опубл.10.07.96, Бюл. № 4. – 6 с
86. Патент 2307706 РФ Способ получения сорбента на основе природного полимера / Осадченко И.М. Горлов И.Ф., Шигаева Н.И., Скачков Д.А.; заявитель и патентообладатель Волгоградский научно-исследовательский технологический институт мясо-молочного скотоводства и переработки продукции животноводства Россельхозакадемии заявл. 20.02.06; опубл.10.10.07, Бюл. № 11. – 7 с
87. Патент 2395336 РФ Способ получения углеродного адсорбента из лузги подсолнечной / Овчаров С.Н., Долгих О.Г.; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО СевКавГТУ, ООО НПФ «Нефтесорбенты». – № 2008143817/15; заявл. 05.11.08 ; опубл. 27.07.10, Бюл. № 21. – 9 с
88. Патент РФ 2376083 Способ переработки нефтешламов и очистки замазученных грунтов / Бурлака В.А., Бурлака Н.В., Бурлака И.В., Быков Д.Е. - №: 2008125904/12; заявл. 25.06.2008; опубл: 20.12.2009, Бюл. №10, 5с.
89. Пашковский, И.С. Применение математического моделирования при ликвидации загрязнения почвы и подземных вод нефтепродуктами /

- Пашковский И.С., Коннов Д. В., Клейн И.С. и др. // Геоэкология. - 2002. - №5. - С. 436-441.
90. Петров, А.А. Углеводороды нефти. - М: Химия, - 1984. – 484 с.
91. Печуркин, Н.С. Анализ кинетики роста и эволюции микробных популяций. / Печуркин Н.С., Терсков И.А. Новосибирск: Наука, 1975. 216 с.]
92. Пиковский, Ю.И. Природные и техногенные потоки углеводородов в окружающей среде. М.: Изд-во МГУ, - 1993. – 280 с.
93. Пиковский, Ю.И. Трансформация техногенных потоков нефти в почвенных экосистемах // Восстановление нефтезагрязненных почвенных экосистем. М. : Наука, 1988. С. 7–22.
94. Практикум по микробиологии: учеб. Пособие для студ. высш. учеб. заведений / А.И. Нетрусов, М.А. Егорова, Л.М. Захарчукидр.; подред. А.И. Нетрусова. – М.: Изда-тельскийцентр «Академия», 2005. – С. 347–354.
95. Практические работы по химии древесины и целюлозы / под ред. Никитина В.М. - М:Лесная промышленность, - 1965, - 547 с.
96. Преобразование нефтей микроорганизмами // Тр. ВНИГРИ. Под редакцией Б.Г. Хотимского и А.И. Акопиан. – Л.: ВНИГРИ. - 1970. - 281с.
97. Расчет ущерба, причиненного окружающей природной среде на объектах нефтяной промышленности: Метод. указания / Казан гос. технол. ун-т; Сост.: Андрияшина Т.В., Гасилов В.С., Осипова Л.Э., Чепегин И.В., Антонова С.А. Казань, 2005. 64 с.
98. РДМУ 109-77 Методика выбора и оптимизации контролируемых параметров технологических процессов. -1978 г. 49 с.
99. Редкозубов, С.В. Перспективы применения аборигенной микрофлоры жирновского шламохранилища для утилизации нефтешламов // Вестник волгоградского государственного университета. Серия 3: экономика, экология. – 2010. - №2. - С. 221-228.
100. Рогозина, Е. А. Модели изменения различных типов почв под воздействием углеводородного загрязнения / Рогозина Е.А., Архангельская Р.А., Свечина Р.М // СПб. – 2004. - С. 131-139.

101. Рогозина, Е.А. Некоторые теоритические аспекты восстановления нефтезагрязненных почвенных экосистем / Рогозина Е.А., Шиманский В.К. // Нефтегазовая геология. Теория и практика. - 2007. - №2. - С. 4-20.
102. Рогозина, Е.А. Сравнительная характеристика отечественных биопрепаратов, предлагаемых для очистки почв и грунтов от загрязнения нефтью и нефтепродуктами / Рогозина Е.А. и др. // Нефтегазовая геология. Теория и практика. — 2010. — Т. 5. - № 3. – С. 25-32.
103. Розанова, Е.П. Микрофлора нефтяных месторождений / Розанова Е.П., Кузнецов С.И. – М.: Наука. - 1974. –197 с.
104. Романовский, Ю.М. Математическое моделирование в биофизике. / Романовский Ю.М., Степанова Н.В., Чернавский Д.С. - М.: Просвещение, - 1975. – 343 с.
105. Российский рынок семян подсолнечника и подсолнечного масла в 1990-2013 ГГ. Режим доступа: url: <http://ab-centre.ru/articles/rossiyskiy-rynok-semyan-podsolnechnika-i-podsolnechnogo-masla-v-1990-2013-gg> (Дата обращения: 23.02.2015)
106. Руденко, Е.Ю. Влияние органических компонентов на эффективность биоремедиации нефтезагрязненных почв: научное обоснование и практическое применение автореферат дисс. на соискание ученой степени д.т.н, 2014. с. 32
107. Руденко, Е.Ю. Влияние отходов пивоварения на ферментативную активность нефтезагрязненной черноземной почвы // Теоретическая и прикладная экология. – 2011. – № 3. – С. 60-64.
108. Русакова, И.В. Оценка влияния длительного применения соломы на воспроизводство органического вещества дерново-подзолистой почвы / Русакова И.В., Еськов А.И. // Доклады Российской сельскохозяйственной академии. - 2011. - № 5. -С. 28-31.
109. Рукавцов, Б.И. Принципы микробиологической утилизации нефтешламов/ Б.И. Рукавцов, Э.В. Карасева, Т.Ю. Нечитайло, И.Е. Гирич, Р.И. Смоляр // Экологические проблемы биodeградации промышленных, строительных

- материалов и отходов производств: III Всероссийская конференция, сборник материалов. – Пенза. - 2000. – С. 129-130
110. Самофалова, И.А. Влияние минеральных удобрений на показатели устойчивости микробоценоза в почвах, загрязненных свинцом / Самофалова И.А., Мудрых Н.М., Каменщикова В.И., Лысова О.С. // Вестник ОГУ. – 2011. - №12. – С. 346-348.
 111. Селянинов, А.А. Кинетика биодеструкции лекарственных средств – производных фенола, изохинолина и карбоновых кислот / Селянинов А.А., Вихарева Е.В. // Российский журнал биомеханики. -2010. -№2 . –С 79-91.
 112. Сироткина, Е.Е. Материалы для очистки воды от нефтепродуктов / Сироткина Е.Е., Волкова Г.И. // Экология и промышленность России. – 2007. – №9. – С. 26–27.
 113. Слюсаренко, В. В. Комплект оборудования для производства твердого биотоплива (пеллет из лузги подсолнечника) // Проблемы региональной энергетики. - 2010. - №2. – С. 47-52.
 114. Смагин, А.В. Количественная оценка и моделирование влияния физических факторов на биологическую активность почв / Смагин А.В., Садовникова Н.Б., Смагина М.В., Шевченко Е.М. // В сб. "Экология и биология почв". Ростов-на-Дону: Росиздат, - 2005, - С. 463-468.
 115. Соловьянов, А. А. Переработка нефтешламов с использованием химических и биологических методов // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2012. - №5. - С. 30-39.
 116. Сохина, Л.И. Особенности деструкции нефти в прибрежных районах Баренцова моря / Сохина Л.И., Щербаков О.Н. // Мониторинг окружающей среды в условиях Крайнего Севера. – Мурманск. - 1984 г. С 14-15
 117. Стабникова, Е.В. Применение препарата "Лестран" для очистки почвы от углеводов нефти / Стабникова Е.В., Селезнева М.В., Дульгенов А.Н., Иванов В.М. // Прикл. биохим. и микробиол. - 1996. - Т. 32. - № 2. - С. 219-223

118. Степаненко, Б.Н. Курс органической химии: Учеб. пособие/ Б.Н. Степаненко. - М.: Высш. шк., - 1974. - 440 с.
119. Суржко, Л. Ф. Биотехнологические способы очистки нефтезагрязненных почв./ Суржко Л. Ф., Хадеева В.В., Янкевич М.И., Авсюкевич А.П. // Тез. докл. междунар. конф. "Новые технологии для очистки нефтезагрязненных вод, почв, переработки и утилизации нефтешламов". -М. – 2001. - С. 98-99.
120. Тейт, Р. Органическое вещество почвы: Биологические и экологические аспекты :Пер.с англ . - М.: Мир,1991. - 400 с.
121. Технологии восстановления почв, загрязненных нефтью и нефтепродуктами. Справочник. М.: РЭФИА, НИА-Природа, - 2003. - 258 с.
122. Технология отрасли (приемка, обработка и хранение масленичных семян): учеб. для вузов / С.К. Мустафаев, Л.А. Мхитарьянц, Е.П. Корнена и др.; под ред. Корненой. Е.П. – СПб: ГИОРД, - 2012. – 248 с.
123. Тимергазина, И.Ф. К проблеме биологического окисления нефти и нефтепродуктов углеводородокисляющими микроорганизмами / Тимергазина И. Ф., Переходова Л. С. // Нефтегазовая геология. Теория и практика. – 2012. - №1. - С. 4-22.
124. Усачева, Ю.Н. Методы биоиндикации в оценке состояния нефтезагрязненных почв при рекультивационных работах // Экология и промышленность России. – 2012. - №11, - С. 40-43.
125. Федорова, Т. Е. Анализ химического состава гуминоподобных веществ луги подсолнечника, подвергнутой окислительному аммонолизу при механохимическом воздействии, методом количественной спектроскопии / Федорова Т.Е. и др. // Химия растительного сырья. - 2003. - №4. – С. 63-68.
126. Хархара, А. И Установление состава нефтяных шламов методом количественной тонкослойной хроматографии / Хархара А. И., Бурминский В. В., Литвинова Т. А., Косулина Т. П. // Нефть и газ Западной Сибири: материалы Международной научно-технической конференции. Т. 3. — Тюмень: ТюмГНГУ. – 2013. -С. 20-22.

127. Хаустов, А.П. Проблемы оценки экологической опасности нефтешламов / Хаустов А.П., Редина М.М. Канзафарова Р.Ф. // Экспозиция Нефть Газ. – 2011. - №1. - С. 55-57.
128. Хаустов, А.П. Трансформации нефтяных загрязнений геологической среды под влиянием живого вещества / Хаустов А.П., Редина М.М. // Нефть. Газ. Новации. - 2013, - №10. - С. 25-33.
129. Хаустов, А.П. Трансформация нефтепродуктов как источник токсичных загрязнений природных сред / Хаустов А.П., Редина М.М. // Экология и промышленность России. - 2012. - №12. - С.38-44.
130. Химия древесины и синтетических полимеров: учебно-методическое пособие. Часть 2. Строение и химия древесины и ее компонентов / Р.Г. Алиев, Е.А. Павлова, Э.П. Терентьева, Н.К. Удовенко; СПбГТУРП. - СПб. 2011. – 37 с.
131. Химия нефти / под редакцией З.И. Скопьева. - Л.: Химия. – 1984. – 657 с.
132. Худокормов, А. А. Влияние источника углерода на устойчивость к тяжёлым металлам штаммов нефтеокисляющих актинобактерий, используемых в процессах биоремедиации / Худокормов А. А. и др. // Научный журнал КубГАУ. - №9. – 2012. – С. 14-22.
133. Цгоев, Т. Ф. Методы утилизации нефтесодержащих отходов / Цгоев Т. Ф., Иликоев Г. В. // Труды молодых ученых. – 2011. - №4. - С. 20-26.
134. Чертес, К.Л. Интенсивная биотермическая обработка шламовых отходов нефтяного комплекса / К.Л. Чертес, Д.Е. Быков, О.В. Тупицына, О.А. Самарина, Н.А. Сафонова (Уварова), Е.П. Истомина, А.М. Штеренберг // Экология и промышленность России. -2010. -№3. -С. 36-39.
135. Чухарева, Н.В. Сравнение сорбционных свойств торфа верхового и низинного типов по отношению к товарной нефти и стабильному газовому конденсату / Чухарева Н.В., Шишмина Л.В. // Химия растительного сырья. – 2012. - №4, - С. 193-200.

136. Шагидулин, Р.Р. Методические подходы к нормированию содержания нефти и продуктов её трансформации в почвах / Шагидулин Р.Р. и др. // Экология и промышленность России. – 2011. - №6. - С. 24-28.
137. Штиллер, В. Уравнение Аррениуса и неравновесная кинетика. — М.: Мир, - 2000. — 176 с.
138. Штриплинг, Л. О. Анализ возможности применения фиторемедиации для рекультивации после применения метода реагентного капсулирования замазученных грунтов / Штриплинг В. Л., Токарев Ю. В., Краус С. А., Белькова В. // Омский научный вестник. - 2012, - №2. – С. 215-217.
139. Ягафарова, Г.Г. Экологическая биотехнология в нефтегазодобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности: Учеб. Пособие. - Уфа: УГНТУ, -2001 г. – 214 с.
140. Voopathy, R. Bioremediation of explosives contaminated soil // International Biodeterioration and Biodegradation. – 2000. - №46. - P. 29-36.
141. Caneroa, A.I. Transformation of organic wastes in soil: Effect on bentazone behavior / Caneroa A.I. and etc. // Science of The Total Environment. – 2012. - №9, - P. 198-205.
142. Das, S. Microbial Bioremediation: A Potential Tool for Restoration of Contaminated Areas / Das S., Hirak R. // Microbial Biodegradation and Bioremediation. – 2014. - № 20. - P. 1-24.
143. Débora, P.S. Bio-removal of diesel oil through a microbial consortium isolated from a polluted environment / Débora P. S. and etc. // International Biodeterioration and Biodegradation. – 2015. - №1. P. 85-89.
144. Gong, Xiao-Bao Remediation of weathered petroleum oil-contaminated soil using a combination of biostimulation and modified Fenton oxidation // International Biodeterioration & Biodegradation. – 2012. - № 70. - P. 89-95.
145. Hongfei, Z. Relationships between metabolic and non-metabolic susceptibility factors in benzene toxicity/ David R., Hongfei Z. // Chemico-Biological Interactions. - 2010. - № 19. P. 222-228.

146. Fishman, V.M. Kinetic Model of Secondary Metabolite Production and its Use in computation of Optimal Conditions / Fishman V.M., Biryukov V.V. // *Advances in Microbial Engineering*. 1974. V. 2. № 4. P. 647-662.
147. Hunt H. W. A simulation model for decomposition in grasslands // *Ecology*. - 1977. - № 58. - P. 469—484.
148. Jahromia, H., Biodegradation under shaking and static conditions / Jahromia H. and etc. // *Fuel*. – 2014. - №117. - P. 230-235.
149. McKenzia, N. Biodegradation of naphthenic acids in oils sands process waters in an immobilized soil/sediment bioreactor / McKenzia N. and etc. // *Chemosphere*. - 2014. - №109. - P. 164-172.
150. Murayama S. Decomposition kinetics of straw saccharids and synthesis of microbial saccharide under field conditions / *Soil Science*. - 1999. - № 35. - P. 231—242.
151. Muthuirulan P. Microbial Bioremediation: A Metagenomic Approach / Muthuirulan P. and etc. // *Microbial Biodegradation and Bioremediation*. – 2014. - №17. P. 407-419.
152. Odu C.T.I. Oil degradation and microbiological change in soils deliberately contaminated with petroleum hydrocarbons // *Inst. Petrol. [Techn. Pap.]*, 1977. № 5. - P. 1-11.
153. Okada S. Application of 3-component model to removal of Cd and Se in continuous batch 288 experiment sand effect of soil-drying on mobility of Cd and Se in cultivated soil//*JAERI-Conf*. - 2003. - №10. - P.154-158.
154. Prashant P. Two-phase biodegradation of phenol in trioctylphosphine oxide impregnated hollow fiber membrane bioreactor / Praveen P., Kai-Chee Loh // *Biochemical Engineering Journal*. - №79. – 2013. P. 274-282.
155. Praveen, P. Simultaneous extraction and biodegradation of phenol in a hollow fiber supported liquid membrane bioreactor / Praveen P., Kai-Chee Loh // *Journal of Membrane Science*. – 2013. - №430. P. 242-251.

156. Reddy, M. Aerobic remediation of petroleum sludge through soil supplementation: Microbial community analysis / Reddy M and etc. // *Journal of Hazardous Materials*. – 2011. - №197. - P. 80-87.
157. Rotha, R. The relationship between repeat-dose toxicity and aromatic-ring class profile of high-boiling petroleum substances / Rotha R and etc. // *Regulatory toxicology and pharmacology*. – 2013. - № 67. - P. 30-45.
158. Schacht, O. Soil Bioremediation: In-Situ vs. Ex-situ / Schacht O., Ajibo K. // *WSP and Göteborg Energi*. - 2002. - P. 77-83.
159. Shiaris, M.B. Seasonal biotransformation of naphthalene, phenanthrene and benzo(a)pyrene in surficial estuarine sediments // *Appl. Environm. Microbiol.*, 1989. - Vol. 61. - P. 1391-1399.
160. Smith, L. An analytical model of the decomposition of soil organic matter // *Soil Biol. Biochem.* – 1979. - №11. P. 585—606.
161. Walker, J.D. Microbial degradation of model petroleum at low temperatures / Walker J.D., Corwell R.R // *Microbiol. Ecol.* - 1974. - Vol 1. - P. 63-95.
162. Yadava, M. Biodegradation of chlorpyrifos by *Pseudomonas* sp. in a continuous packed bed bioreactor / Yadava M. and etc. // *Bioresource Technology*. – 2014. - № 165. - P. 265-269.

Приложения

Приложение 1

Определение физико-химических свойств лузги подсолнечника

№ измерения	Размер фракции лузги, длинна / ширина, мм	Насыпная плотность, г/см ³	Влажность, %	Сорбционная емкость по нефтепродуктам г/г	Сорбционная емкость по воде г/г
1	6,3/4,8	0,11	12	1,6	0,7
2	6,8/4,5	0,15	13	2,1	0,5
3	7,2/4,3	0,13	11	1,9	0,8
4	6,9/4,4	0,16	12	1,5	1,1
5	7,6/5,2	0,13	10	1,7	0,9
Средние	4,6/7,9	0,14	12	1,8	0,8

Определение динамических параметров процесса биодеструкции
углеводородов нефти

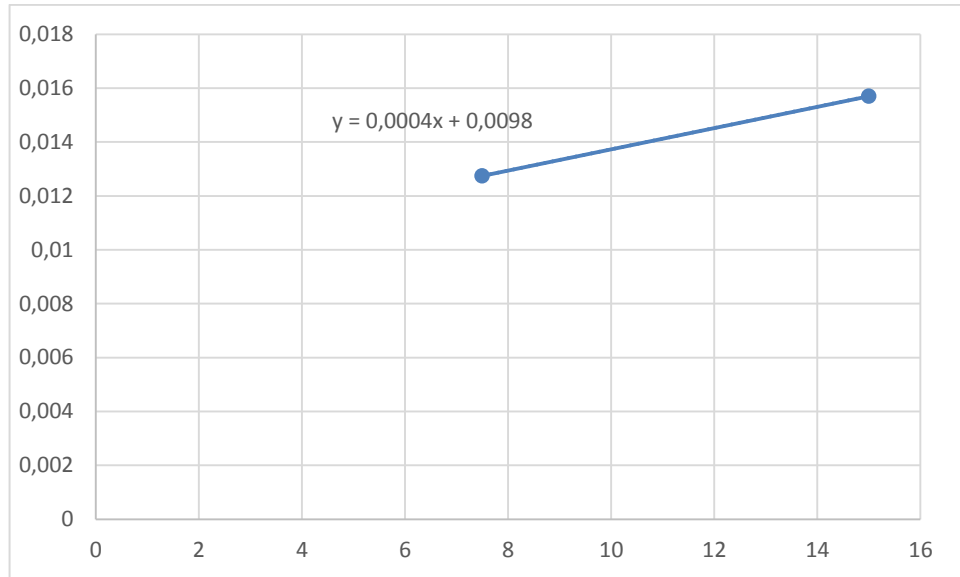


Рисунок 1 - Графическое определение параметров a и b при $k=1$

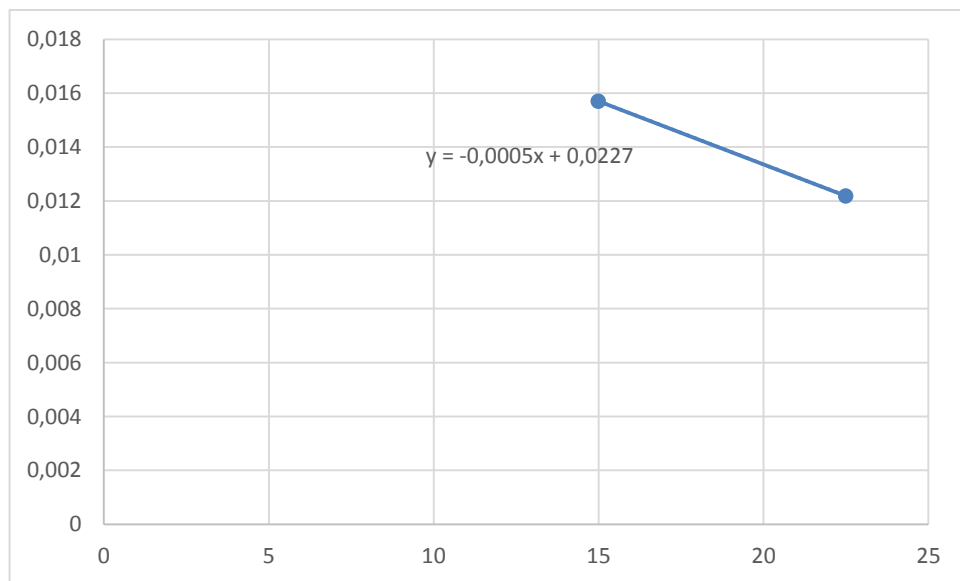


Рисунок 2 - Графическое определение параметров a и b при $k=2$

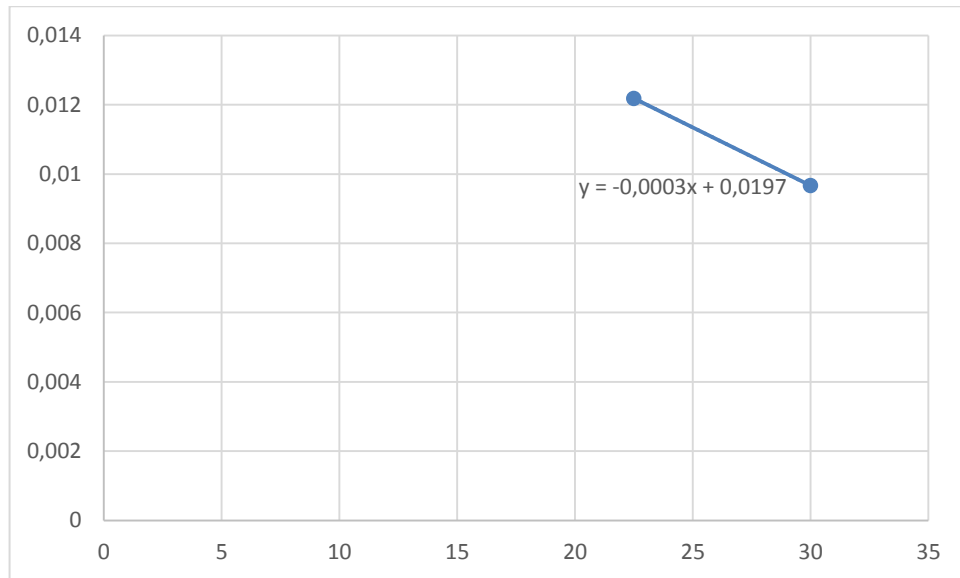


Рисунок 3 - Графическое определение параметров a и b при k=3

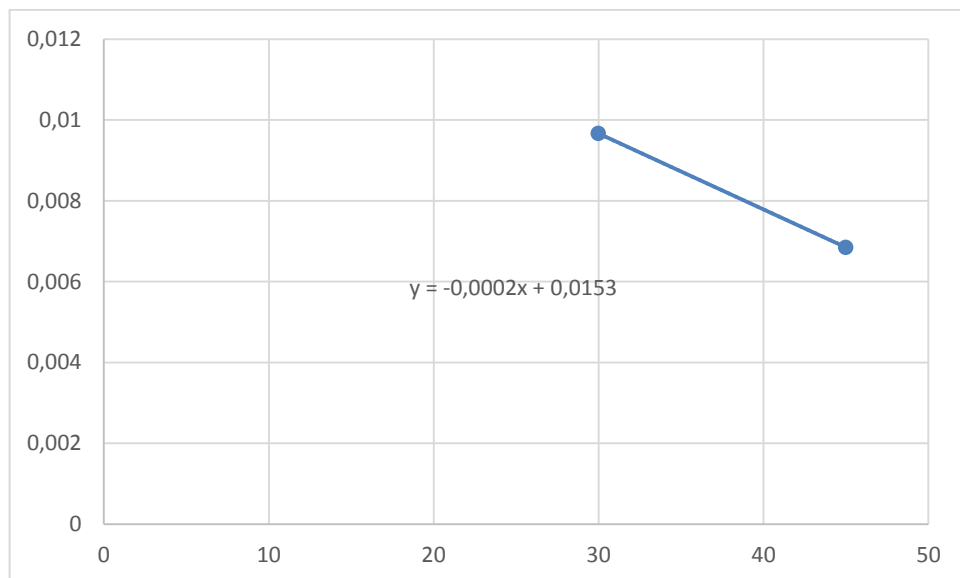


Рисунок 4 - Графическое определение параметров a и b при k=4

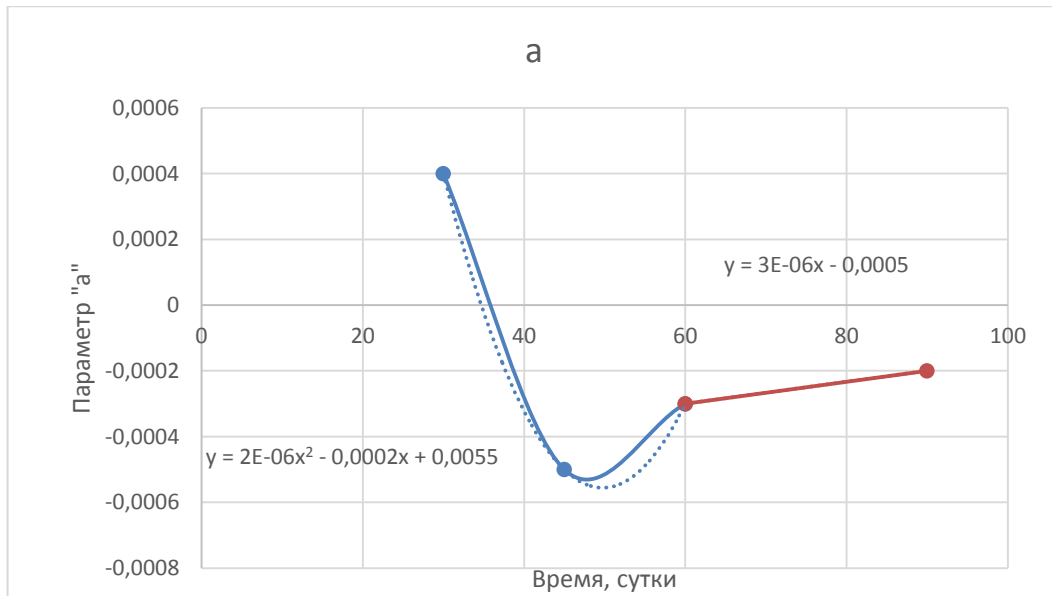


Рисунок 5 - Динамика изменения параметра «а» во времени

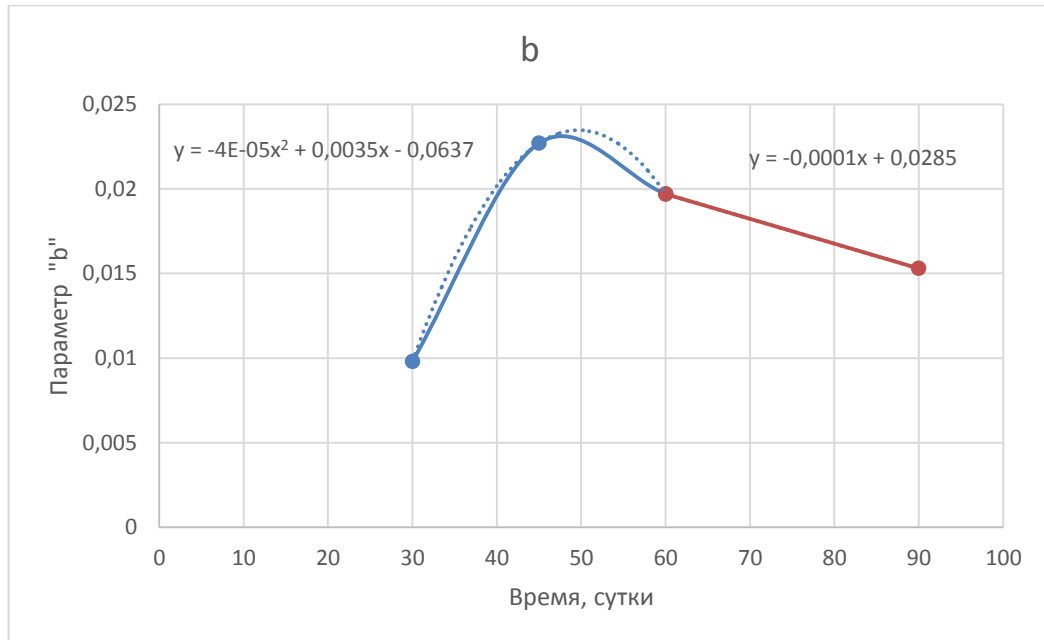


Рисунок 6 - Динамика изменения параметра «б» во времени

Результаты внедрения технологии очистки нефтезагрязненных земель с
использованием лузги подсолнечника

УТВЕРЖДАЮ:

И.О. Генерального директора



ООО «НПП Экотон»

Маракин В.В.

24 октября 2015 г.

АКТ

О внедрении результатов диссертационной работы Ищенко Е.П. «Очистка нефтезагрязненных почв с использованием лузги подсолнечника» выполненной в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Самарский государственный технический университет», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 06.02.08 – «Мелиорация, рекультивация и охрана земель».

Мы, ниже подписавшиеся, И.О. генерального директора ООО «НПП Экотон», Маракин В.В. и технический директор ООО «НПП Экотон» Катков А.А., с одной стороны, а также заведующий кафедрой «Химическая технология и промышленная экология» ФГБОУ ВО «СамГТУ», доктор технических наук Васильев А.В., с другой стороны, составили настоящий акт о том, что технология обезвреживания нефтезагрязненных почв с использованием отходов перерабатывающей промышленности (лузги подсолнечника), разработанная при проведении диссертационного исследования Ищенко Е.П., используется для очистки почв на площадке обезвреживания грунтов загрязненных нефтью и нефтепродуктами ООО «НПП Экотон», расположенной в районе полигона ТБО г.о. Новокуйбышевск, образующиеся в результате производственной деятельности ОАО «Куйбышевский нефтеперерабатывающий завод», ОАО «Новокуйбышевский завод масел и присадок», ОАО «Самаранефтегаз».

При выполнении работ по обезвреживанию загрязненных почв формировали изоляционный слой из органики толщиной 30-40 см и шириной 6-7 м. На органику слоем 60-70 см размещали загрязнённый грунт и на него слоем 20-25 см лузгу подсолнечника и тщательно перемешивали. Полученную смесь (компост) укладывали экскаваторами в бурты до 3,5 м высоты и 6-7 м по основанию. На 10-12 день после начала процесса деструкции углеводородов провели поверхностное внесение гипса из расчета 50 кг гипса на 1 т загрязнённого грунта и провели его перемешивание с компостом.

Согласно договорам на утилизацию отходов ООО «НПП Экотон» в период с мая 2015 года по сентябрь 2015 года произвело очистку 17864 т почв, имеющих уровень загрязнения 120 г/кг. Для их обезвреживания использовано 6720 м³(48 т) лузги подсолнечника. В результате внедрения технологии обезвреживания нефтезагрязненных почв с использованием лузги подсолнечника остаточное содержание углеводородов в течении 86 суток снизилось до уровня 840 мг/кг. При этом было сэкономлено 50% органики (8932 т) и получено более 20 000 т почво-грунта, пригодного для выполнения рекультивационных работ на землях сельскохозяйственного использования.

Технический директор
ООО «НПП Экотон»



А.А. Катков

Зам. заведующего кафедрой «ХТ и ПЭ»
ФГБОУ ВО «СамГТУ», к.х.н.



Б.Ю.Смирнов

Аспирант кафедры «ХТ и ПЭ»
ФГБОУ ВО «СамГТУ»



Е.П. Ищенко