

ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ «НАУЧНО-
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ И ГАЗОВЫХ
ТЕХНОЛОГИЙ – Газпром ВНИИГАЗ»
(ООО «Газпром ВНИИГАЗ»)

На правах рукописи



Лужков Виктор Александрович

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ
ЛИКВИДАЦИИ ЧРЕЗВЫЧАЙНЫХ СИТУАЦИЙ
ПРИ РАЗЛИВАХ НЕФТЕПРОДУКТОВ В УСЛОВИЯХ СЕВЕРА
С ПРИМЕНЕНИЕМ БИОСОРБЕНТА**

05.26.02 – Безопасность в чрезвычайных ситуациях (в нефтяной и газовой промышленности)

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук,
профессор Шевченко Андрей Владимирович

п. Развилка, 2022

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ И МЕТОДОВ ЛИКВИДАЦИИ ЧРЕЗВЫЧАЙНЫХ СИТУАЦИЙ, ОБУСЛОВЛЕННЫХ РАЗЛИВАМИ УГЛЕВОДОРОДОВ, И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАМЫСЛА НАУЧНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ.....	17
1.1. Анализ чрезвычайных ситуаций, обусловленных разливами углеводородов, и выявление технологических особенностей их ликвидации в северных условиях	17
1.2. Анализ методов ликвидации.....	21
1.2.1. Термический метод ЛАРН.....	22
1.2.2. Механический метод ЛАРН.....	23
1.2.3. Физико-химический метод ЛАРН. Диспергенты, сорбенты.....	23
1.3. Определение замысла научного исследования по усовершенствованию технологии ликвидации ЧС, обусловленных разливами УВ, в северных условиях.....	26
1.3.1. Выбор культур углеводородоокисляющих микроорганизмов.....	27
1.3.2. Обоснование средства для эффективной ликвидации ЧС(Н) на почву	28
1.3.3. Предложения по технологическим решениям применения биосорбента на основе торфа.....	29
Выводы по главе 1.....	30
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОСНОВАНИЕ СОСТАВА БИОСОРБЕНТА.....	32
2.1. Определение условий культивирования культур УОМ, наиболее эффективных к применению в условиях пониженных температур Крайнего Севера	33
2.2. Экспериментальное обоснование сырья для производства сорбента на основе торфа	36
2.3. Исследование физико-химических и сорбционных свойств гидрофобизированного торфа.....	47
2.4. Получение опытной партии биосорбента	50
Выводы по главе 2.....	54

ГЛАВА 3. НАТУРНОЕ ОБОСНОВАНИЕ ОСНОВНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ ПРИМЕНЕНИЯ БИОСОРБЕНТА.....	56
3.1. Методика лабораторных исследований.....	57
3.2. Методика полевых исследований	59
3.3. Оценка технологических режимов применения биосорбента	60
3.3.1. Результаты лабораторных испытаний	60
3.3.2. Результаты полевых испытаний	65
3.4. Оценка возможности применения биосорбента для ликвидации поражающего фактора в виде разлива НП на поверхности водных объектов	68
Выводы по главе 3.....	69
ГЛАВА 4. ТЕХНОЛОГИЯ ЛИКВИДАЦИИ ЧС, ОБУСЛОВЛЕННЫХ РАЗЛИВОМ НП, В СЕВЕРНЫХ УСЛОВИЯХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕКОМЕНДУЕМОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО РЕЖИМА	71
4.1. Общие требования к применению биосорбента на почве	71
4.2. Требования к организации работ по ликвидации поражающего фактора в виде разлива НП на почву с применением биосорбента.....	72
4.3. Оценка эффективности применения технологического режима биосорбента при ликвидации ЧС(Н) на почве	73
Аналитический контроль	74
4.4. Оценка эффективности технологии	75
Выводы по главе 4.....	76
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	77
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	80
ПРИЛОЖЕНИЕ 1. ДОКУМЕНТАЦИЯ ПО БИОСОРБЕНТУ	88
1.1. Паспорт штамма микроорганизма <i>Candida maltosa</i>	88
1.2. Паспорт штамма микроорганизма <i>Dietzia maris</i>	90
1.3. Технические условия ТУ 9291-153-31323949-2013 биосорбент.....	92
ПРИЛОЖЕНИЕ 2. СВЕДЕНИЯ О РЕАЛИЗАЦИИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ	93
2.1. Акт внедрения от ПАО «Газпром»	93
2.2. Акт внедрения от ООО «Газпром ВНИИГАЗ».....	94

2.3. Гигиеническое заключение ФГБУ «НИИ МТ» РАМН.....	95
2.4. Акт о праве на соавторство	104
2.5. Р Газпром 12-3-021-2015 Требования к применению биосорбента для очистки объектов окружающей среды от углеводородных загрязнений	105

ВВЕДЕНИЕ

Для предприятий нефтегазового комплекса (НГК) наиболее характерными чрезвычайными ситуациями¹ (ЧС) техногенного характера являются ЧС, обусловленные разливами нефтепродуктов (НП) (далее – ЧС(Н)), наносящие значительный ущерб как здоровью людей, так и объектам окружающей среды (ООС), а также нарушению условий жизнедеятельности людей. Практика проведения аварийно-спасательных и других неотложных работ (АСДНР) при таких ЧС свидетельствует, что применение только механических и физико-химических методов для ликвидации ЧС² часто недостаточно, и чтобы прекратить действия характерных для них опасных факторов в виде разлива НП (поражающего фактора³ (источника) ЧС) требуется применение, в том числе, и биологических методов. Немалое количество современных биопрепаратов при имеющихся у них преимуществах и недостатках претендуют на универсальность в части объектов и условий их применения. Однако на практике «универсальность» средства является одной из причин снижения его эффекта на границах условий его применения. Например, такая ситуация проявляется при выполнении АСДНР по ликвидации поражающего фактора в виде разлива НП на почву с использованием технологий на основе биологического метода в условиях

¹ Чрезвычайная ситуация - это обстановка на определенной территории, сложившаяся в результате аварии, опасного природного явления, катастрофы, распространения заболевания, представляющего опасность для окружающих, стихийного или иного бедствия, которые могут повлечь или повлекли за собой человеческие жертвы, ущерб здоровью людей или окружающей среде, значительные материальные потери и нарушение условий жизнедеятельности людей (Федеральный закон от 21.12.1994 N 68-ФЗ «О защите населения и территорий от чрезвычайных ситуаций природного и техногенного характера» (с изм. на 30.12.2021).

² Ликвидация чрезвычайных ситуаций – это аварийно-спасательные и другие неотложные работы, проводимые при возникновении чрезвычайных ситуаций и направленные на спасение жизни и сохранение здоровья людей, снижение размеров ущерба окружающей среде и материальных потерь, а также на локализацию зон чрезвычайных ситуаций, прекращение действия характерных для них опасных факторов (Федеральный закон от 21.12.1994 N 68-ФЗ).

³ Поражающий фактор (источника) чрезвычайной ситуации - составляющая источника чрезвычайной ситуации, характеризующаяся физическими, химическими, биологическими действиями или проявлениями, которые определяются или выражаются соответствующими параметрами (ГОСТ Р 22.0.02-2016 «Безопасность в чрезвычайных ситуациях. Термины и определения» (с изм. на 01.05.2019).

Крайнего Севера, где находится бóльшая часть месторождений углеводородов России. Недостаточная эффективность биологического метода на территориях Крайнего Севера обусловлена суровыми климатическими условиями (в частности, низкими температурами, коротким вегетативным периодом) и обедненными органикой почвами (так называемыми «экстремальными условиями»). Это является основным сдерживающим фактором развития необходимого количества углеводородокисляющих микроорганизмов (УОМ), способных в короткие сроки обеспечить прекращение действия поражающего фактора (источника) ЧС. Кроме этого, к недостаткам современных биопрепаратов и соответствующих технологий по ликвидации ЧС, выявленных автором на основе анализа открытых источников, можно отнести низкую эффективность ликвидации поражающего фактора в виде разлива УВ на почву с остаточной концентрацией УВ, превышающей 5 % масс., зависимость эффективности их действия от pH почв, а также необходимость сбора отработанных средств после завершения АСДНР, включая сорбенты НП, и их последующую утилизацию.

Поэтому **целью** работы является повышение эффективности АСДНР при ликвидации ЧС, обусловленных разливами НП на почву, в условиях Крайнего Севера на основе методов микробной инженерии.

В диссертации под повышением эффективности АСДНР понимается уменьшение трудоемкости и стоимости технологических работ по снижению уровня НП в почве до 3 % масс., расширение разнообразия почв для применения разработанной технологии, включая ликвидацию поражающих факторов, возникающих при разливах НП на почву в природно-климатических условиях, характерных для северных широт.

Под эффективностью методов и средств ликвидации поражающих факторов понимается их способность снижать содержание НП в почве за счет деятельности углеводородокисляющих микроорганизмов и сопутствующих биохимических процессов.

Под эффективностью микроорганизмов (МО) понимается их способность снижать содержание НП в почве за счет микробиологических процессов.

В соответствии с [49], под ЧС понимается обстановка на определенной территории, сложившаяся в результате аварии, представляющая опасность для окружающих, которая может повлечь или повлекла за собой ущерб здоровью людей или окружающей среде, значительные материальные потери и нарушение условий жизнедеятельности людей.

Под ликвидацией ЧС понимается АСДНР, проводимые при возникновении чрезвычайных ситуаций и направленные на снижение размеров ущерба окружающей среде и материальных потерь, а также на локализацию зон чрезвычайных ситуаций, прекращение действия характерных для них опасных факторов [49].

В соответствии с [7], под источником чрезвычайной ситуации понимается опасное техногенное происшествие или авария, в результате которых произошла или может возникнуть чрезвычайная ситуация.

Под поражающим фактором (источника) чрезвычайной ситуации понимается составляющая источника чрезвычайной ситуации, характеризующаяся физическими, химическими, биологическими действиями или проявлениями, которые определяются или выражаются соответствующими параметрами [7].

Под поражающим воздействием (источника) чрезвычайной ситуации понимается негативное влияние одного или совокупности поражающих факторов источника чрезвычайной ситуации на жизнь и здоровье людей, сельскохозяйственных животных, растения и окружающую среду [7].

Объектом исследования является процесс ликвидации ЧС, возникающих при разливах НП на почву, с применением методов биотехнологии.

Предмет исследования – методы, способы, технологические режимы и приемы ликвидации поражающих факторов (источников) ЧС, возникающих при разливах НП на почву, основанные на применении биосорбентов.

Границами исследования являются технологии проведения АСДНР при ликвидации ЧС, обусловленных выбросами НП на почву, в экстремальных условиях северных широт, основанные на применении современных средств микробной инженерии в виде биосорбента в рамках Федерального закона от 21.12.1994 № 68-ФЗ «О защите населения и территорий от чрезвычайных ситуаций природного и техногенного характера». Вопросы, связанные с восстановлением нарушенного состояния почв в результате поражающего воздействия источника ЧС как обязанность полного возмещения вреда окружающей среде в соответствии с Федеральным законом от 10.01.2002 N 7-ФЗ «Об охране окружающей среды», не рассматриваются.

Степень разработанности темы исследования. В разработку научных основ технологических решений по ликвидации поражающих факторов, возникающих при разливах НП на почву, на основе биологических методов внесли большой вклад известные ученые: Алексеев А.О., Арабский А.К., Башкин В.Н., Васильева Г.К., Галиулин Р.В., Галиулина Р.А., Григориади А.С., Дермичева С.Г., Коронелли Т.В., Коротаева Е.В., Малышев В.П., Одинцов Л.Г., Стрижакова Е.Р., Султанова Р.И., Яценко В.С. Ими показано, что такая многофакторная система как «нефть-окружающая среда» усложняет выбор оптимального решения по ликвидации аварийных разливов НП с использованием биологических методов, и для создания эффективной технологии необходимо проводить анализ способов борьбы с подобными ЧС и их результативность с учетом конкретных условий, включая и природно-климатические, например [16]. УОМ распространены практически повсеместно и при соблюдении определенных условий (температура, влажность, pH) за счет них происходит снижение содержания УВ в почвах. Однако при высоких концентрациях УВ (более 5 % масс.) происходит ингибирование аборигенных УОМ, что приводит к замедлению

процессов разложения УВ. Коронелли Т.В. были представлены отдельно культуры УОМ родов *Dietzia maris* (для слабокислых сред) и *Candida maltosa* (для слабощелочных сред) отобранные из образцов почв, подвергшихся негативному воздействию источников ЧС, как наиболее эффективные для пониженных температур. Яценко В.С., Васильевой Г.К. и другими [14, 43] учеными предложен сорбционный метод, в основе которого лежит внесение оптимальных доз натуральных сорбентов. С их помощью достигается снижение токсичности почв по отношению к микроорганизмам (МО) и растениям за счет сорбции опасного вещества и улучшение структуры почвы. Галиулиным Р.В. и Башкиным В.Н. показано, что с целью предотвращения миграции НП из почв в подземные воды в качестве сорбентов возможно использовать торф, обладающий пористой поверхностью при наличии УОМ, что обеспечивает не только сорбцию НП, но и их частичную деструкцию. Однако выполненные исследования различными учеными носят разобщенный характер, так как проводились для решения отдельных задач применительно к различным ООС, в различных условиях и технологически между собой не связаны. Это требует дальнейшего развития научных основ для определения существенных условий и зависимостей показателей, определяющих эффективность процесса ликвидации поражающих факторов ЧС(Н), а также оптимальных технологических параметров, режимов и последовательности операций по снижению содержания НП в почвах в экстремальных северных условиях до уровня, когда прекращается действие характерных для них опасных факторов.

Анализ данных по ЧС и методов их ликвидации показал, что:

– растущие объемы разработки и добычи углеводородов косвенно создают предпосылки возникновения ЧС(Н), что представляет собой потенциальную опасность для жизни и здоровья людей, сельскохозяйственных животных и растений, объектов экономики и ОС, особенно для северных территорий России с их уникальными биотопами, характеризующимися низкой устойчивостью к антропогенному воздействию;

– повышенная уязвимость территорий Крайнего Севера, обусловлена суровыми климатическими условиями и обедненными органикой почвами, что является основным сдерживающим фактором развития в необходимом количестве УОМ, способных в сжатые сроки обеспечить снижение воздействия поражающих факторов ЧС(Н);

– аварийные разливы углеводородов, обуславливающие возникновение ЧС, потенциально способны токсическим воздействием причинить ущерб здоровью людей, оказать негативное воздействие на объекты экономики, причинить экономический ущерб хозяйствующему субъекту в виде потери нефтепродуктов и затрат на ликвидацию ЧС;

– отобранные из образцов почвы культуры УОМ родов *Dietzia maris* и *Candida maltosa*, представленные Коронелли Т.В. как наиболее эффективные для пониженных температур в условиях Крайнего Севера, потенциально способны обеспечить достаточную эффективность при совместном использовании в виде консорциума на органическом носителе.

Исходя из изложенного, **актуальность** диссертационного исследования обусловлена выявленным автором противоречием, а именно: недостаточная эффективность современных биологических методов ликвидации ЧС при разливах НП в условиях северных широт требует совершенствования научных основ по технологии ликвидации поражающих факторов (источников) ЧС, возникающих при разливах НП на почву, в условиях, характерных для северных территорий.

Поэтому в соответствии с пунктом 9 Положения о присуждении ученых степеней⁴ в диссертации **излагаются научно обоснованные технологические решения** по ликвидации поражающих факторов (источников) ЧС, возникающих при разливах НП на почву, на основе саморазлагающегося биосорбента, имеющие существенное значение для обеспечения безопасности и развития северных территорий страны.

⁴ Постановление Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 N 842 «О порядке присуждения ученых степеней»

Замысел исследований заключается в совмещении преимущества сорбционного метода ликвидации поражающего фактора в виде разлива НП на почву с микробиологической утилизацией НП в независимости от кислотности почв за счет специально подобранного для северных условий консорциума МО, что интенсифицирует процесс снижения содержания НП в почвах как в нормальных условиях, так и при низких температурах.

Для научного обоснования технологических решений необходимо:

1) выделить, определить и культивировать виды УОМ, способные к окислению НП в условиях северных широт в слабокислых и слабощелочных почвах;

2) выбрать органическое сырье для сорбента, отвечающее определенным требованиям, а именно – гидрофобность, нефтеемкость, пористость, плавучесть, доступность;

3) провести опытные испытания и определить эффективность полученного биосорбента и технологические режимы применения.

Решение перечисленных выше **задач** позволило автору получить результаты, составляющие **научную новизну** работы (научные результаты), а именно:

1) впервые предложено объединение в виде консорциума микроорганизмов родов *Dietzia maris* и *Candida maltosa* как наиболее эффективных для ликвидации разливов НП на слабокислых и слабощелочных почвах в условиях Крайнего Севера;

2) предложено в качестве основы для создания биосорбента для почв использовать торф. Установлено, что на нефтеемкость торфа оказывают влияние влажность, зольность, размер частиц и гидрофобность торфа. Получена зависимость нефтеемкости торфа от его влажности, что позволило впервые предложить метод гидрофобизации сырья. С использованием методов планирования экспериментов получена двухфакторная полиномиальная модель второго порядка нефтеемкости гидрофобизированного торфяного сорбента от температуры и времени гидрофобизации, по которой определены параметры процесса

гидрофобизации торфа, обеспечивающие оптимальное соотношение между нефтеемкостью, гидрофобностью и плавучестью сорбента.

Предложен модельный состав эффективного сорбента на базе торфа: наибольшей нефтеемкостью обладает гидрофобный, низкозольный, слаборазложившийся торф, высушенный до 6–9 % и размолотый до 1 мм;

3) предложен оптимальный технологический режим применения биосорбента, а именно: при концентрациях НП в почве превышающих эффективность использования современных биопрепаратов, т.е. свыше 3 % масс., рекомендуется применение разработанного биосорбента на основе гидрофобизированного торфа с иммобилизованными штаммами УОМ *Candida maltosa* и *Dietzia maris* исходя из соотношения НП/биосорбент 6:1 масс.. Применение технологического режима целесообразно в пределах концентрации НП от 3 до 10 % масс. и обеспечивает прекращение действия характерных для ЧС опасных факторов.

Концентрационный диапазон обоснован тем, что при ликвидации ЧС после сбора жидкой части НП почва при содержании НП 10 % масс. (около 170 литров НП на один кубометр почвы) представляет собой вязкую консистенцию, оказывающую поражающее воздействие, приводящее к гибели живых организмов и нарушению условий жизнедеятельности людей. Применение предложенного технологического режима позволяет снизить содержание НП до уровня менее 3 % масс. При этом экспериментально определено, что агрегатный состав почвы изменяется до легко распадающихся твердых частиц с запахом гнили во влажном состоянии, и остаточное содержание НП в почве не оказывает поражающего воздействия. Это определяет границы исследования. Дальнейшее восстановление нарушенного состояния почв предлагается осуществлять другими известными методами.

В целом научная значимость работы заключается в выработке целостной совокупности научных знаний, включающих предложенный консорциум микроорганизмов для ликвидации поражающих факторов ЧС, возникающих при разливах НП на почву, в условиях Крайнего Севера и установленные для этих условий зависимости эффективности биосорбента от свойств торфа, видов штаммов МО, видов НП и их концентраций в почве.

Личный вклад соискателя состоит в постановке цели, формулировке задач и разработке методик исследований, разработке программ лабораторных и полевых испытаний, проведении экспериментов, обработке и анализе полученных результатов.

Теоретические основы и методы диссертационного исследования. При проведении диссертационного исследования применялись такие микробиологические методы, как метод накопительных культур и высев на селективные среды с последующим глубинным культивированием на жидких питательных средах; методы физико-химического анализа – сорбции, экстракции, спектро-фотометрии; математические методы планирования экспериментов и статистического анализа полученных данных.

Обоснованность научных результатов обуславливается корректным применением указанных методов исследования, а также использованием поверенных приборов и аттестованного оборудования в ходе проведения постановочных экспериментов и опытных лабораторных и полевых испытаний.

Достоверность первого научного результата обосновывается тем, что штамм микроорганизмов дрожжей *Candida maltosa* ВКПМ Y-3446 выделен из образцов пораженного НП грунта Бованенковского НГКМ, а штамм микроорганизмов бактерий *Dietzia maris* ВКПМ Ac-1824 получен в результате автоселекции коллекционного штамма *Dietzia sp.*, выделенного в свою очередь там же, в условиях п-ва Ямал.

Достоверность второго научного результата обосновывается проведенными экспериментальными исследованиями по определению состава сорбента на базе торфа, обладающего наибольшей нефтеемкостью, а также положительными результатами проведенных натурных испытаний изготовленного на его базе биосорбента с применением консорциума микроорганизмов родов *Dietzia maris* и *Candida maltosa*.

Достоверность третьего научного результата обосновывается проведением лабораторных и полевых исследований режимов применения

биосорбента при различных концентрациях НП в почве как отдельно по каждому штамму, так и по их консорциуму, для сырой нефти и дизельного топлива, при температуре окружающей среды, характерной для северных условий. При этом для лабораторных исследований использовались почвы, отобранные в естественных природных условиях Крайнего Севера. Полевые исследования выполнялись на техногенных участках промышленных объектов полуострова Ямал в период с июня по июль.

На защиту выносятся положения:

- 1) экспериментальное обоснование состава биосорбента и технологических параметров его получения;
- 2) экспериментальное обоснование режима применения биосорбента при выполнении АСДНР по ликвидации поражающего фактора в виде разлива НП на почву в условиях Крайнего Севера;
- 3) предложения по технологии ликвидации ЧС, возникающих при разливах НП на почву, в северных условиях.

Теоретическая значимость исследований состоит в развитии методов микробной инженерии и физико-химических методов анализа для решения актуальных проблем, связанных с ликвидацией поражающих факторов при разливах НП на почву в условиях северных широт.

Практическая значимость заключается в развитии следующих направлений.

Определенный в работе консорциум штаммов микроорганизмов родов *Dietzia maris* и *Candida maltosa* в ходе дополнительных исследований может быть иммобилизован в порах другого органического сорбента или использоваться как самостоятельный биопрепарат для прекращения действия поражающих факторов в виде разливов НП.

Сырье в виде модифицированного торфа при дальнейших исследованиях может быть использовано для иммобилизации клеток прочих МО, способных утилизировать НП в других условиях – температура, характер, состояние, состав среды.

Разработанный биосорбент может применяться при ликвидации ЧС в результате аварийных разливов НП на водные поверхности, в прибрежных зонах и на заболоченные участки.

Способ получения биосорбента, отвечающего ТУ 9291-153-31323949-2013, может применяться малыми предприятиями непосредственно в потенциально нуждающихся регионах – местах активной добычи и переработки углеводородов, обеспечивая снижение себестоимости производства за счет экономии на транспортировке и хранении готовой продукции, а также может быть использован в МЧС России для создания компактных мобильных установок для наработки биосорбентов непосредственно в местах проведения АСДНР.

Основные результаты работы реализованы:

1) в научных исследованиях ООО «Газпром ВНИИГАЗ» при выполнении научно-исследовательских работ по договору с ПАО «Газпром» № 3106-0850-12-1 «Разработка биосорбента для очистки объектов окружающей среды от углеводородных загрязнений» (Приложение 2.2) в виде Технологической инструкции получения биосорбента для биологической очистки и реабилитации сред, загрязненных углеводородами (по ТУ 9291-153-31323949-2013);

2) Департаментом ПАО «Газпром» при планировании работ по ликвидации чрезвычайных ситуаций, обусловленных разливами нефтепродуктов, и рекультивации нарушенных и загрязненных земель в виде Р Газпром 12-3-021-2015 «Требования к применению биосорбента для очистки объектов окружающей среды от углеводородных загрязнений» (Приложение 2.1, 2.4).

Апробация работы. Основные результаты исследований докладывались и обсуждались на Научно-практической конференции «Экология. Наука. Образование» 30-31 марта 2017 года, Международной конференции ««Экологическая безопасность в газовой промышленности» 3-4

декабря 2019 года, Научно-практической конференции «Экология. Наука. Образование» 7 декабря 2021 года.

Публикации. По теме диссертационной работы опубликованы семь работ, в том числе три в ведущих рецензируемых научных изданиях, входящих в перечень рецензируемых научных изданий ВАК⁵ и один патент Российской Федерации.

Содержание диссертации соответствует паспорту научной специальности 05.26.02 – Безопасность в чрезвычайных ситуациях (по отраслям) по пунктам: 1 – исследование актуальных проблем обеспечения безопасности в чрезвычайных ситуациях природного, техногенного, биолого-социального и военного характера; 14 – Исследование нормативно-правовых, инженерно-технических, инженерно-физических, медико-биологических, медико-технических и социально-экономических проблем спасения населения, животных и растений при воздействии поражающих факторов источников чрезвычайных ситуаций; 15 – разработка научных основ организации и технологии ведения аварийно-спасательных и других неотложных работ, исследование особенностей технологий ведения аварийно-спасательных и других неотложных работ при различных видах чрезвычайных ситуаций.

Структура и объем. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы, включающего 55 источников, двух приложений. Основное содержание работы изложено на 105 страницах, содержит 12 рисунков и 20 таблиц.

⁵ Распоряжение Минобрнауки России от 28.12.2018 N 90-р «О формировании Перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук»

ГЛАВА 1. АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ И МЕТОДОВ ЛИКВИДАЦИИ ЧРЕЗВЫЧАЙНЫХ СИТУАЦИЙ, ОБУСЛОВЛЕННЫХ РАЗЛИВАМИ УГЛЕВОДОРОДОВ, И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАМЫСЛА НАУЧНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

1.1. Анализ чрезвычайных ситуаций, обусловленных разливами углеводородов, и выявление технологических особенностей их ликвидации в северных условиях

По оценкам экспертов, ежегодно потери нефти составляют более 45 млн т, что составляет около 2 % от мирового объема добычи, из которых 22 млн т приходится на сушу [44].

В работах [69, 52] отмечается, что по антропогенным причинам ежегодно отмечается поступление в мировой океан около 10 млн т нефти. По данным [53] до 30 % фактов выбросов НП в воды мирового океана приходится на промышленные и бытовые отходы, 12 % – на аварии на промышленных объектах и 27 % – на потери при транспортировке. Из естественных источников со дна может поступать до 24 % НП.

В отличие от вод мирового океана поражение почв НП представляется менее глобальным, является локальным по характеру и, как следствие, – менее изучено [53]. Показано [32], что в условиях поражающего воздействия (источника) ЧС трансформируется структура микробного сообщества, угнетается процесс фотосинтеза у высших растений, происходит гибель животных и растений, нарушаются условия жизнедеятельности людей.

Основные месторождения УВ нашей страны находятся на территории Западной Сибири и на Севере Европейской части. На фоне высокоинтенсивной добычи случаются аварии и нефтяные разливы. По данным [8] около 7 % всех нефтяных месторождений России характеризуются как имеющие высокую степень поражения территории УВ, а 70 % – среднюю или слабую. Нельзя не отметить, что такие мероприятия, как добыча, переработка и транспорт добываемых УВ топливно-энергетическим комплексом Российской Федерации, наносят ощутимый ущерб ОС. По

данным [50] проблемы с несовершенством технологий добычи, транспортировки, переработки и хранения нефти в Российской Федерации являются причиной ЧС(Н) достигающих (60–70) млн т в год, что составляет около 2 % общей мировой добычи.

В настоящее время отмечается повышенный интерес к разработкам новых месторождений углеводородов на северных территориях России. Однако применение современных технологий добычи и транспортировки, а также строгое соблюдение требований безопасности, не могут гарантировать отсутствие аварий и катастроф.

На фоне растущих объемов разработки и добычи углеводородов на территориях Крайнего Севера увеличивается и количество ЧС(Н). Таким образом освоение новых месторождений создает предпосылки возникновения ЧС, обусловленных разливами НП. Вместе с тем значимость этих территорий определяется уникальностью своих природных компонентов с низкой устойчивостью к антропогенному воздействию, влияющих на сохранение биоразнообразия и устойчивость климата планеты.

Из проблем ликвидации ЧС, обусловленных разливами НП, в условиях Крайнего Севера отмечают низкие температуры и обедненные органикой почвы, что является основным сдерживающим фактором быстрого восстановления этих территорий. Поэтому актуальным является разработка средств и технологий, обеспечивающих ликвидацию поражающего воздействия (источника) ЧС(Н) в таких условиях с учетом минимизации отходов, подлежащих утилизации.

Утечка НП, с учетом источника аварии, как правило, сопровождается возникновением открытых нефтяных и газовых фонтанов, выбросами токсичных взрывоопасных газов, паров и прочими газонефтеводопроявлениями [11, 31].

Объекты с наличием в своем производственном цикле нефтепродуктов и высоким риском аварийного неконтролируемого разлива относятся к категории опасных производственных объектов (ОПО) [48].

В соответствии с Федеральным классификационным каталогом отходов [53] углеводородсодержащие отходы относятся к 3-4 классам опасности (3 класс – умеренно опасные с содержанием нефтепродуктов более 15 % масс., 4 класс – малоопасные с содержанием нефтепродуктов менее 15 % масс.). По степени токсичности нефть относится к категории опасных веществ 3 класса опасности [2]. Однако, учитывая масштабы и характер воздействия УВ на окружающую среду (ОС), разливы нефтепродуктов являются причиной длительного токсического воздействия на человека и катастрофического вреда для ОС, и, как следствие, – пагубного влияния на объекты экономики и обуславливают возникновение ЧС.

Вне зависимости от причин и источников аварийный разлив нефти (в виде не регламентированного и не контролируемого распространения нефти по рельефу или водной поверхности) может быть обусловлен аварией, опасным природным явлением, стихийным бедствием или катастрофой, включая эксплуатацию или строительство опасного объекта [11, 32].

При разливах НП объекты окружающей среды (ООС) – почва, водные объекты, донные отложения, сопредельные среды и территории, включая водоохранные зоны, неизбежно подвергаются поражающему воздействию (источника) ЧС. Подобные разливы могут спровоцировать такие общественно значимые события как [12]: токсическое воздействие на людей, разрушительное воздействие на объекты экономики, социальные последствия для населения, финансовые потери эксплуатирующей организации в виде потери нефтепродукта и затрат на ликвидацию разлива, пожары, взрывы газозооушной смеси. Вместе с тем потери от поражающего фактора могут значительно превышать ущерб от утраты самих НП. Очевидно, что, являясь ценнейшим ресурсом, нефть при аварийном разливе будет являться источником катастрофически вредного воздействия на ООС.

В соответствии с законодательством АСДНР при ликвидации ЧС(Н) проводятся до прекращения воздействия характерных для них опасных факторов.

Среди крупных техногенных ЧС, обусловленных аварийными разливами НП, только в 2020 году, исходя из [13, 42, 47] зафиксированы следующие.

Разлив дизельного топлива в Красноярском крае. В ОАО «Норильско-Таймырская энергетическая компания» (г. Норильск) 29.05.2020 г. зафиксирована ЧС федерального характера, обусловленная разливом НП объемом более 20 тыс. т в результате аварии на ТЭЦ-3. Причина аварии – разгерметизация резервуара с дизельным топливом с последующим попаданием НП в акватории рек Далдыкан и Амбарная.

Ликвидация последствий ЧС осуществлялась с привлечением 300 единиц техники и 743 человек. Росприроднадзор оценил ущерб от аварии почти в 148 млрд рублей., вред, причиненный водным объектам, составил 147,046 млрд руб., почве – 738,6 млн руб.

Разлив авиационного топлива на Таймыре. 12.07.2020 г. на территории Таймырского Долгано-Ненецкого муниципального района по причине разгерметизации трубопровода, произошел разлив 44,5 т топлива, распространившегося по акватории ручья и двух озер общей площадью 572 тыс. м². Оценка размера причиненного вреда, осуществленная Росприроднадзором, составила 130 млн руб. Для ликвидации последствий ЧС были привлечены 345 человек и 145 единиц техники.

Разлив мазута на 238 км перегона станций Камешково – Новки-1 Горьковской железной дороги. 16.11.2020 г. в результате схода 1 секции локомотива произошел разлив мазута на площади 3500 м². Один человек погиб. К ликвидации последствий ЧС привлекались 96 человек и 27 единиц техники.

Из основных причин аварий в нефтегазодобывающей нефтехимической и нефтегазоперерабатывающей промышленности выделяют:

– неисправности и физический износ оборудования, разгерметизация и разрушение технических устройств;

- нарушение техники безопасности при эксплуатации и техническом обслуживании трубопроводов и оборудования;
- нарушение техники безопасности при бурении и капитальном ремонте скважин, проведении ремонтных работ.

В качестве технологических особенностей ликвидации ЧС(Н) в северных условиях можно отметить повышенную уязвимость компонентов ОС, оказавшихся под поражающим воздействием (источника) ЧС, что обусловлено высокой токсичностью НП. Необходимым условием для средств по ликвидации ЧС(Н) в северных условиях является возможность его безотходного применения с учетом различной кислотности среды и пониженных температур.

Таким образом, можно сформулировать основные требования к продуктам, используемым при выполнении АСДНР по ликвидации поражающих факторов, при ЧС(Н) в условиях северных территорий и их применению. Используемые продукты должны отвечать основному условию – сухая форма саморазлагаемого продукта органической природы, содержащего МО, способные к окислению НП в условиях пониженных температур и различной кислотности среды.

1.2. Анализ методов ликвидации

Аварии на объектах НГК наносят колоссальный ущерб ООС в целом и отдельным ее компонентам, что требует определенных технических ресурсов и средств для их ликвидации. Ликвидация подобных ЧС, осложняется физико-химическими особенностями НП, которые содержат летучие и тяжелые углеводороды.

Сферы деятельности НГК (добыча, транспортировка, переработка НП) регулируются законодательством Российской Федерации, которым предусмотрена разработка плана ликвидации аварийных разливов нефти (ЛАРН). ЛАРН – представляют собой обязательные мероприятия,

направленные на уменьшение вреда, причиняемого людям, животным, растениям, объектам экономики и ОС аварийными разливами НП. В первую очередь ЛАРН подразумевает локализацию разлива и блокировку дальнейшего распространения поражающих факторов. Основной целью ЛАРН является разработка и создание алгоритма по локализации и ликвидации аварийного разлива НП [41].

ЛАРН делят на следующие этапы [16, 37]:

- обнаружение и оповещение о разливе НП;
- оценка ситуации и организация первоочередных действий;
- локализация разлива и устранение (деактивация) источника выброса;
- сбор НП;
- транспортирование собранных НП для дальнейшего использования или утилизации.

Для ликвидации аварийных разливов НП применяются следующие методы [1, 40].

1.2.1. Термический метод ЛАРН

Применяется при толщине пленки НП более 3 мм, скорости ветра менее 35 км/ч, безопасном расстоянии до 10 км от места сжигания по направлению ветра. Метод характеризуется высокой скоростью проведения ЛАРН, необходимостью применения малого количества технических средств, минимальными затратами. Из недостатков отмечают дополнительные меры пожарной безопасности, образование стойких канцерогенных веществ, токсичность, ограниченность применения по температуре.

Однако приведенный метод недопустим к применению при АСДНР по ликвидации поражающего фактора в виде разлива НП на почву в условиях Крайнего Севера по причине высокой уязвимости уникальных биоценозов многолетнемерзлых почвогрунтов, являющихся основой природных компонентов этих регионов.

1.2.2. Механический метод ЛАРН

Выполняется сбором НП всеми возможными средствами – лопаты, скиммеры, экскаваторы, тракторы, помпы. Характеризуется высокой эффективностью при проведении АСДНР, возможностью дифференцированного сбора НП, всесезонным использованием метода. К недостаткам относят остаточные количества НП в местах механического сбора.

Применение метода также затруднено при ЛАРН в условиях северных территорий. Зачастую работа тяжелой механизированной техники по сбору НП невозможна на болотистых тундровых участках. Это обусловлено повышенным риском выведения из строя техники, опасностью причинения вреда здоровью и жизни людей, а также нанесением невосполнимого для этих территорий ущерба компонентам ОС путем уничтожения биотопов тундровых почв на территории ЛАРН.

1.2.3. Физико-химический метод ЛАРН. Диспергенты, сорбенты

Используется в случаях невозможности применения механических методов. К преимуществам относят возможность оперативного проведения ЛАРН, комплексное использование с различными техническими средствами. Из недостатков для диспергентов выделяют токсичность.

Под сорбентом понимают любой материал, впитывающий НП. Сорбенты могут быть в форме листов, валиков, подушек, бонов или другой доступной форме. Состав сорбентов представлен натуральными (торф, солома, опилки, минеральные компоненты) или синтетическими материалами (полиэтиленовая, полиуретановая пена).

Натуральные сорбенты характеризуются сорбционной емкостью в 3-6 раз превышающую их собственную массу. Они нетоксичны и способны к биоразложению. В качестве особенности натуральных сорбентов отмечают их способность впитывания нефти и воды, что способствует их оседанию на дно водоема при насыщении. Находясь на дне, насыщенный НП сорбент представляет собой вторичный поражающий фактор в виде НП,

аккумулируемых в порах сорбента. Подъем с дна использованного сорбента требует значительного количества трудовых ресурсов, кроме того, часть сорбированных НП при подъеме на поверхность вытекает под действием силы тяжести.

Сорбенты на минеральной основе имеют сравнимую с органическими сорбционную емкость. Они характеризуются легкостью, вследствие чего трудоемкостью применения при ветреной погоде. Они могут представлять опасность для дыхательной системы человека при случайном непроизвольном вдыхании. Минеральные сорбенты не разлагаемы и требуют последующего сбора и утилизации.

Самыми эффективными на сегодняшний день признаются синтетические сорбенты. Некоторые из них используются по несколько раз после отжима. Как и минеральные, эти сорбенты достаточно дорогие и подразумевают сбор с места ЛАРН и последующую утилизацию. Однако их применение в северных условиях может повлечь за собой необратимые процессы, связанные с вторичным нанесением ущерба при сборе, складировании, транспортировке и переработке отработанного материала, негативным воздействием на компоненты ОС, эрозией почв.

1.2.4. Биологический метод ЛАРН

Применяется на водной поверхности при толщине пленки около 0,1 мм, на почве – при строгом выполнении комплекса сопроводительных мероприятий. Характеризуется отсутствием нанесения вторичного негативного воздействия в виде требующих сбора и утилизации отработанных средств. Из недостатков отмечают продолжительность сроков ликвидации ЧС и трудоемкость сопроводительных мероприятий.

Практика проведения АСДНР при подобных ЧС свидетельствует, что применение только механических и физико-химических методов для ликвидации ЧС часто недостаточно, и для прекращения действия характерных для них опасных факторов в виде разлива НП (поражающего фактора (источника) ЧС) требуется применение, в том числе, и биологических методов.

В основе технологий ликвидации ЧС(Н) на почве лежат методы активации нативных МО при помощи механической обработки пораженных земель с внесением комплексных минеральных удобрений или интродукции в почву углеводородокисляющих культур МО. Еще в конце XX века на основе УОМ были разработаны всевозможные средства, имеющие в своем составе различные питательные вещества. Наиболее известными из них являются:

- 1) «Деворойл» – в составе микроорганизмов *Candida*, *Rhodococcus sp.*, *R.maris*, *R.erythropolis*, *Alcaligenes sp.* [18];
- 2) «Дестройл», включающий *Acinetobacter sp.* [20];
- 3) «Путидойл», включающий *Pseudomonas putida* [16];
- 4) «Биоойл» – в составе микроорганизмов *Enterobacter sp.*, *Saccharometes sp.*, *Bacillus sp.* [24];
- 5) «Экойл» – в составе микроорганизмов *Mycobacterium flavescens*, *Mycobacterium sp.*, *Rhodococcus sp.*, *Acinetobacter sp.* [22];
- 6) «Родер», включающий *Rhodococcus rubber* и *R.erythropolis* [21];
- 7) «Универсал» – в составе дрожжей *Rhodotorula glutinis* и бактерий *Rhodococcus equi* [13];
- 8) «Микробак» – в составе микроорганизмов *Pseudomonas sp.*, *P. putida*, *Rhodococcus sp.* [23, 25];
- 9) «Лессорб-39 био» – в составе микроорганизмов *Mycobacterium flavescens*, *Mycobacterium sp.*, *Rhodococcus sp.*, *Acinetobacter sp.* [22];
- 10) биопрепараты серии «Нафтокс» – в составе микроорганизмов *Mycobacterium phlei*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Rhodococcus sp.* или только *P.aeruginosa*, или только *P.citronellolis* [27, 38, 44];
- 11) серия биопрепаратов «Биодеструктор» (Валентис, Аллегро, Торнадо, Лидер) – в составе штаммов *Acinetobacter bicocum*, *A.valentis*, *Arthrobacter sp.*, *Rhodococcus sp.* [19];
- 12) «БИОРОС» (*Candida sp.*) [26, 34].

Стоит отметить, что эффективность ЛАРН, кроме всего прочего, во многом зависит от условий среды. Биологический этап ликвидации ЧС подразумевает использование биопрепаратов (биосорбентов), эффект от применения которых, в первую очередь, обусловлен благоприятными

условиями для МО, находящихся в составе средств, используемых для обработки территорий, подверженных воздействию поражающих факторов. Так, биопрепарат, успешно зарекомендовавший себя в условиях Астраханских аридных земель, не обладает той же эффективностью в условиях тундровых территорий п-ва Ямал, на заболоченных вечномерзлых грунтах. Вместе с прочими факторами это обусловлено и видами УОМ в составе средства, применяемого в работах по ликвидации ЧС(Н), жизнеспособность которых зависит от ряда внешних факторов и, в первую очередь, от температуры, влажности и кислотности среды.

При любом из описанных методов ЛАРН после прекращения действия поражающего фактора в виде разлива НП на почву (при достижении содержания НП в почве 3 – 5 % масс.) в обязательном порядке должны быть предусмотрены мероприятия по рекультивации и восстановлению нарушенных территорий. Подобные мероприятия осуществляются с применением таких методов как биостимуляция, биоаугментация, биоремедиация и фиторемедиация, которые применимы к минимальным концентрациям НП, с верхним пределом 5 % масс. и не рассматриваются в диссертационной работе.

1.3. Определение замысла научного исследования по усовершенствованию технологии ликвидации ЧС, обусловленных разливами УВ, в северных условиях

На основе анализа данных подразделов 1.1 и 1.2 автором выявлена недостаточная эффективность современных биологических методов ликвидации ЧС при разливах НП в условиях северных широт, и сформулировано противоречие, требующее научного разрешения. В качестве недостатков биологических методов ликвидации ЧС(Н) можно отметить:

- низкую способность к окислению УВ в условиях эндемичных почв и пониженных температур Крайнего Севера;

- низкую эффективность ликвидации ЧС(Н), с остаточной концентрацией УВ, превышающей 5 % масс.;
- необходимость сбора отработанных средств по завершении АСДНР и их последующей утилизации.

Противоречие заключается в потребности разработки технологии ликвидации ЧС в северных условиях, с одной стороны, и несовершенстве существующих биологических методов ликвидации ЧС(Н), с другой стороны, что требует проведения научного исследования.

Для разрешения выявленного противоречия автором разработан алгоритм научного исследования:

- обоснование выбора культур УОМ для применения в условиях Крайнего Севера;
- разработка саморазлагающегося средства, органической природы, для ликвидации ЧС(Н) с учетом повышенной концентрации УВ;
- выбор технологического режима применения разработанного средства;
- разработка предложений по технологии ликвидации ЧС(Н) в северных условиях.

1.3.1. Выбор культур углеводородокисляющих микроорганизмов

В ходе многолетних технологических экспедиций, при участии автора, сформирована обширная коллекция УОМ, в том числе и с территории месторождений п-ва Ямал. По данным [10, 55] наиболее эффективными для пониженных температур в условиях Крайнего Севера признаются МО родов *Dietzia maris* и *Candida maltosa*.

Для проведения исследований автором отобраны *Candida maltosa* и *Dietzia maris* исходя из следующих факторов.

Штамм микроорганизмов дрожжей *Candida maltosa* ВКПМ У-3446 (Приложение 1.1) выделен из образцов пораженного НП грунта Бованенковского НГКМ методом накопительных культур при многократном пассировании на минеральной среде. Штамм микроорганизмов бактерий *Dietzia maris* ВКПМ Ас-1824 (Приложение 1.2) получен в результате

автоселекции коллекционного штамма *Dietzia sp.*, выделенного в свою очередь там же, в условиях п-ва Ямал. Данные штаммы используют в качестве источника углерода и энергии н-парафины, дизельное топливо и сырую нефть.

Несмотря на то, что штаммы используют в качестве источника питания схожие формы веществ, они проявляют максимальную активность при разных показателях кислотности среды. Так штамм *Candida maltosa* активно развивается при кислотности окружающей среды 3,5–6,5, а *Dietzia maris* – при pH 6,0–8,5. Поэтому их совместное использование в виде консорциума позволит обеспечить окисление УВ в различных условиях кислотности среды.

1.3.2. Обоснование средства для эффективной ликвидации ЧС(Н) на почве

Опыт последних десятилетий показал, что ликвидация ЧС(Н) при возникающих авариях на отраслевых объектах является серьезной проблемой. Сорбционные методы ликвидации таких разливов подтвердили свою эффективность, в том числе и в мировой практике при ликвидации разлитых НП как с водной поверхности, так и с поверхности почв [49].

На сегодняшний день существует около двухсот сорбентов для ликвидации ЧС(Н) с различными характеристиками [9]. Сорбенты могут производиться из различного сырья и быть как одно-, так и многокомпонентными. К многокомпонентным, например, относятся торфяные сорбенты и их смеси с сапропелем и модификаторами (гуминовые вещества).

Отдельной группой представлены биосорбенты. Растет спрос на применение природных сорбентов, т.к. они просты в применении, эффективны в части своих сорбционных свойств и доступны по стоимости. Кроме того, применение органических сорбентов, зачастую, исключает необходимость последующего сбора и утилизации отработанного материала.

К биосорбентам относят сорбенты с иммобилизованными на них МО, обеспечивающими ликвидацию поражающего фактора (источника) чрезвычайной ситуации.

Одним из широко используемых направлений в практике создания и использования сорбентов являются сорбенты на основе торфа, запасы которого на территории бывшего СССР, по данным [9], составляют около 200 млрд т в воздушно-сухом состоянии, что равно 62 % мировых запасов.

Торф – многокомпонентное природное образование, имеющее в своем составе различные минеральные и органические соединения. По своему химическому составу торф занимает промежуточное положение между растительным сырьем и твердым топливом. Его относят к группе каустоболитов.

Применение сорбентов на основе торфа не случайно. Показано [38, 46], что с целью предотвращения миграции НП в подземные воды из пораженных УВ почв эффективно используются торфяные сорбенты. Это обусловлено пористой поверхностью и присутствием УОМ, что обеспечивает не только сорбцию НП, но и их частичную деструкцию.

Таким образом, для решения задачи по разработке средства для эффективной ликвидации поражающих факторов, возникающих при ЧС(Н) на почву, автором определен вид саморазлагающегося сорбента в виде торфа, который также должен выполнять функции носителя иммобилизуемых культур УОМ.

1.3.3. Предложения по технологическим решениям применения биосорбента на основе торфа

Процесс сорбции НП протекает в результате возникающей силы притяжения между молекулами нефти и сорбента на границе соприкасающихся фаз. Очевидно, что свойства поверхности и площадь сорбента влияют на количество впитываемого вещества.

Известны порошкообразные гидрофобные материалы, впитывающие нефть с поверхности воды и суши [9]. Этот способ применяется в условиях малой толщины пленки НП. При обработке поверхностей с большим количеством НП порошковые гидрофобные сорбенты играют роль

загустителей. Это приводит к увеличению вязкости суспензии и образованию плотных конгломератов.

Эффективность сорбции зависит от структуры поверхности сорбента и химического соответствия (сходства) впитываемого продукта с материалом сорбента [29]. При смачивании поверхности сорбента нефтью на начальной стадии происходит ее быстрая адсорбция, после чего нефть медленно проникает в пористую структуру адсорбента, заполняя пустоты за счет капиллярных сил.

Важнейшими характеристиками сорбентов являются гидрофобность и олеофильность. Из-за капиллярного эффекта под влиянием атмосферного давления жидкость в капиллярах поднимается выше их начального уровня. Уровень подъема зависит от толщины капилляров и тем выше, чем уже капилляры. При дальнейшем контакте с нефтью в капилляр с наибольшим диаметром проникают друг за другом капилляры меньшего диаметра, обеспечивая максимальный подъем нефти по высоте. На этом принципе основано явление «капиллярного насоса».

Для учета при разработке технологии применения биосорбента на основе торфа с иммобилизованными культурами УОМ вместе с прочими показателями, автором изучены и подробно описаны физико-химические, характеристики и свойства различных видов торфа.

Экспериментально доказано отсутствие необходимости утилизации отработанного биосорбента. Полученные автором результаты подтверждают эффективность применения технологии применения биосорбента при ликвидации поражающих факторов, возникающих при ЧС(Н) на почву, с запашкой в толщу.

Выводы по главе 1

1. В результате изучения проблем ликвидации ЧС(Н) в условиях Крайнего Севера, автором показана актуальность выбранного направления исследований.

2. В ходе анализа технологических решений и методов ликвидации ЧС(Н) автором выявлено, что для северных условий существующие методы мало применимы. Во-первых, остаточное количество УВ на территориях разливов после механической сборки НП, зачастую составляет более 5 % масс., что находится за рамками эффективности действия известных биопрепаратов. Во-вторых, эффективность ликвидации поражающего воздействия НП зависит от кислотности среды. В-третьих, большинство используемых сорбционных материалов требуют сбора и последующей утилизации, что не всегда применимо в условиях заболоченных территорий Крайнего Севера, наносит катастрофический ущерб уникальным легкоуязвимым вечномерзлым грунтам и влечет дополнительные финансовые затраты на их сбор, складирование и обезвреживание.

Таким образом, выявлено противоречие между потребностью практики в технологии ликвидации ЧС в северных условиях и несовершенством существующих биологических методов ЛАРН. Для разрешения этого противоречия определен алгоритм научного исследования.

3. Предложены технологические решения по ликвидации ЧС(Н), основанные на окислении НП в различных условиях кислотности среды на первой стадии, с последующей сорбцией НП с применением биосорбента на основе торфа.

4. Предложены следующие культуры углеводородокисляющих микроорганизмов наиболее эффективных в условиях Крайнего Севера: *Candida maltosa* ВКПМ Y-3446 и *Dietzia maris* ВКПМ Ac-1824.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОСНОВАНИЕ СОСТАВА БИОСОРБЕНТА

Высокая влагоемкость (как характеристика сорбционной способности) торфа, а также низкая стоимость, общедоступность и наличие огромных запасов делают его уникальным сырьем для производства сорбентов. С другой стороны, его природная высокая влажность может быть отнесена к недостаткам торфа при использовании его в качестве сорбента УВ.

По данным исследований ряда авторов [5, 30] установлено, что интенсивность поглощения нефтепродуктов зависит от строения и свойств молекул сорбирующего вещества. Высокая сорбционная емкость торфа в отношении воды связана с тем, что большая часть органических компонентов торфа гидрофильна, т.е. его молекулы содержат активные функциональные группы. Полярные молекулы воды сорбируются на этих группах преимущественно за счет водородных связей. Вода в торфе удерживается также за счет капиллярных сил.

Для обоснования состава биосорбента автором выбрана следующая схема экспериментальных исследований, включающая:

- определение условий культивирования УОМ, наиболее эффективных к применению в условиях пониженных температур Крайнего Севера;
- анализ сырья для сорбента;
- наработку культур УОМ;
- наработку опытной партии биосорбента;
- проведение лабораторных и полевых испытаний биосорбента по ликвидации поражающего фактора в виде разлива НП на почву, с учетом разных концентраций НП и составляющих компонентов биосорбента;
- использование полученных результатов для обоснования оптимального соотношения НП/биосорбент для обеспечения эффективной ликвидации ЧС(Н).

2.1. Определение условий культивирования культур УОМ, наиболее эффективных к применению в условиях пониженных температур Крайнего Севера

Рост микроорганизмов в многом зависит от таких факторов как кислотность среды, температура, аэрация, освещенность, влажность. Для разных групп микроорганизмов пределы этих факторов также различаются.

Кислотность среды имеет решающее значение для роста большинства микроорганизмов. Как правило, кислотность среды меняется в процессе культивирования. Это обусловлено образованием продуктов метаболизма микроорганизмов и неравномерным потреблением компонентов среды. Значение *pH* среды измеряли потенциометрическим методом с помощью *pH*-метра (потенциометра) и контролировали жидкими или бумажными индикаторами.

Большая часть микроорганизмов (аэробы) нуждается в кислороде. Другие (анаэробы), наоборот, могут развиваться только в условиях его отсутствия. Факультативные анаэробы – микроорганизмы, которые могут развиваться и в тех, и в других условиях. Различные потребности в свободном кислороде учитывались при выборе способа культивирования культур микроорганизмов.

Микроорганизмы дифференцируют в зависимости от температурных условий культивирования на три группы:

- термофилы (теплолюбивые), с температурным диапазоном от 45 до 90 °С;
- психрофилы (холодоллюбивые) – комфортно себя чувствуют в диапазоне 5–15 °С;
- мезофилы с температурным оптимумом 25–37 °С, к которым относится большинство известных форм микроорганизмов.

Температурные диапазоны гибели микроорганизмов достаточно широки. Так, вегетативные формы гибнут при 60–80 °С в течение одного часа и мгновенно – при 100 °С. Споры и цисты гибнут при 130 °С в течение двух

часов и устойчивы при 100 °С. Нижний предел гибели варьирует от 20 до 0 °С. Причиной гибели при воздействии высокой температуры является необратимая денатурация ферментов микроорганизмов. При низкой температуре происходит разрыв клеточных мембран образующимися кристаллами льда.

Большинству микроорганизмов наличие освещенности для развития не требуется. Свет необходим для фототрофных микроорганизмов, которые осуществляют фотосинтез. Однако наличие воды в окружающей среде, является неперенным условием роста и развития микроорганизмов. В таблице 2.1 приведены определенные автором условия для культивирования культур УОМ, подобранных для иммобилизации в порах сорбента (п. 1.3.1).

Таблица 2.1 – Условия культивирования УОМ в лабораторных ферментерах

Условия культивирования	Дрожжи <i>Candida maltosa</i> (компонент № 1)	Бактерии <i>Dietzia maris</i> (компонент № 2)
<i>pH</i> среды (поддерживается автоматически)	4,0–4,2	6,8–7,2
Титрующий агент	6 % раствор NH ₄ ОН	10 % раствор КОН
Длительность процесса накопления, ч	36–40	48–72
Аэрация	1 л воздуха/1 л среды в минуту	
Температура, °С	32–34	

Выращивание посевного материала культур УОМ велось стандартными микробиологическими методами (рисунок 2.1), применяемыми к дрожжевым и бактериальным культурам [15].

Выращивание инокулята осуществлялось в лабораторном ферментере (10 л), который перед засевом обрабатывался по принятой схеме, включая стерилизацию. При выращивании инокулятов дрожжей и бактерий в лабораторном ферментере объемом 10 л использовали минеральную среду, подобранную автором (таблица 2.2). Количество н-парафинов составляло 1,0–2,0 об.%. Условия культивирования представлены в таблице 2.1.



Рисунок 2.1 – Выращивание культур УОМ

Таблица 2.2 – Составы минеральных питательных сред для ферментации

Компонент	Дрожжи <i>Candida maltosa</i> (компонент № 1), концентрация, г/л	Бактерии <i>Dietzia maris</i> (компонент № 2), концентрация, г/л
H ₃ PO ₄ (70 %)	2,6	-
KCl	1,14	-
MgSO ₄	0,55	-
FeSO ₄ · 7H ₂ O	0,045	0,045
ZnSO ₄ · 7H ₂ O	0,031	0,031
MnSO ₄ · 7H ₂ O	0,033	0,033
CuSO ₄	0,004	0,004
KNO ₃	-	4,0
KH ₂ PO ₄	-	0,6
Na ₂ HPO ₄ · 12H ₂ O	-	1,4
MgSO ₄ · 7H ₂ O	-	0,8

Выращивание штаммов дрожжей и бактерий в лабораторном ферментере (40 л) проводили по той же схеме, что и в ферментере объемом 10 л. При накоплении концентрации биомассы в лабораторном ферментере объемом 40 л 15–20 г/л аппарат переводили на отъемно-доливной способ

ведения процесса. Источник питания (н-парафин) подавали в аппарат при прекращении титрования и повышения pH среды. Разовая доливка н-парафина составляла 2,0–4,0 об. %.

Результатами испытаний показана большая эффективность усвоения штаммами *Candida maltosa* и *Dietzia maris* углеводов нефти (таблица 2.3) и газового конденсата (таблица 2.4) в сравнении с другими видами УОМ и свидетельствует о преимуществе отобранных штаммов для формирования консорциума штаммов.

Таблица 2.3 – Степень усвоения углеводов нефти

Штамм микроорганизмов	Степень усвоения, %
<i>Rhodococcus qingshengii</i>	41
<i>Rhodococcus erythropolis</i>	42
<i>Rhodotorula mucilaginosa</i>	39
<i>Candida maltosa</i>	51
<i>Dietzia maris</i>	50

Таблица 2.4 – Степень усвоения углеводов газового конденсата

Штамм микроорганизмов	Степень усвоения, %
<i>Rhodococcus qingshengii</i>	86
<i>Rhodococcus erythropolis</i>	89
<i>Rhodotorula mucilaginosa</i>	84
<i>Candida maltosa</i>	93
<i>Dietzia maris</i>	95

2.2. Экспериментальное обоснование сырья для производства сорбента на основе торфа

Исследование влияния физико-химических характеристик (влажность, зольность, размер частиц, гидрофобность) торфа на его сорбционные свойства проводили на торфе с разной степенью влажности:

– сухом – просушенном в сушильном шкафу торфе при температуре 105 °С в течение 2 ч;

– влажном – естественном (без предварительной подготовки) торфе с влажностью 50–65 %.

В качестве сорбата для определения нефтеемкости образцов торфа использовали нефть плотностью 852 кг/м³.

Результаты исследований нефтеемкости торфов и сапропеля⁶ различных предприятий представлены в таблице 2.5. Сорбционная способность торфа определялась методике [6].

Таблица 2.5 – Нефтеемкость торфа и сапропеля

Место отбора	Степень влажности	Нефтеемкость, кг нефти / кг торфа
Торфопредприятие «Сива» Участок «Черная грязь»	Сухой	2,27
	Влажный	1,44
Торфопредприятие «Сокол» месторождение «Вожойское»	Сухой	1,35
	Влажный	1,27
Торфопредприятие «Рябовское» месторождение		
«Кабаково-Максимовцы»	Сухой	2,29
	Влажный	1,02
«Ветгувай»	Сухой	1,95
	Влажный	0,94
Торфопредприятие «Поломское» Участок «Бетем-Нюр»	Сухой	1,69
	Влажный	1,10
Торфопредприятие «Орловское»		
поле 2	Сухой	2,28
	Влажный	2,11
поле 1	Сухой	2,12
	Влажный	1,94
поле 3 (Сапропель)	Сухой	1,11
	Влажный	1,02
Торфопредприятие «Можгинское»	Сухой	1,95
	Влажный	1,19
Торфопредприятие «Дзякино», Поле 17 (к/п 5)	Сухой	1,86
	Влажный	1,19

⁶ Сапропель (от греч. sapros — гнилой и pelos — грязь, ил) — донные отложения пресноводных водоемов, образуется из остатков растений и животных, содержит минеральные и органические примеси, Также как и торф, содержит гуминовые кислоты, фульвокислоты, гемицеллюлозу, целлюлозу, битумы, золу (в среднем 20-60%).

Исследования показывают, что нефтеемкость товарного торфа (влажного) колеблется в пределах от 0,94 до 2,11, а сухого – от 1,11 до 2,29 кг/кг. Наибольшей нефтеемкостью обладает сухой торф Торфопредприятия «Рябовское» (месторождение «Кабаково-Максимовцы»). При этом для каждой испытываемой партии торфа характерно увеличение нефтеемкости при уменьшении содержания влаги. В связи с этим проведены экспериментальные исследования по установлению степени влияния влажности торфа на его сорбционные свойства. Результаты исследования влияния влажности торфа на его нефтеемкость представлены в таблице 2.6 и на рисунке 2.2.

Таблица 2.6 – Влияние влажности торфа на него нефтеемкость

Относительная влажность, %	Нефтеемкость, кг/кг
80,2	0,5
62,5	0,8
59,9	0,9
38,5	1,1
7,8	1,9

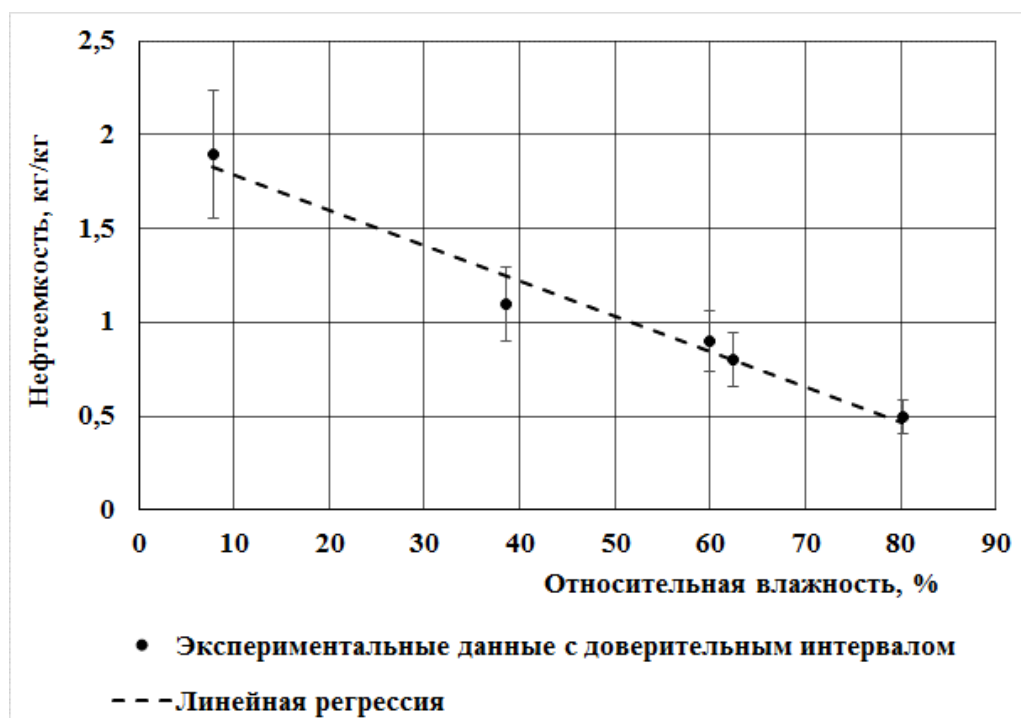


Рисунок 2.2. Обобщенная зависимость нефтеемкости торфа от его влажности

Исследования выявили наличие обратной линейной зависимости нефтеемкости торфа от влагосодержания, которая описывается следующим регрессионным уравнением с коэффициентом детерминации 0,97:

$$H = 1,9724 - 0,0187 \cdot B, \quad (2.1)$$

где: H – нефтеемкость торфа, кг/кг;

B – относительная влажность торфа, %.

Таким образом, экспериментально установлено, что уменьшение влажности торфа способствует увеличению его нефтеемкости, то есть будет приводить к повышению эффективности ликвидации поражающих факторов.

Автором исследованы различные методы сушки торфа по величине достигаемой относительной влажности торфа. Результаты исследований отражены в таблице 2.7.

Таблица 2.7 – Эффективность удаления воды из торфа

Метод удаления воды	Относительная влажность, %	Убыль воды, %
Исходное состояние торфа	65,8	0
Сушка при температуре 60 °С в течение 3 ч	56,9	8,9
Сушка при температуре 60 °С в течение 6 ч	48,2	17,6
Центрифугирование в течение 10 мин	43,4	22,4
Прессование	42,6	23,2
Сушка при температуре 150 °С в течение 3 ч и при температуре 60°С в течение 6 ч	27,1	38,7
Сушка при температуре 150 °С в течение 3 ч и при температуре 60 °С в течение 9 ч	10,4	55,4

Из данных таблицы 2.7 следует, что основным способом удаления влаги из торфа является его термическая сушка. В качестве других способов сушки могут быть использованы различные методы отжима и прессования, а также центрифугирования.

Значительное влияние на поглощение нефти оказывает содержание в торфе зольных элементов. Результаты исследования автором влияния зольности торфа на его нефтеемкость представлены в таблице 2.8.

Таблица 2.8 – Влияние зольности торфа на его нефтеемкость

Зольность торфа, %	Степень разложения, %	Нефтеемкость, кг/кг
23,2	60	1,8
8,8	40	2,4
8,8	40	2,6
3,9	20	3,3
3,9	20	3,8

Из данных таблицы 2.8 следует, что уменьшение зольности с 23,2 до 8,8 % приводит к увеличению нефтеемкости на 50 %, а при уменьшении зольности с 8,8 до 3,9 % – еще на 33 %.

Размер частиц торфа так же оказывает влияние как на количество, так и на время поглощения нефти. Исследование времени поглощения нефти проводили в водной среде. Результаты исследования влияния размера частиц торфа на время поглощения нефти с водной поверхности приведены в таблице 2.9, а на его нефтеемкость – в таблице 2.10.

Таблица 2.9 – Влияние размера частиц на время поглощения нефти

Размер частиц, мм	Время поглощения, мин	Доля поглощенной нефти, %
менее 10	15	95–97
менее 5	5	98
менее 1	3	100

Таблица 2.10 – Влияние размера частиц торфа на его нефтеемкость

Размер частиц торфа, мм	Нефтеемкость, кг/кг
менее 10	1,7–1,9
от 1 до 5	2,5–6,5

Так, фракция торфа размером до 10 мм поглощает основное количество нефти за 15 мин. Через час после начала проведения опыта на водной поверхности оставалось 3–5 % свободной нефти и некоторое количество непрореагировавшего торфа. Фракция торфа размером до 5 мм адсорбировала уже 98 % нефти через 5 мин, а фракция размером до 1 мм адсорбировала почти 100 % нефти всего за 3 мин. Размол торфа до частиц размером не более 5 мм

позволил обеспечить нефтеемкость до 6,5 кг/кг, что на 70 % превысило нефтеемкость 10 мм частиц торфа.

При применении на переувлажненных почвах с наличием водяной поверхности важным свойством сорбента является его плавучесть, позволяющая торфу контактировать с нефтью, находящейся на водяной поверхности. Одним из показателей, характеризующих плавучесть сорбента, а, следовательно, и его технологичность, может служить степень гидрофобности сорбента. Степень гидрофобности сорбента есть доля неутонувшего сорбента, отнесенная к общей массе сорбента, взятого для определения. Результаты исследования влияния гидрофобности торфа на его нефтеемкость представлены в таблице 2.11.

Таблица 2.11 – Влияние гидрофобности торфа на его нефтеемкость

Гидрофобность торфа, %	Нефтеемкость, кг/кг
0	0,8
20 – 25	1,1
80	1,4
90 – 100	1,6 – 1,8

Из данных таблицы 2.11 следует, что с увеличением гидрофобности торфа его нефтеемкость увеличивается.

Проведенный экспериментальный анализ физико-химических характеристик торфа позволяет сделать вывод, что наибольшее влияние на изменение его нефтеемкости оказывает содержание влаги в торфе, наименьшее – размер частиц торфа.

Таким образом, по результатам исследований можно представить модельный состав эффективного сорбента на базе торфа: наибольшей нефтеемкостью обладает гидрофобный, низкочольный, слаборазложившийся торф, высушенный до 6–9 % и размолотый до 1 мм.

Дальнейшие исследования зависимости сорбционных свойств торфа от его состава проводили на образцах верхового, низинного и переходного торфа, отобранных с торфопредприятия ООО «Мещерский торф». Характеристики образцов торфа представлены в таблице 2.12.

Таблица 2.12 – Характеристики образцов торфа

Вид торфа	Ср.степень разложения, %	Влажность, %	Пористость, n %	Зольность, %	Групповой состав, %					Емкость сорбции, по результатам испытаний, г/г		
					битумы	Водораствори- мые и легкогидро- лизующие	гуминовые вещества	целлюлоза	лигнин	по дизельному топливу	по нефти	по воде (48 ч)
Верховой (фускум)	15	16	92,4	4,3	4,9	43,1	34,2	8,8	9,0	6,2	6,54	7,46
Верховой (пушицевый)	45	42	92,2	2,7	5,6	20,4	54,2	3,9	9,9	2,04	2,08	3,22
Низинный (осоково- гипновый)	25	36	90,1	5,6	3,6	30,4	50,3	3,3	12,2	3,15	4,16	8,10
Низинный (осоковый)	35	18	92,5	5,9	4,0	27,5	52,3	2,4	13,8	2,02	2,1	5,83
Переходный	30	22	91,8	3,6	10,0	21,5	54,8	3,8	9,4	2,04	2,12	4,76

Для оценки нефтеемкости использовали образцы с разной степенью влажности, указанные в начале пункта 2.2.

Для придания гидрофобных свойств торфу проводили его модификацию путем термообработки без доступа воздуха. В различных работах предлагаются разные параметры режима обработки. Ряд авторов считают оптимальными условиями получения сорбента обработку при температуре от 120 до 350 °С в 2-3 стадии [28]. Некоторые исследователи предлагают проводить гидрофобизацию торфа при 250–300 °С. В ходе термической обработки происходит частичная деструкция вещества торфа, в основном его наименее термостойкой части, удаляются кислородсодержащие соединения – оксид углерода, диоксид углерода и вода. В результате образуется твердый продукт с меньшей плотностью и большей пористостью, чем исходное сырье.

На основании анализа работ по модификации торфа автором с применением метода планирования экспериментов были проведены исследования по выбору оптимальных параметров проведения процесса термической обработки торфа в вакууме.

В ходе исследований исходный образец торфа просушивали в жарочном шкафу при температуре 40 °С в течение суток. После чего просеивали на вибросите с диаметром ячеек 1,5 мм в течение 5 мин. Далее подготовленный торф подвергали термической обработке при различных температурных и временных условиях.

Термическую обработку торфа проводили с помощью вакуумного сухожарового шкафа OV-12 производства фирмы Jeio Tech, Корея.

Полученную смесь торфа разделяли на 16 образцов и помещали в термостойкие лотки. Каждый образец отдельно помещали в вакуумный шкаф и выдерживали определенное время при заданной температуре. Время выдержки для образцов составляло 60, 90, 120 и 180 минут, а температура обработки –180, 200, 220 и 250 °С.

В вакуумный шкаф помещали по одному образцу, устанавливали температуру нагрева согласно схеме эксперимента и остаточный вакуум

100 Па. При достижении заданных температурных условий образец выдерживали в камере шкафа соответствующее время. Всего в результате эксперимента было получено 16 образцов гидрофобизированного торфяного сорбента.

Нефтеемкость полученных образцов оценивали по методике, описанной в [6]. Результаты экспериментов по выбору оптимальных параметров проведения процесса термической обработки торфа в вакууме методом планирования экспериментов представлены в таблице 2.13.

Таблица 2.13. Нефтеемкость образцов гидрофобизированного торфяного сорбента (кг/кг)

Время выдержки, мин	Температура, °С			
	180	200	220	250
60	4,32	5,02	5,01	5,25
90	4,31	5,29	5,80	5,94
120	4,51	5,62	6,10	6,00
180	4,67	5,46	5,92	4,71

С использованием данных таблицы 2.13 была получена двухфакторная полиномиальная модель второго порядка зависимости нефтеемкости гидрофобизированного торфяного сорбента (H , кг/кг) от температуры (T , °С) и времени гидрофобизации (B , мин)

$$H = -28,8612 + 0,2749 \cdot T + 0,06155 \cdot B - 0,00057 \cdot T^2 - 0,00014 \cdot B^2 - 0,00012 \cdot T \cdot B. \quad (2.2)$$

На рисунке 2.3 представлена поверхность двухфакторной полиномиальной модели второго порядка нефтеемкости гидрофобизированного торфяного сорбента для определения области оптимальных параметров проведения процесса термической обработки торфа.

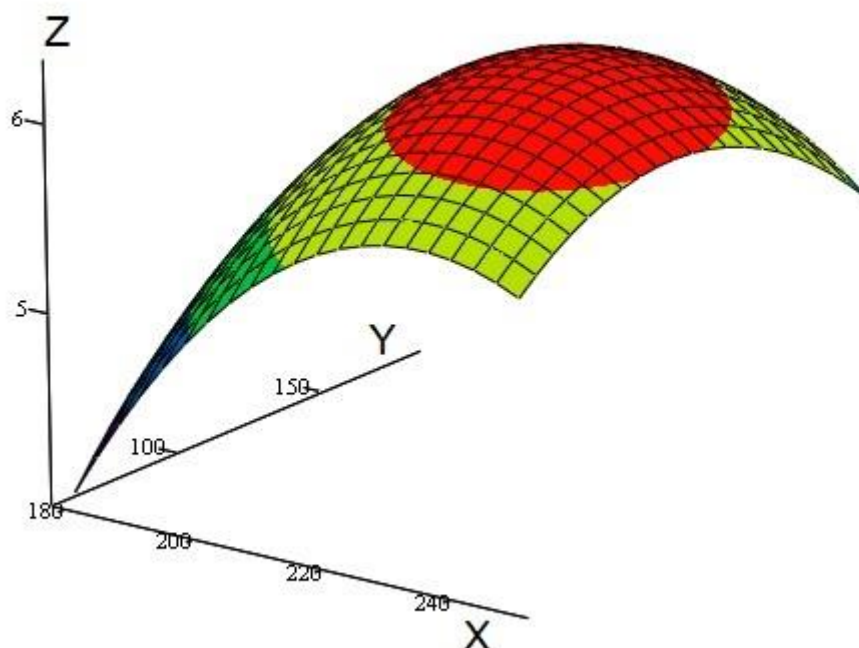


Рисунок 2.3. Поверхность двухфакторной полиномиальной модели второго порядка нефтеемкости гидрофобизированного торфяного сорбента:
 ось X – температура гидрофобизации торфа, °C; ось Y – время гидрофобизации торфа, мин; Z – нефтеемкость гидрофобизированного торфяного сорбента, кг/кг

На рисунке 2.4 в графическом виде представлена область оптимальных параметров проведения процесса термической обработки торфа, полученная путем проекции изолиний нефтеемкости гидрофобизированного торфяного сорбента по оси Z на плоскость XY, в которой изменение нефтеемкости гидрофобизированного торфяного сорбента не превышает 10 %, что соответствует точности проводимых экспериментов.

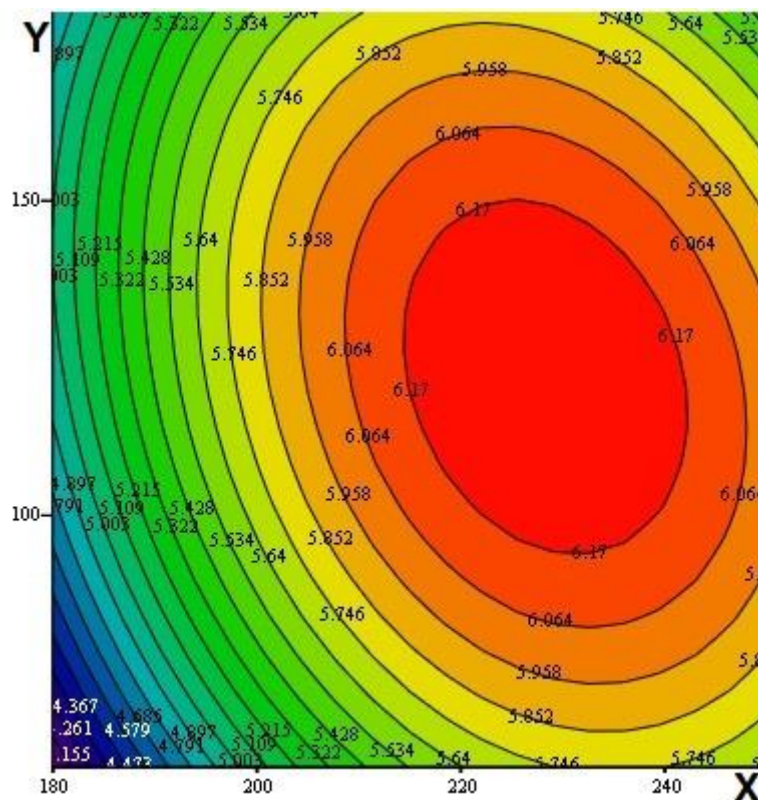


Рисунок 2.4. Определение области оптимальных параметров проведения процесса термической обработки торфа:

ось X – температура гидрофобизации торфа, $^{\circ}\text{C}$; ось Y – время гидрофобизации торфа, мин; $\bigcirc$ – изолиния нефтеемкости гидрофобизированного торфяного сорбента, кг/кг

Как видно из данных таблицы 2.11 и рисунка 2.4, повышение температуры гидрофобизации и времени выдержки торфа улучшает показатель нефтеемкости. Образцы, гидрофобизированные при температуре 180°C , обладают самыми низкими значениями нефтеемкости в проведенных экспериментах.

При повышении температуры гидрофобизации и увеличении времени выдержки наблюдается увеличение показателя нефтеемкости модифицированного торфа. Но при температуре 250°C и времени выдержки 180 мин наблюдается снижение нефтеемкости. Возможно, это связано с тем, что при таких параметрах процесса начинается разрушение структуры торфа и, как следствие, происходит снижение сорбционной способности продукта.

Из данных рисунка 2.4 следует, что область оптимальных параметров проведения процесса термической обработки торфа, при которых достигаются наилучшие значения показателя нефтеемкости (около 6,1 кг/кг) определяется температурой от 220 до 240 °С и временем выдержки от 110 до 140 мин.

По результатам проведенных исследований [28] автором сделаны следующие выводы:

- температура и длительность проведения процесса гидрофобизации торфа в условиях вакуума являются определяющими факторами, влияющим на качественные характеристики получаемого сорбента;
- оптимальными параметрами проведения процесса гидрофобизации торфа в вакууме с точки зрения энергоэффективности процесса и отсутствия различий в качественных характеристиках получаемого сорбента являются: температура 220 °С, время выдержки 120 мин, остаточный вакуум 100 Па.

2.3. Исследование физико-химических и сорбционных свойств гидрофобизированного торфа

Определение структурных и физико-химических характеристик сорбента проводили по стандартным методикам [4].

1) Влажность

Для определения влажности две навески торфа помещали в бюксы и взвешивали. Затем ставили бюксы с торфом в сушильный шкаф, нагретый до 110 °С, и сушили в течение 2,5–4 ч. После чего бюксы вынимали из шкафа, закрывали крышками, охлаждали и взвешивали. Сушку проводили до достижения постоянной массы проб. Влажность рассчитывали по формуле (2.2):

$$W = \frac{m - m'}{m} * 100\%, \quad (2.2)$$

где m и m' – масса навески торфа до и после сушки.

2) Насыпная плотность

Для определения насыпной плотности $P_{\text{нас}}$ сорбент засыпали в мерный цилиндр объемом 100 см³ с высоты 25 см; цилиндр постукивали дном о

деревянный диск в течение 0,5 мин в наклонном (под углом 70–80 град.) положении. Затем цилиндр взвешивали с точностью до 0,01 г. Плотность находили как отношение массы гидрофобизированного торфа к его объему. Общую пористость навески рассчитывали по формуле (2.3):

$$n = \frac{V_B + V_G}{V} * 100 = 100 - \frac{P_H(100-w)}{P_C} \text{ (кг/м}^3\text{)}, \quad (2.3)$$

где V_B и V_G – объемы пустот в образце торфа, занятых, соответственно, водой и газом; V – объем образца торфа; P_H и P_C – насыпная плотность и плотность сухого вещества торфа, соответственно; w – влажность гидрофобизированного торфа.

Для оценки сорбционных свойств полученного сорбента определяли: нефтеемкость, влагоемкость и плавучесть.

1) Методика оценки сорбционной емкости

Сорбционную емкость сорбента определяли по [6]. В качестве сорбата использовали светлые и темные нефтепродукты: дизельное топливо и нефть.

Измерение повторяли три раза и вычисляли среднее значение сорбционной емкости по каждому виду НП.

2) Методика определения влагоемкости сорбента

Навеску сорбента весом 5 г помещали в чашки разного диаметра, заполненные водой, таким образом, чтобы в чашке самого большого диаметра слой сорбента составлял 1–2 мм. В следующих чашках с последовательно уменьшающимся диаметром слой сорбента должен составлять 3–5, 5–7, 10, 20 и 30 мм соответственно.

Через три часа сорбент извлекали из чашек и помещали в предварительно взвешенные стаканы. Стаканы с сорбентом взвешивали на аналитических весах и определяли массу сырого сорбента. Влагоемкость определяли по [4].

3) Методика определения плавучести сорбента

Навески сорбента весом 20 г (вес «а») помещали в пять чашек Петри, заполненных наполовину водой. Толщина слоя сорбента в чашках составляла 1–2, 3–5, 5–7, 10 и 20 мм соответственно. Массу сорбента в чашках определяли

по разнице в весе между общей массой навески и массой оставшегося сорбента.

Эксперимент проводили в пять серий из пяти чашек Петри:

- 1 серия – 12-часовая;
- 2 серия – 24-часовая;
- 3 серия – 36-часовая;
- 4 серия – 48-часовая;
- 5 серия – 96-часовая.

По прошествии вышеуказанного для каждой серии времени сорбент, оставшийся на плаву, собирали и помещали в заранее взвешенные бюксы. Высушивали в сушильном шкафу при температуре $103 \pm 1^\circ \text{C}$ в течение 2 ч до постоянной массы (вес «б»).

По разнице весов «а» и «б» определяли количество оставшегося на поверхности сорбента и оценивали в процентах от общей массы сорбента.

В результате выполненных исследований были определены характеристики сорбента на основе гидрофобизированного торфа, представленные в таблице 2.14.

Таблица 2.14 – Физико-химические и сорбционные свойства сорбента на основе гидрофобизированного торфа

Показатель	Значение
Влажность, %	0,05
Насыпная плотность, кг/м ³	298
Пористость, %	92,8
Сорбционная емкость, кг/кг:	
дизельное топливо	5,8
нефть	6,1
Влагоемкость, %	0,02
Плавучесть на 10-е сутки, %	98,5

Как видно из таблицы 2.14, полученный в результате гидрофобизации торфа сорбент обладает высокими сорбционными свойствами по отношению к жидким УВ, почти абсолютной плавучестью и практически нулевой влагоемкостью.

2.4. Получение опытной партии биосорбента

Биосорбенты в общем смысле представляют собой биологические системы, состоящие из сорбирующей части – носителя и биохимически активной части – УОМ.

На рисунке 2.5 представлена общая схема получения биосорбента на основе гидрофобизированного торфа с основными технологическими этапами.

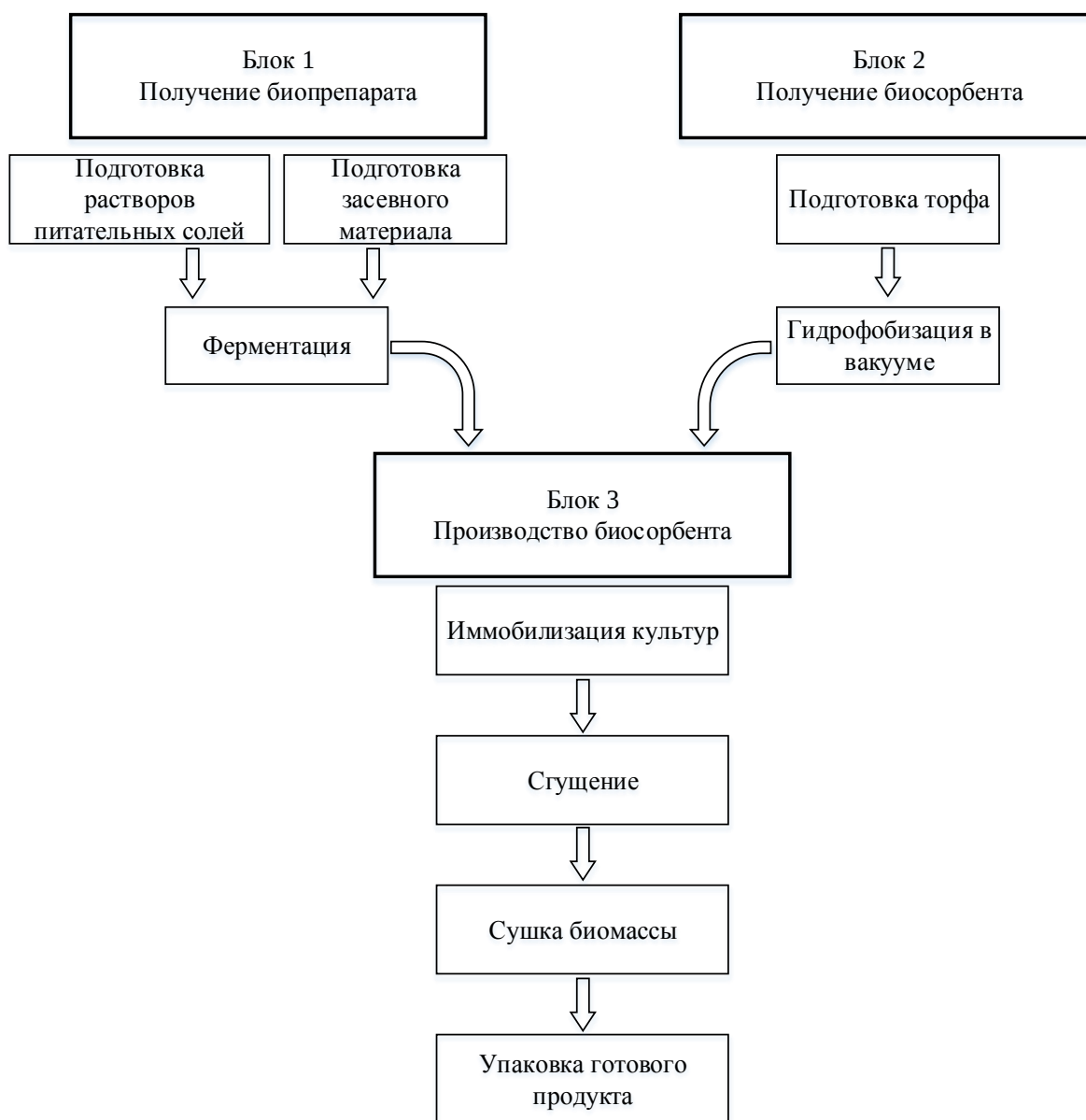


Рисунок 2.5 – Схема производства биосорбента

Блок 1 – Получение культур УОМ

Для производства биосорбента по результатам проведенных исследований (см. пункт 2.1) были выбраны два вида микроорганизмов – дрожжи *Candida maltosa* ВКПМ У-3446 и бактерии *Dietzia maris* ВКПМ Ас-1824, наиболее эффективно окисляющие УВ. Нарботку биомассы каждой культуры осуществляли на УВ парафинового класса поочередно [57]. В качестве источника минерального питания использовали растворы солей, указанные в таблице 2.2.

Выращивание чистой культуры УОМ проводили в течение 2 суток в лабораторном термостате при температуре 34–36 С. Непосредственно перед засевом к питательной среде добавляли жидкий парафин в количестве 1 % (1 мл), простерилизованный на кипящей водяной бане в течение 30–40 мин. Культивировали в течение 24–48 ч. Далее полученную культуру переносили в ферментер, предварительно простерилизованный и заполненный питательной средой, включающей водопроводную воду и раствор макро- и микроэлементов, жидкий парафин в количестве 2 % об.

В ходе ферментации, в течение 36 часов, в автоматическом режиме поддерживались основные параметры процесса:

- для бактериальной культуры pH в диапазоне 6,8–7,2 и для дрожжевой культуры pH в диапазоне 4,0–4,2;
- температура среды 32–34 °С;
- расход воздуха 0,6 м³/ч.

В результате ферментации была получена суспензия микробной биомассы для последующей иммобилизации культур в порах сорбента.

Блок 2 – Получение сорбента

Верховой торф средней степени разложения просушивали до воздушно-сухого состояния, далее просеивали через сито с размером ячеек 1 мм. Подготовленный торф помещали в термостойкую посуду и подвергали гидрофобизации с соблюдением параметров, обоснованных в подразделе 2.2,

а именно: выдерживали при температуре 220 °С в течение двух часов в сухожаровом шкафу при остаточном вакууме 100 Па.

Блок 3 – Получение биосорбента

Полученный гидрофобный сорбент использовали в качестве носителя для иммобилизации УОМ. Иммобилизация клеток микроорганизмов на сорбенте осуществлялась при внесении его в среду на стадии замедления роста культуры при культивировании (рисунок 2.6).



а



б

Рисунок 2.6 – Иммобилизация клеток УОМ в порах сорбента:

а) суспензия штаммов дрожжей *Candida maltosa* и бактерий *Dietzia maris*;

б) суспензия с внесенным сорбентом

В ферментер с полезным объемом 7 л вносили навеску парафина массой 90 г. Массу навески сорбента рассчитывали на основе сорбционной емкости по парафину, составляющей 3,1 единицы. Количество внесенного сорбента составило 29 г.

Сорбент вносили после снижения значения растворенного кислорода в среде культивирования, свидетельствующего об активизации роста микроорганизмов. Совместно культивировали биомассу и сорбент в течение 30 мин. Далее сливали полученную массу из аппарата и пропускали через фильтр для удаления избыточной жидкости.

Сушка биосорбента осуществлялась лиофильным способом на сушилке типа GZL-0.5 в течение 36 ч (рисунок 2.7). Биосорбент с дрожжевой и бактериальной культурой сушили отдельно.



Рисунок 2.7. – Высушенный биосорбент

Высушенные биосорбенты с дрожжевой и бактериальной культурой извлекались с лотков и упаковывались в отдельные пакеты – продукты с разными культурами. Производство этих биосорбентов с культурами осуществляли в течение трех месяцев. Было наработано всего 20 кг продуктов (рисунок 2.8).



Рисунок 2.8 – Опытная партия биосорбентов с дрожжевой и бактериальной культурами

Биосорбент с консорциумом культур получали путем смешения биосорбентов с дрожжевой и бактериальной культурами в соотношении 1:1 масс.

Используя данные процесса наработки опытной партии биосорбента были разработаны технические условия [72] на биосорбент ТУ 9291-153-31323949-2013 (Приложение 1.3). Технические условия распространяются на биосорбент, получаемый биотехнологическим способом при иммобилизации культур микроорганизмов на гидрофобизированном торфе, предназначенный для ликвидации поражающего фактора в виде разлива НП на почву. В готовом продукте биосорбента используются два вида микроорганизмов – дрожжи *Candida maltosa* № Y-3446 и бактерии *Dietzia maris* № Ac-1824.

Выводы по главе 2

1. В ходе микробиологических исследований при непосредственном участии автора определены параметры ферментации отобранных культур МО (дрожжей *Candida maltosa* и бактерий *Dietzia maris*) и сушки биомассы.

2. Автором показана зависимость сорбционных свойств торфа от различных физико-химических факторов и его состава. По установленной

двухфакторной полиномиальной модели второго порядка нефтеемкости гидрофобизированного торфяного сорбента от температуры и времени гидрофобизации определена область оптимальных параметров проведения процесса термической обработки торфа. Экспериментально доказано преимущество гидрофобизированного торфа как сорбента, обладающего высокими сорбционными свойствами по отношению к жидким УВ, почти абсолютной плавучестью и практически нулевой влагоемкостью.

3. Предложен метод гидрофобизации сырья и его параметры, обеспечивающие оптимальное соотношение между нефтеемкостью, гидрофобностью и плавучестью сорбента, а именно: температура гидрофобизации 220 °С, время выдержки 2 ч, остаточный вакуум 100 Па.

ГЛАВА 3. НАТУРНОЕ ОБОСНОВАНИЕ ОСНОВНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ ПРИМЕНЕНИЯ БИОСОРБЕНТА

Обоснование основных технологических режимов применения биосорбента проводили с использованием биосорбента наработанного по ТУ 9291-153-31323949-2013 (подраздел 2.4), имеющего характеристики, указанные в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Характеристики биосорбента

Наименование показателей	Норма
Внешний вид	Сыпучий продукт матового серо-черного цвета
Размер частиц, мм	0,5–1,5
<i>pH</i> водной вытяжки, не более	6,5
Насыпная плотность, кг/м ³	Не более 300
Нефтепоглотительная способность, кг нефтепродукта / кг биосорбента	Около 6,0
Влияние солености воды	Не влияет
Диапазон рабочих температур, °С	5–50
Плавучесть, сут.	Не менее 5
Количество клеток продуцента в 1 г продукта	Не менее 10 ⁴
Содержание бактерий рода сальмонелл	Не допускается
Токсичность	Не допускается
Патогенность	Не допускается
Температура воспламенения, °С	250
Гарантийный срок хранения со дня изготовления, мес.	24

Испытания по определению технологических режимов применения биосорбента для ликвидации ЧС(Н) на почве, проводили в лабораторных и полевых условиях.

Лабораторные испытания носили комплексный характер и были направлены на изучение способности биосорбента сорбировать и утилизировать НП в зависимости от их концентраций, вида, температуры, а также вида грунтов, на которых проводятся испытания.

Полевые испытания были направлены на получение результатов работы, наиболее приближенных к реальным объектам, подвергшимся поражающему воздействию (источника) ЧС, но имели более узкий спектр исследования, связанный с климатическими условиями и видом НП. Полевые исследования выполнялись на техногенных участках промышленных объектов полуострова Ямал в период с июня по июль.

Исследовались следующие технологические режимы применения биосорбента:

- концентрация НП, % масс., – 5, 10, 15.
- вид НП – светлые нефтепродукты (дизельное топливо), темные нефтепродукты (нефть сырая).
- температура применения – температура ОС: в лабораторных испытаниях от +20 до +22 °С, в полевых – от +3 до +25 °С.
- почвы – суглинок, грунт плодородный.
- составы биосорбента:
 - биосорбент с культурой *Candida maltosa*;
 - биосорбент с культурой *Dietzia maris*;
 - биосорбент с культурами *Candida maltosa* и *Dietzia maris* в соотношении (1:1 масс.).

Все эксперименты проводились в трех повторностях.

3.1. Методика лабораторных исследований

Выбор и подготовка грунта

Испытания биосорбента в лабораторных условиях проводились с использованием специально подготовленного грунта.

Образец почвы для проведения исследований был отобран в естественных природных условиях Крайнего Севера (верхний, плодородный слой 10–20 см). Из грунта были удалены крупные органические остатки в виде корней и надземной части растений травы и кустарников, а также камни и твердые бытовые отходы. Отбор проб грунта производили по [3].

Проведение испытаний с грунтом

В каждую из подготовленных емкостей для проведения испытаний (всего 36 шт.) помещали почву.

Равномерно по всему объему почвы вносили НП. В первые 9 емкостей – светлые, в следующие 9 – темные НП в количестве, обеспечивающем концентрации НП в почве 5, 10, 15 % масс. Такое же количество образцов было заложено для контроля – без внесения биосорбента.

Тщательно перемешивали почву для равномерного распределения.

Схема лабораторных испытаний технологических режимов применения биосорбента представлена в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Схема лабораторных испытаний технологических режимов применения биосорбента

Вид УОМ в биосорб.	Конц. НП, % масс.	Образцы			
		Биосорб. + нефть	Биосорб. + ДТ	Контроль д/ДТ	Контроль д/нефти
<i>Candida maltosa</i>	5	+	+	–	–
	10	+	+	–	–
	15	+	+	–	–
<i>Dietzia maris</i>	5	+	+	–	–
	10	+	+	–	–
	15	+	+	–	–
<i>C.maltosa</i> + <i>D.maris</i>	5	+	+	–	–
	10	+	+	–	–
	15	+	+	–	–

Расход количества биосорбента обусловлен экспериментальными данными, полученными автором при определении нефтеемкости гидрофобизированного торфа, приведенных в таблице 2.11 и рассчитывался исходя из соотношения НП/биосорбент 6:1 (масс.). Необходимое количество биосорбента взвешивали на весах и вносили равномерно по всей площади каждой емкости и еще раз перемешивали грунт.

В контрольные варианты биосорбент не вносили.

Контроль проведения испытаний

Контролируемые и регулируемые технологические параметры лабораторных исследований: концентрация УВ контролировалась еженедельно в течение всего эксперимента, влажность почвы поддерживалась на уровне 30–40 %. Отбор проб осуществляли еженедельно до прекращения проведения эксперимента.

При измерении концентрации УВ в образцах применялся метод ИК-спектromетрии по [35].

3.2. Методика полевых исследований

Выбор и подготовка грунта

Для проведения полевых исследований технологических режимов применения биосорбента по ликвидации ЧС(Н) на выбранной территории перед проведением испытаний сняли слой грунта глубиной 20 см с площади размером 1х3 м. В полученную траншею уложили гидроизоляционный материал для исключения возможного попадания НП, вносимых в почву для проведения экспериментов в нижерасположенные слои земли. Затем на гидроизоляционный материал уложили вынутый слой грунта. Из грунта были удалены крупные неорганические предметы.

Рыхление и увлажнение исследуемой почвы производили не реже двух раз в неделю, поддерживая ее влажность на уровне 30–40 %.

Проведение испытаний с почвой

В подготовленную почву равномерно по всему объему при постоянном рыхлении внесли НП, для чего использовали садовую лейку и культиватор. Концентрации НП были аналогичны концентрациям, используемым в лабораторных испытаниях.

Биосорбент на выбранный участок вносили, исходя из соотношения НП/биосорбент 6:1 (масс.), посредством разбрасывания по поверхности почвы с последующим перемешиванием.

Отбор проб грунта производился по ГОСТ [3] в 5-6 точках. Технологические параметры испытаний и частота измерений были идентичны применяемым в лабораторных испытаниях.

Контроль проведения испытаний осуществляли еженедельно.

3.3. Оценка технологических режимов применения биосорбента

3.3.1. Результаты лабораторных испытаний

По результатам испытаний были получены следующие данные снижения концентрации УВ в исследуемых образцах (рисунки 3.1–3.3).

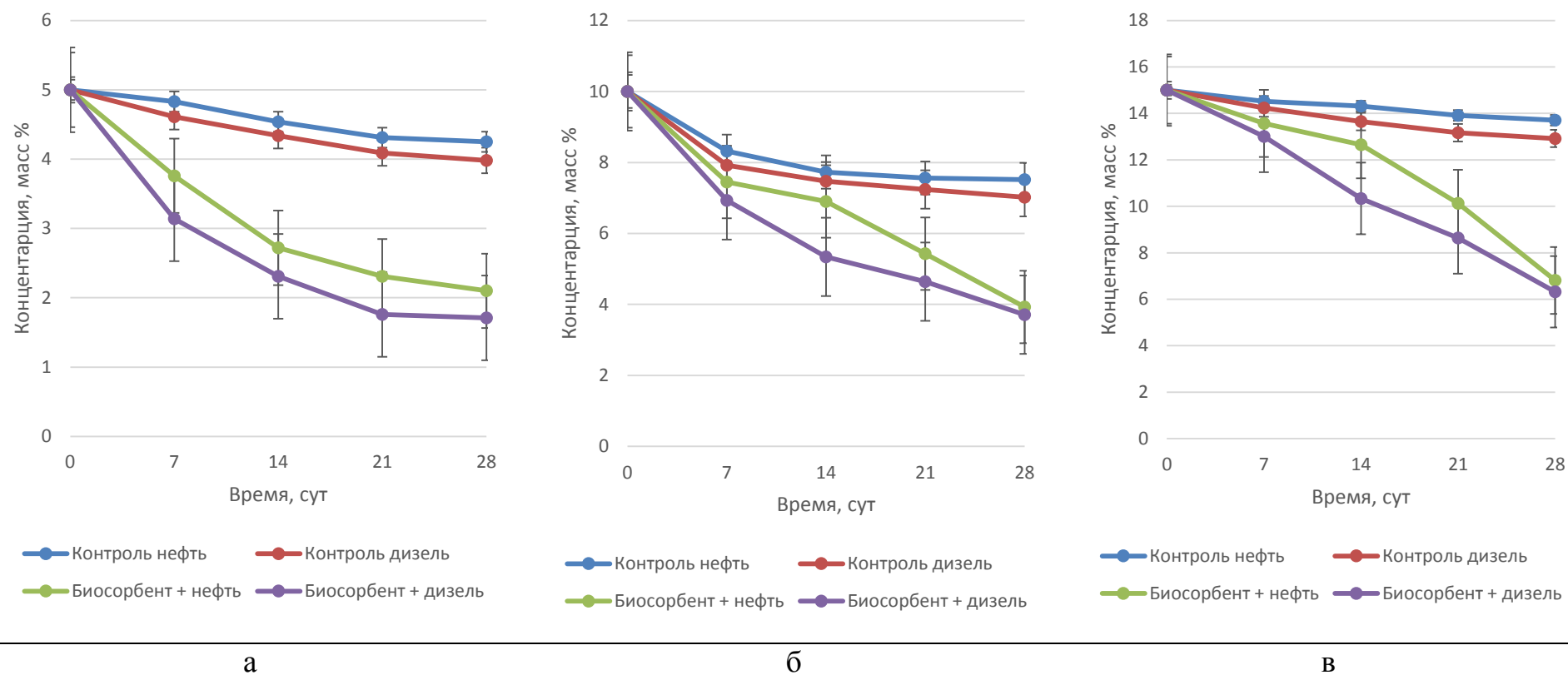


Рисунок 3.1 – Зависимость концентрации УВ от времени при применении биосорбента с *Dietzia maris* при начальной концентрации УВ масс.: а – 5 %; б – 10 %; в – 15 %.

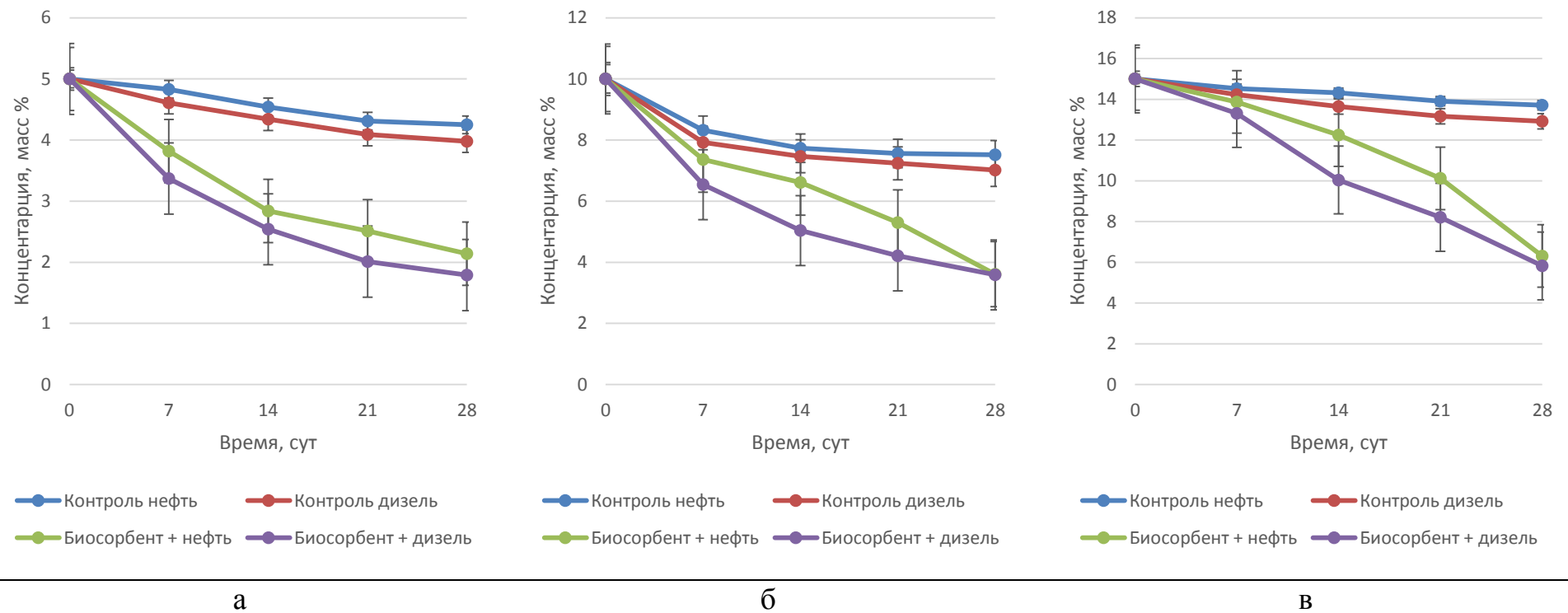


Рисунок 3.2 – Зависимость концентрации УВ от времени при применении биосорбента с *Candida maltosa* при начальной концентрации УВ масс.: а – 5 %; б – 10 %; в – 15 %

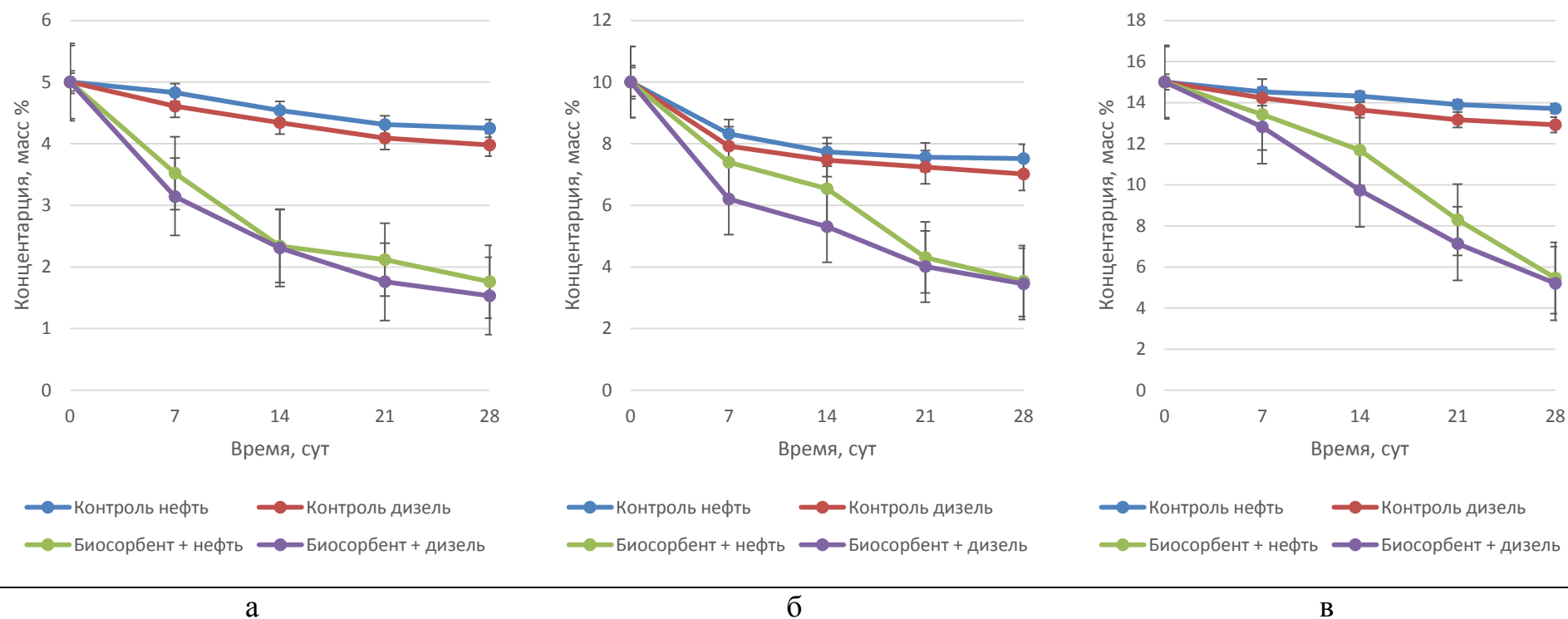


Рисунок 3.3 – Зависимость концентрации УВ от времени при применении биосорбента
с *Candida maltosa* + *Dietzia maris* при начальной концентрации УВ масс.: а – 5 %; б – 10 %; в – 15 %

Обобщенные данные эффективности технологических режимов применения биосорбента представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Степень снижения содержания НП в почве в лабораторных условиях, %

Варианты опытов	Нефть сырая			Дизельное топливо		
	начальная концентрация УВ, %					
	5	10	15	5	10	15
Биосорбент <i>Dietzia maris</i>	58,0	60,7	54,6	65,8	62,9	57,8
Биосорбент <i>Candida maltosa</i>	57,2	63,9	58	64,2	64,1	61,2
Биосорбент <i>C.maltosa +D.maris</i>	64,8	64,6	63,6	69,4	65,5	65,4
Контроль	15,0	24,8	8,6	20,4	29,8	13,87

Полученные результаты свидетельствуют об эффективности всех технологических режимов применения биосорбента для ликвидации поражающих факторов как легких, так и тяжелых фракций НП.

Наилучшие результаты были получены для технологического режима, включающего использование биосорбента с консорциумом культур микроорганизмов *Candida maltosa* и *Dietzia maris*, на образцах почвы, с внесенным в качестве НП дизельным топливом, с начальным его содержанием 5 % масс. Результат снижения содержания НП за период 28 суток составил 69,4 %, в то время как эффективность контрольного образца составила 20,4 %, что может быть объяснено активизацией аборигенной микрофлоры плюс естественным испарением летучих фракций в процессе испытаний.

На образцах с нефтью лучшие результаты также были получены в вариантах технологического режима с применением биосорбента с двумя культурами *Candida maltosa* и *Dietzia maris*, при начальном содержании нефти 5 и 10 % масс. и уровнем снижения концентрации НП в 64,8 и 64,6 % соответственно. В контрольных образцах при концентрации нефти 5 и 10 % масс. уровень снижения НП составил 15 и 24,8 % соответственно.

Во всех вариантах опытов с концентрацией НП 15 % масс. эффективность ликвидации воздействия поражающего фактора была

несколько ниже, чем вариантах с концентрациями НП 5 и 10 % масс., что объясняется токсическим воздействием на микроорганизмы высоких концентраций УВ. Тем не менее, результат на уровне более 60 % говорит о целесообразности применения таких технологических режимов при повышенных начальных концентрациях НП.

В вариантах эксперимента с применением биосорбентов с монокультурами микроорганизмов уровень снижения содержания НП при начальной концентрации 10 % масс. был несколько выше, чем при начальной концентрации 5 % масс., что может быть объяснено тем, что при 5% масс. концентрации НП процесс окисления проходит только под воздействием иммобилизованных на гидрофобизированном торфе культур микроорганизмов, подавляющих активность аборигенной микрофлоры. В то время как при возрастании концентрации НП до 10 % масс. в процесс вовлекается и аборигенная микрофлора, что приводит к повышению эффективности по сравнению с вариантами с 5% масс. содержанием НП.

3.3.2. Результаты полевых испытаний

По результатам полевых испытаний были получены следующие данные снижения концентрации НП в исследуемых образцах (рисунок 3.4). Обобщенные данные эффективности технологических режимов применения биосорбента представлены в таблице 3.4.

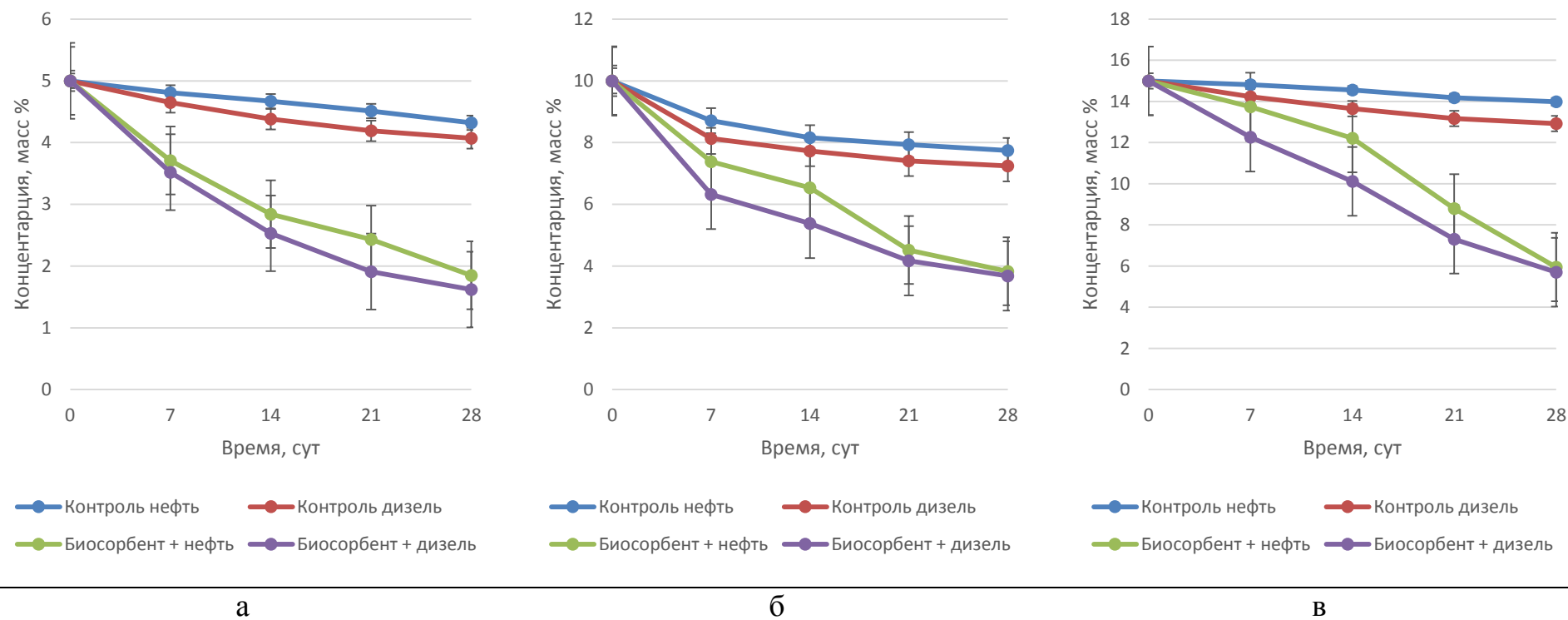


Рисунок 3.4 – Зависимость концентрации УВ от времени при применении биосорбента (*C.maltosa* + *D.maris*) с начальной концентрацией УВ масс.: а – 5 %; б – 10 %; в – 15 %

Таблица 3.4 – Степень снижения содержания НП в почве в полевых условиях, %

Варианты опытов	Нефть сырая, %			Дизельное топливо, %		
	5	10	15	5	10	15
Биосорбент <i>C.maltosa</i> + <i>D.maris</i>	62,9	61,7	60,3	67,7	63,2	62
Контроль	13,6	22,6	6,8	18,6	27,6	11,54

Полученные результаты свидетельствуют об эффективности технологических режимов ликвидации ЧС(Н) биосорбентом с двумя культурами микроорганизмов *C.maltosa* + *D.maris*. В образцах с темными НП (нефть) эффективность составила в среднем 61 %, что на 2,7 % ниже результатов, полученных в лабораторных условиях. В вариантах с светлыми НП (дизельное топливо) эффективность составила в среднем 64 %, что на 2,4 % ниже аналогичных результатов лабораторных исследований.

Незначительное снижение эффективности биосорбента в полевых условиях обусловлено воздействием внешних факторов – составом грунтов, нативными формами биоценоза, ветром, осадками, солнечным светом, температурой.

Таким образом, результаты полевых испытаний подтверждают результаты лабораторных исследований об эффективности технологических режимов ликвидации поражающего фактора в виде разлива НП на почву с применением биосорбента с консорциумом микроорганизмов *C.maltosa* и *D.maris* и целесообразность его применения в ходе выполнения АСДНР в северных условиях.

Проведенные экспериментальные исследования основных технологических режимов применения биосорбента в ходе АСДНР при ЧС(Н), легли в основу разработанных рекомендаций по применению биосорбента для ликвидации поражающих факторов (источников) ЧС, возникающих при разливах НП на почву [33].

3.4. Оценка возможности применения биосорбента для ликвидации поражающего фактора в виде разлива НП на поверхности водных объектов

Лабораторное определение эффективности ликвидации остаточного (пленочного) содержания НП с водной поверхности без изъятия биосорбента

Для проведения исследования была смоделирована ситуация ликвидации остаточной пленки НП с водной поверхности.

В ходе проведения эксперимента в пластиковые емкости наливали по 1000 мл. Моделировали ЧС с концентрацией НП 0,1 % масс.

Биосорбент вносили на каждый образец в количестве, обеспечивающем соотношение НП/биосорбент 1:1 масс. Вносимый биосорбент распределяли равномерно по пятну НП во всех экспериментальных образцах, кроме контрольных.

В течение 28 суток биосорбент выдерживали в емкостях, после чего из толщи воды отбирали пробы для анализа на содержание НП. Измерения концентрации НП проводили методом ИК-спектроскопии. Методика определения аналогична описанной в предыдущих исследованиях на почве.

Результаты испытаний

Продолжительность эксперимента составляла 28 сут.

Данные о снижении содержания НП в водной среде представлены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Степень снижения содержания НП в водной среде (%) при начальной концентрации НП 0,1 % масс.

Варианты опытов	Нефть	Дизельное топливо
Биосорбент с <i>Candida maltosa</i>	98,2	97,8
Биосорбент с <i>Dietzia maris</i>	98,5	98
Биосорбент с <i>Candida maltosa</i> + <i>Dietzia maris</i>	99,1	98,2
Контроль	57,9	34,6

Выводы

Применение исследуемого биосорбента для ликвидации остаточного (пленочного) содержания НП с водной поверхности в лабораторных условиях показало снижение концентрации НП ниже значения ПДК в соответствии с СанПиН 2.1.5.980-00 (Гигиенические требования к охране поверхностных вод). Наилучший результат получен при использовании биосорбента с консорциумом микроорганизмов *Candida maltosa* и *Dietzia maris*, эффективность ликвидации поражающего воздействия (источника) чрезвычайной ситуации в среднем составила около 99 %.

В образцах, с дизельным топливом наблюдалось незначительное снижение эффективности, что объясняется более легкой по сравнению с нефтью растворимостью дизельного топлива. Кроме того, дизельное топливо обладает меньшей молекулярной массой, в связи с чем срабатывает правило Дюкло-Траубе, согласно которому увеличение длины углеводородного радикала на одну группу CH_2 влечет за собой увеличение поверхностной активности вещества в среднем в 3,2 раза.

В контрольных вариантах естественное снижение концентрации слабо выражено, остаточная концентрация НП обусловлена переходом низкомолекулярных углеводов из пленки в воду.

Результаты проведения исследований биосорбентов на воде

Применение биосорбентов для ликвидации поражающих факторов в виде разливов НП на поверхности водных объектов является перспективным и предполагает дальнейшие исследования.

Выводы по главе 3

1. Результатами лабораторных исследований, полученными автором, показано преимущество использования консорциума отобранных штаммов УОМ (дрожжей *Candida maltosa* и бактерий *Dietzia maris* в производстве биосорбента на основе гидрофобизированного торфа.

2. Полевыми испытаниями по ликвидации поражающих факторов, возникающих при разливах НП на почву, с применением биосорбента

подтверждена эффективность и целесообразность применения разработанного биосорбента в ходе выполнения АСДНР. Подтверждено преимущество применения органического сорбента – как не требующего дополнительной утилизации отработанного продукта.

3. Определен оптимальный технологический режим применения биосорбента. При концентрациях НП в почве превышающих эффективность использования биопрепаратов, т.е. свыше 3 % масс., рекомендуется применение биосорбента на основе гидрофобизированного торфа с иммобилизованными штаммами УОМ *Candida maltosa* и *Dietzia maris* исходя из соотношения НП/биосорбент 6:1 масс. Применение технологического режима целесообразно в пределах концентрации НП от 3 до 10 % масс. и обеспечивает прекращение действия поражающего фактора (источника) ЧС.

4. Данные, полученные в ходе выполнения научных исследований в области оценки эффективности применения биосорбента, легли в основу полученного патента [29].

ГЛАВА 4. ТЕХНОЛОГИЯ ЛИКВИДАЦИИ ЧС, ОБУСЛОВЛЕННЫХ РАЗЛИВОМ НП, В СЕВЕРНЫХ УСЛОВИЯХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕКОМЕНДУЕМОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО РЕЖИМА

4.1. Общие требования к применению биосорбента на почве

По результатам исследований автором предложена технология ликвидации ЧС, обусловленных разливом НП, в северных условиях с использованием установленного выше технологического режима.

Разработанный биосорбент рекомендуется применять при АСДНР как средство для устранения поражающего воздействия (источника) ЧС(Н), применяемое в ходе ликвидации ЧС, с целью минимизации ущерба, наносимого человеку и ООС.

Кроме того, его целесообразно применять в случаях, когда после сбора жидкой части НП использование механических и других физических способов невозможно, в виду того, что их применение приводит к еще более тяжелому поражению ОС или, если их применение экономически невыгодно.

Биосорбент рекомендован к применению для АСДНР на почвах различной кислотности в природно-климатических зонах, классифицируемых по [31], в том числе характерных для условий северных широт: тундровой, таежно-лесной, лесостепной, степной, зоне сухих степей, полупустынной, сухих субтропиках (предгорно-пустынные степи), включая интразональные почвы (солончаки, солонцы) и почвы речных пойм.

Работы по ликвидации поражающих факторов ЧС(Н), возникающих при разливах НП на почву, с применением биосорбента следует проводить с учетом местных природно-климатических условий и ландшафтно-геохимических особенностей территории согласно рекомендациям [36].

При выполнении работ по ликвидации ЧС(Н) с использованием биосорбента следует контролировать условия применения согласно [45]:

- среднесуточную температуру окружающей среды;
- реакцию среды (pH почвенной вытяжки);
- остаточную концентрацию НП в очищаемой почве.

Температурный режим применения технологии ликвидации ЧС(Н) на почве с помощью биосорбента должен находиться в диапазоне от 5 до 45 °С.

Требуемый диапазон реакции среды, при котором применение биосорбента наиболее эффективно $pH = 4,0 - 8,0$.

4.2. Требования к организации работ по ликвидации поражающего фактора в виде разлива НП на почву с применением биосорбента

Для составления плана мероприятий по АСДНР по ликвидации поражающих факторов ЧС(Н), возникающих при разливах НП на почву, необходимо определить границу распространения НП, глубину проникновения в толщу, фоновые значения концентрации на очищаемых площадях и необходимые технические средства.

Для минимизации площади воздействия поражающих факторов (источника) ЧС(Н) следует оперативно произвести локализацию разлива путем обваловки территории и обеспечить сбор подвижной части НП [36].

Биосорбент следует вносить на всю глубину проникновения НП, исходя из соотношения НП/биосорбент 6:1 масс., как показано в подразделе 3.1. Внесение биосорбента в почву на небольших площадях производится вручную (лопатами, россыпью из мешка), на больших – с помощью машин для разбрасывания удобрений.

После внесения производится запашка биосорбента в толщу пораженной почвы. Пораженный слой следует рыхлить не реже двух раз в неделю. На небольших территориях работы проводятся подручными средствами (лопаты, грабли, мотыги и др.), на больших площадях – с помощью трактора с подвесными орудиями (плуги, бороны, культиваторы).

Обязательным условием проведения мероприятий по ликвидации ЧС(Н) на почве является поддержание влажности грунта на уровне от 30 до 40 % от полной влагоемкости.

Биосорбент можно вносить единовременно однократно. При невозможности постоянного рыхления почвы или вторичном разливе НП

следует повторить обработку поверхности почвы через две недели. При этом производится дополнительное однократное внесение биосорбента в количестве 50 % от первоначальной нормы внесения.

Для стимулирования углеводородокисляющей активности микроорганизмов, входящих в состав биосорбента, возможно применение соединений азота и фосфора, а также калия и магния. Это можно обеспечить внесением минеральных удобрений в концентрациях, указанных в ТУ 9291-153-31323949-2013 на биосорбент и технологической инструкции получения биосорбента. Рекомендуются следующие минеральные удобрения: мочевина (карбамид), сульфат аммония (сернокислый аммоний), суперфосфат, аммофос, калия магнелия, азофоска.

Контроль проведения работ по ликвидации ЧС(Н) на почве проводят на основании анализа основных параметров процесса ликвидации поражающего воздействия (источника) ЧС, приведенных в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Технологические параметры процесса ликвидации поражающего воздействия (источника) ЧС и частота их контроля

Параметры контроля	Частота контроля	Регулируемость в диапазоне
Концентрация углеводородов, мг/кг	Каждые 7 дней в течение всего времени испытаний	Нет
Влажность почвы, %	Один раз в пять дней *	от 30 до 40 %
pH , ед	Один раз в пять дней	4-8
T , °C	Один раз в пять дней	Нет

* При необходимости в сухую и жаркую погоду увлажнение почвы каждые два дня

4.3. Оценка эффективности применения технологического режима биосорбента при ликвидации ЧС(Н) на почве

Процесс деструкции углеводородов на поверхности почвы проявляется в изменении цвета от серого до темно-рыжеватого.

Агрегатный состав пораженной почвы изменяется от вязкой консистенции с характерным токсическим действием до легко распадающихся

твердых частиц с запахом гнили во влажном состоянии, кусочки почвы с остатками разложившихся углеводов не горючи и остаточное содержание НП в почве не оказывает острого поражающего воздействия.

Аналитический контроль

В ходе проведения АСДРН по ликвидации поражающего воздействия (источника) ЧС(Н) на почву аналитический контроль на объекте рекомендуется проводить еженедельно в течение первого месяца, а далее – ежемесячно.

Методика отбора проб для химического анализа должна быть определена в соответствии с [17, 5].

Концентрацию углеводов следует контролировать согласно рекомендациям из таблицы 4.1. Результаты контроля являются основанием для дополнительных работ по ликвидации ЧС на объекте или корректировки плана работ.

Критерием эффективности применения биосорбента на пораженных НП участках почвы является степень снижения их концентрации.

При оценке эффективности применения биосорбента следует ориентироваться на остаточную концентрацию НП. Эффективным считать результат достижения концентрации НП пораженных участков на уровне 3 % масс. Удовлетворительной оценкой применения биосорбента следует считать достижение этого показателя содержания НП в почвах за время:

- до 3 месяцев, в которых среднесуточная температура почвы была не ниже 18 °С;
- от 3 до 5 месяцев, в которых среднесуточная температура почвы и воды была не ниже 10 °С;
- до двух летних сезонов – в условиях северных широт.

При достижении в почве концентрации НП, соответствующей приведенным значениям, работы по ликвидации поражающего воздействия (источника) ЧС(Н) считаются завершенными.

4.4. Оценка эффективности технологии

В настоящее время для ЛАРН широко применяют сорбенты различного происхождения, методы механического удаления, глобулирование и т.д. При этом возникает проблема вторичного поражения окружающей среды при утилизации как самих отработанных материалов, так и сорбированных ими НП.

Применение биосорбента, разработанного на основе гидрофобизированного торфа с иммобилизованными культурами УОМ, позволяет совместить преимущества сорбционного метода ликвидации поражающего воздействия (источника) ЧС(Н) с микробиологической утилизацией НП, что интенсифицирует процесс, как в нормальных условиях, так и при низких температурах при различной кислотности среды.

Осуществление биоразложения отработанного материала упраздняет задачи сбора, вывоза и уничтожения отработанного биосорбента и повышает безопасность работ по ликвидации поражающих факторов (источников) ЧС(Н).

В ходе выполнения работы исследованы условия применения биосорбента, разработаны технологические режимы применения биосорбента и критерии оценки его эффективности при АСДНР по ликвидации поражающих факторов при разливах НП на почву.

Для расчета размера затрат на возмещение вреда рассмотрен условный аварийный разлив НП на территории земель Ямало-Ненецкого автономного округа. Выявленная площадь разлива составила 1000 м², глубина проникновения НП зафиксирована до 25 см.

Исходя из масштаба ЧС(Н) очевидно, что при плотности (1900 кг/м³) почв рассчитываемого участка (1000 м²) концентрация при 5 % масс. содержании НП составит около 23 750 кг НП. Из расхода биосорбента 6:1 масс. получаем, что для ликвидации ЧС необходимо около 4 т биосорбента. Стоимость одной тонны биосорбента составляет 180 000 руб. Учитывая масштаб ЧС, находим, что для ликвидации поражающих факторов с применением биосорбента необходимо 3,5 млн руб. на компенсацию ущерба и 0,72 млн руб. на биосорбент.

Стоимость синтетических сорбентов составляет 290 000 руб. за тонну. Для ликвидации модельной ЧС потребуется около 3 т такого сорбента. Соответственно, затраты составят 0,87 млн руб. Однако при использовании синтетических сорбентов для ликвидации разливов НП образуется отработанный нефтесодержащий продукт, подлежащий уничтожению термическим методом как отход 3-го класса опасности, что требует дополнительных затрат. Кроме того, в данном случае необходимо учитывать также затраты на сбор и утилизацию отработанного сорбента.

Исходя из изложенного можно сделать вывод, что эффект от применения разработанной технологии обусловлен снижением трудоемкости работ за счет исключения стадии утилизации биосорбента и сорбированных им НП, уменьшением затрат на возмещение вреда и на утилизацию отработанного материала, а также возможностью ликвидации ЧС(Н) на почвах в природно-климатических условиях, характерных для северных широт, до уровня 3 % масс. Таким образом, цель диссертационного исследования достигнута.

Выводы по главе 4

1. По результатам исследований автором предложена технология ликвидации ЧС(Н) в северных условиях с использованием рекомендуемого технологического режима.
2. Изложены общие требования к применению биосорбента на почве, а также рекомендации к организации работ по ликвидации поражающего фактора в виде аварийного разлива НП на почву с применением биосорбента.
3. Автором предложены параметры оценки эффективности применения биосорбента при АСДНР по ликвидации поражающих факторов в виде разливов НП на почву с применением биосорбента, в т.ч. для условий северных широт.
4. На модельной ЧС автором обоснован положительный эффект применения биосорбента в сравнении с синтетическими аналогами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Технология применения нового биосорбента, обладающего высокой сорбционной емкостью, способностью к ликвидации поражающих факторов (источника) ЧС(Н) и к саморазложению в природных условиях, направлена на повышение эффективности АСДНР по ликвидации ЧС, обусловленных разливами НП, в том числе в условиях севера.

2. Личный вклад автора заключается:

- в обосновании культур УОМ, способных к окислению НП в условиях Крайнего Севера, и оптимального сырья для получения саморазлагаемого сорбента;

- в научном обосновании способа модификации сорбента для улучшения его сорбционных и флотационных свойств, а также способа иммобилизации культур УОМ в порах модифицированного сорбента. В результате сформированы технические условия на биосорбент ТУ 9291-153-31323949-2013;

- в проведении лабораторных исследований и полевых испытаний по апробации технологических режимов применения разработанного биосорбента для ликвидации поражающего фактора в виде разлива НП на почву;

- в разработке критериев оценки эффективности применения биосорбента при АСДНР по ликвидации ЧС(Н) на почвах и Рекомендаций ОАО Газпром «Требования к применению биосорбента для очистки объектов окружающей среды от углеводородных загрязнений» Р Газпром 12-3-021-2015.

3. Разработанный биосорбент обладает следующими характеристиками:

- сорбционная емкость – 6 кг углеводородов на 1 кг биосорбента;
- плавучесть – более 5 сут;
- массовый процент микробных клеток, заселивших поверхность сорбента – более 10 %;
- pH водной вытяжки – не более 6,5;
- насыпная плотность – 300 кг/м³.

4. В ходе лабораторных и полевых испытаний биосорбента подтверждена эффективность применения препарата для ликвидации ЧС(Н) на почвах различной кислотности в различных температурных условиях, включая сложные природно-климатические условия п-ва Ямал. Среднее значение снижения содержания НП в почве составило около 63 %.

5. Определены основные требования и технология ликвидации ЧС(Н) в северных условиях:

- биосорбент рекомендован к применению при проведении АСДНР по ликвидации поражающих факторов в виде разливов НП на почву;
- период проведения работ – теплое время года, со среднесуточной температурой не менее 5 °С;
- осуществление предварительной оценки остаточного уровня концентрации НП и определение требуемого количества биосорбента исходя из концентрации НП;
- внесение биосорбента в требуемых количествах;
- при значительном количестве невпитавшихся НП на поверхности почвы необходимо предварительно производить сбор их подвижной части с помощью механических нефтесборщиков и других средств;
- при проведении АСДНР по ликвидации ЧС, обусловленных застарелыми аварийными разливами НП, необходимо осуществлять регулярное, не реже одного раза в 10 дней, рыхление пораженного слоя почвы для улучшения аэрации и повышения эффективности окисления углеводородов;
- критерием эффективности ликвидации ЧС(Н) является степень снижения концентрации НП в почве до уровня 3 % масс.

6. Научно-исследовательским институтом медицины труда Российской академии наук (ФГБУ «НИИ МТ» РАМН) выполнена гигиеническая экспертиза биосорбента и экспертиза пакета разработанной технической документации. Получено Гигиеническое заключение № 11-П 4321313107 от 11.06.2013, согласно которому биосорбент рекомендуется к применению для локализации и очистки почвы и воды от углеводородных загрязнений. Заключение «НИИ МТ» подтверждает отсутствие патогенных и генетически

модифицированных штаммов МО и безопасность разработанного биосорбента для человека и ОС (Приложение 2.3).

7. Эффективность заключается:

- в снижении концентрации НП в почве до уровня возможного самовосстановления;
- в снижении затрат на возмещение вреда от поражающего воздействия (источника) ЧС(Н);
- в отсутствии вторичного поражающего воздействия использованного материала и снижении затрат на его утилизацию;
- в расширении разнообразия почв применения разработанной технологии, включая почвы в природно-климатических условиях, характерных для северных широт.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воробьев Ю.Л. Катастрофы и человек / Ю.Л. Воробьев, Н.И. Локтионов, М.И. Фалеев, М.А. Шахраманьян и др. под ред. Воробьева Ю.Л. – М.: Издательство АСТ-ЛТД, 1997. – 250 с.
2. ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.
3. ГОСТ 17.4.4.02-84. Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа [переиздание: 2008-08]. – Текст: электронный. – URL: <http://docs.cntd.ru/document/gost-17-4-4-02-84> (дата обращения: 03.09.2019).
4. ГОСТ 24160-2014 Торф. Методы определения влагоемкости и водопоглощаемости. – Текст: электронный. – URL: <http://docs.cntd.ru/document/1200120562> (дата обращения: 03.09.2019).
5. ГОСТ 28268-89. Государственный стандарт Союза ССР. Почвы. Методы определения влажности, максимальной гигроскопической влажности и влажности устойчивого завядания растений.
6. ГОСТ 33627-2015 Уголь активированный. Стандартный метод определения сорбционных характеристик адсорбентов.
7. ГОСТ Р 22.0.02-2016 Безопасность в чрезвычайных ситуациях. Термины и определения.
8. Другов, Ю.С. Экологические анализы при разливах нефти и нефтепродуктов / Ю.С. Другов, А.А. Родин // Практическое руководство. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2017. – 270 с. – Текст: электронный. – URL: <https://znanium.com/catalog/document?pid=544910> (дата обращения 26.09.2019).
9. Каменщиков, Ф.А. Нефтяные сорбенты / Ф.А. Каменщиков, Е.И. Богомольный. – Москва; Ижевск: Регулярная и хаотическая динамика, 2005. – 268 с. – Текст: электронный. – URL: https://www.studmed.ru/kamenshikov-f-a-bogomolnyy-e-i-neftyanye-sorbenty_7eec5aaa27c.html (дата обращения 27.08.2019).

10. Коронелли, Т.В. Выживаемость углеводородокисляющих бактерий в условиях полного голодания / Т.В. Коронелли, С.Г. Дермичева, Е.В. Коротаева // Микробиология. – 1988. – Т. 57, № 2. – С. 298–302.

11. Короткин Г. А., Монахов П. А. Аварийные разливы нефти на суше и в море. Сходства и отличия // Технологии гражданской безопасности. – 2019. – Т. 16. – №. 4 (62).

12. Кудеева, А.Р. Проблема переработки и утилизации нефтяных шламов / А.Р. Кудеева // Система управления экологической безопасностью: Сб. трудов IX заочной международной научно-практической конференции. – Екатеринбург: УрФУ, 2015. – С. 126–134. – Текст: электронный. – URL: <https://elar.urfu.ru/handle/10995/37424> (дата обращения 12.09.2019).

13. Маркарова, М.Ю. Опыт применения биопрепарата «Универсал» для рекультивации нефтезагрязненных земель / М.Ю. Маркарова // Экологические работы на месторождениях Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции. Состояние и перспективы: Материалы 3 научно-практической конференции. – Ухта, 2004. – С. 229–233. – Текст: электронный. – URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=25758192> (дата обращения 13.12.2019).

14. Метод сорбционно-биологической очистки почв от органических загрязнителей / Г.К. Васильева, Е.Р. Стрижакова, В.С. Кондрашина, Л.В. Зиннатшина // Сборник материалов Всероссийской научной конференции с международным участием «Почвенные ресурсы Сибири: вызовы XXI века (Новосибирск, 4–8 декабря 2017 года). – Томск: Издательский Дом Томского государственного университета, 2017. – С. 22.

15. Нетрусов, А. И. Практикум по микробиологии / А. И. Нетрусов. – 2005: Издательский центр «Академия». – 608 с.

16. Одинцов Л. Г. и др. Технология ведения аварийно-спасательных работ при ликвидации чрезвычайных ситуаций. – 2011.

17. Организационно-руководящий документ Росгидромета ОРН-031–2009 Изменение №2 РД 52.18.595-96. Федеральный перечень методик

выполнения измерений, допущенных к применению при выполнении работ в области мониторинга загрязнения окружающей природной среды.

18. Патент 2023686 Российская Федерация. Консорциум микроорганизмов *Rhodococcus maris*, *Rhodococcus* sp., *Rhodococcus erythropolis*, *Pseudomonas stutzeri*, *Candida* sp., используемый для очистки почвенных и солоноватоводных экосистем от загрязнений нефтепродуктами / И.А. Борзенков, Е.И. Милехина, С.С. Беляев, М.В. Иванов. – Заявл. 13.04.1992; опубл. 30.11.1994. – Текст: электронный. – URL: <https://patents.google.com/patent/RU2023686C1/ru> (дата обращения 28.12.2019).

19. Патент 2067993 Российская Федерация Способ микробиологической очистки объектов от нефтяных загрязнений / Б.Г. Мурзаков, А.И. Заикина, Р.А. Рогачева, Е.В. Семенова. – Заявл. 26.01.1993; опубл. 20.10.1996. – Текст: электронный. – URL: https://yandex.ru/patents/doc/RU2067993C1_19961020 (дата обращения 22.12.2019).

20. Патент 2156353 Российская Федерация. Способ обработки призабойной зоны нефтедобывающей скважины / В.Б. Ихсанов, Н.А. Ихсанова. – Заявл. 02.03.2000; опубл. 20.09.2000. – Текст: электронный. – URL: https://yandex.ru/patents/doc/RU2156353C1_20000920 (дата обращения 22.12.2019).

21. Патент 2174496 Российская Федерация. Биопрепарат «Родер» для очистки почв, почвогрунтов, пресных и минерализованных вод от нефти и нефтепродуктов / В.П. Мурыгина, Н.Е. Войшвилло, С.В. Калюжный. – Заявл. 31.05.1999; опубл. 10.10.2001. Бюл. № 28. – Текст: электронный. – URL: https://yandex.ru/patents/doc/RU2077397C1_19970420 (дата обращения 06.11.2019).

22. Патент 2191752 Российская Федерация. Биопрепарат для очистки воды и почвы от нефти и нефтепродуктов / В.П. Холоденко, В.А. Чугунов, З.М. Ермоленко [и др.]. – Заявл. 27.09.1999; опубл. 27.04.2002. – Текст: электронный. – URL: https://yandex.ru/patents/doc/RU2191752C2_20021027 (дата обращения 23.12.2019).

23. Патент 2312891 Российская Федерация. Ассоциация штаммов бактерий, продуцирующих биоэмульгаторы, для деградации нефти и нефтепродуктов в почвах, пресной и морской воде / А.Е. Филонов, И.А. Кошелева, А.Н. Шкидченко [и др.]. – Заявл. 10.03.2006; опубл. 20.12.2007. – Текст: электронный. – URL: https://yandex.ru/patents/doc/RU2312891C1_20071220 (дата обращения 26.12.2019).

24. Патент 2337069 Российская Федерация. Препарат для очистки почвы и воды от нефти и нефтепродуктов / А.Ю. Алексеев, С.С. Беднаржевский, В.А. Забелин [и др.]. – Заявл. 02.04.2007; опубл. 27.10.2008. – Текст: электронный. – URL: <http://www.freepatent.ru/patents/2337069> (дата обращения 22.12.2019).

25. Патент 2378060 Российская Федерация. Биопрепарат для очистки почв от загрязнений нефтью и нефтепродуктами, способ его получения и применения / А.Е. Филонов, И.А. Кошелева, В.А. Самойленко [и др.]. – Заявл. 05.07.2007; опубл. 10.01.2010. – Текст: электронный. – URL: https://yandex.ru/patents/doc/RU2378060C2_20100110 (дата обращения 20.12.2019).

26. Патент 2384616 Российская Федерация. Консорциум штаммов микроорганизмов для очистки окружающей среды от углеводов / Р.О. Самсонов, Г.С. Аكوпова, С.И. Козлов, Е.Л. Листов. – Заявл. 12.03.2008; опубл. 20.03.2010.

27. Патент 2489482 Российская Федерация. Штамм *Pseudomonas aeruginosa* RCAM 01139 для разложения нефти и дизельного топлива / Е.А.Рогозина, Н.А. Орлова, Р.М. Свечина [и др.]. – Заявл. 14.08.2012; опубл. 10.08.2013. – Текст: электронный. – URL: https://yandex.ru/patents/doc/RU2489482C1_20130810 (дата обращения 08.09.2019).

28. Патент 2656146 Российская Федерация. Биосорбент для очистки воды от углеводородных загрязнений и способ его получения / Н.Б. Пыстина, Е.Л. Листов, В.А. Лужков, Н.С. Хохлачев. – Заявл. 20.10.2017; опубл. 31.05.2018.

29. Патент 2656146 Российская Федерация. Биосорбент для очистки воды от углеводородных загрязнений и способ его получения / Н.Б. Пыстина, Е.Л. Листов, Н.С. Хохлачев, В.А. Лужков. – Заявл. 20.10.2017; опубл. 31.05.2018.

30. Плешакова, Е.В. Получение нефтеокисляющего биопрепарата путем стимуляции аборигенной углеводородокисляющей микрофлоры / Е.В. Плешакова, Н.Н. Позднякова, О.В. Турковская // Прикладная биохимия и микробиология. – 2005. – Т. 41, № 6. – С. 634–639. – Текст: электронный. – URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=9176416> (дата обращения 29.10.2019).

31. Почвоведение. Учеб. для ун-тов. В 2 ч./Под ред. В.А. Ковды, Б.Г. Розанова. Ч.2. Типы почв, их география и использование / Богатырев Л.Г., Васильевская В.Д., Владыченский А.С. и др. – М.: Высш. шк., 1988. – 368 с.

32. Приказ Минприроды России от 08.07.2010 N 238 (ред. от 11.07.2018) «Об утверждении Методики исчисления размера вреда, причиненного почвам как объекту охраны окружающей среды» (Зарегистрировано в Минюсте России 07.09.2010 N 18364).

33. Р Газпром 12-3-021-2015 Требования к применению биосорбента для очистки объектов окружающей среды от углеводородных загрязнений.

34. Разработка биосорбента на основе углеводородокисляющих микроорганизмов, иммобилизованных на гидрофобизированном торфе / Н.Б. Пыстина, Е.Л. Листов, В.А. Лужков [и др.] // Газовая промышленность. – 2013. – № 2 (686). – С. 82–86.

35. РД 52.18.575-96 Методические указания. Определение валового содержания нефтепродуктов в пробах почвы методом инфракрасной спектроскопии. Методика выполнения измерений. – С-Пб: Гидрометеиздат, 1999. – Текст: электронный. – URL: <http://docs.cntd.ru/document/1200036911> (дата обращения: 14.09.2019).

36. Рекомендации ОАО «Газпром» Р Газпром 2-1.3-285–2015. Рекомендации по ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов на почве.

37. Рекомендации по применению технических средств при ликвидации последствий разлива нефтепродуктов. — Текст: электронный //

<https://www.vniigochs.ru:> [сайт]. — URL:
https://www.vniigochs.ru/storage/photos/4/%D0%94%D0%B5%D1%8F%D1%82%D0%B5%D0%BB%D1%8C%D0%BD%D0%BE%D1%81%D1%82%D1%8C/Metodics/OMS/mr_neft.pdf (дата обращения: 12.04.2022)

38. Риск нарушенных и загрязненных почв острова Белый (Карское море) / В.Н. Башкин, А.О. Алексеев, Р.В. Галиулин [и др.] // Проблемы анализа риска. – 2017. – Т. 14; № 2. – С. 22–29.

39. Рогозина, Е.А. Очистка нефтезагрязненных почв бактериями рода *Pseudomonas* - основой биопрепаратов Нафтокс 12-р и Нафтокс 48-У / Е.А. Рогозина, И.Ф. Тимергазина, П.А. Моргунов // Нефтегазовая геология. Теория и практика. – 2014. – Т. 9, № 2. – Текст: электронный. – URL: http://www.ngtp.ru/rub/7/19_2014.pdf (дата обращения 08.09.2019).

40. Саркова, О.М. Практическое пособие для добровольцев по ликвидации разливов нефти / О.М. Саркова, В.Г. Краснопольский. — Мурманск: Всемирный фонд дикой природы (WWF), 2018. — 107 с.

41. Соромотин А. В. Аварийные разливы нефти и нефтепродуктов. Ликвидация последствий разливов // International agricultural journal. – 2021. – Т. 64. – №. 1

42. Спорные ситуации, аварии и инциденты компаний нефтегазового сектора России. — Текст: электронный // Всемирный фонд дикой природы: за живую планету: [сайт]. — URL: <https://wwf.ru/what-we-do/green-economy/obshchestvennyy-ekologicheskii-kontrol-deyatelnosti-neftegazovykh-kompaniy/spornye-situatsii-avarii-i-incidenty-kompaniy-neftegazovogo-sektora-rossii> (дата обращения 08.08.2021).

43. Способ снижения экологических рисков при проведении ин ситу биоремедиации нефтезагрязненных почв / В.С. Яценко, Е.Р. Стрижакова, Г.К. Васильева, Л.В. Зиннатшина // Проблемы анализа риска. – 2014. – Т. 11; № 5. – С. 6–17.

44. Сравнительная характеристика отечественных биопрепаратов, предлагаемых для очистки почв и грунтов от загрязнения нефтью и

нефтепродуктами / Е.А. Рогозина, О.А. Андреева, С.И. Жаркова [и др.] // Нефтегазовая геология. Теория и практика. – 2010. – Т. 5, № 3. – С. 1–18. – Текст: электронный. – URL: <https://elib.pstu.ru/vufind/EdsRecord/edselr,edselr.17759118> (дата обращения 05.10.2019).

45. СТО Газпром РД 1.13-151–2005 Инструкция по использованию препаратов «МАГ» и «ГЕРА» для биологической очистки нефтезагрязненных сред.

46. Управление риском загрязнения подземных вод нефтью / Р.В. Галиулин, Р.А. Галиулина, В.Н. Башкин, А.К. Арабский // Проблемы анализа риска. – 2020. – Т. 17; № 3. – С. 10–15.

47. Ущерб природе из-за катастрофы в Норильске огромен, но не миллиардный. — Текст: электронный // ИА REGNUM: [сайт]. — URL: <https://regnum.ru/news/economy/3136772.html> (дата обращения 08.08.2021).

48. Федеральный закон «О промышленной безопасности опасных производственных объектов» от 21.07.1997 N 116-ФЗ.

49. Федеральный закон от 21.12.1994 N 68-ФЗ «О защите населения и территорий от чрезвычайных ситуаций природного и техногенного характера» (с изм. на 30.12.2021).

50. Филонов, А.Е. Микробные биопрепараты для очистки окружающей среды от нефтяных загрязнений в условиях умеренного и холодного климата: дис. ... доктора биологических наук: 03.01.06 / Филонов Андрей Евгеньевич. – Пушино, 2016. – Текст: электронный. – URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=30437161> (дата обращения 04.09.2019).

51. Хохлачев, Н.С. Оценка и сравнение эффективности современных биопрепаратов для очистки почвы от углеводородных загрязнений / Н.С. Хохлачев, О.П. Червякова, В.А. Лужков // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2021. – № 1. – С. 22–27.

52. Шапоренко, С.И. Проблема загрязнения морских акваторий нефтепродуктами и поиск путей ее решения / С.И. Шапоренко // Водные ресурсы. – 2007. – Т. 34, № 1. – С. 116–118. – Текст: электронный. – URL:

<http://naukarus.com/problema-zagryazneniya-morskih-akvatoriy-nefteproduktami-i-poisk-putey-ee-resheniya> (дата обращения 26.09.2019).

53. Шкидченко, А.Н. Изучение нефтеструктивной активности микрофлоры прибрежной зоны Каспийского моря / А.Н. Шкидченко, М.У. Аринбасаров // Прикладная биохимия и микробиология. – 2001. – Т. 38, № 5. – С. 509–512.

54. Экологические катастрофы России и мира. — Текст: электронный // Экологический портал: [сайт]. — URL: <https://ecoportal.info/ekologicheskie-katastrofy-rossii> (дата обращения 10.10.2019).

55. Thapa, B. A review on bioremediation of petroleum hydrocarbon contaminants in soil / B. Thapa, A. Kumar, A. Ghimire // Kathmandu Univ. J. Sci. Engin. Technol. – 2012. – V. 8, № 1. – P.164–170.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1. ДОКУМЕНТАЦИЯ ПО БИОСОРБЕНТУ

1.1. Паспорт штамма микроорганизма *Candida maltosa*

Приложение 1
форма ВКПМ – ВР/1

ПАСПОРТ штамма микроорганизма

Номер ВКПМ _____

Дата депонирования в ВКПМ _____

1. Родовое и видовое название культуры Candida maltosa
2. Номер или наименование штамма 1705
3. Родословная штамма, номер штамма в другой коллекции (если он существует) _____
4. Способ получения штамма (найден в естественных условиях, где, когда, кем; получен селекционным путем; получен как мутант и т.п.) выделен из почвы, загрязненной нефтепродуктами и нефтешламами Бованенковского НГКМ селекционным путем
5. Где (наименование организации и ее адрес) идентифицирована культура (данные, на основании которых было сделано заключение о родовой/видовой принадлежности культуры должны прилагаться к паспорту) ФГУП ГосНИИГенетика – ВКПМ, Россия, Москва, 1-ый Дорожный проезд, 1
6. Культурально-морфологические особенности штамма клетки от удлинненно-овальной до сильно вытянутой формы, колонии кремовые, матовые, шероховатые, с приподнятой серединой и неровными краями (на 7 сутки культивирования на с/а)
7. Область применения штамма экология, очистка почв, водоемов, технологического оборудования от углеводородных загрязнений
8. Продукт, синтезируемый штаммом --
9. Активность (продуктивность) штамма, другие производственные показатели --
10. Способ определения активности штамма с указанием метода --
11. Способ, условия и состав сред для длительного хранения штамма сусло-агар, пересев 2-3 раза в год
12. Способ, условия и состав сред для размножения штамма ферментация, парафин C₁₃-C₁₇ в качестве источника углерода, азот фосфор, калий, магний, микроэлементы, pH -4,0-4,2, t – 30°C, 72 часа, при 220 об/мин.
13. Оптимальные условия и состав среды для ферментации H₃PO₄ (70 %) – 2,6 г/л, KCl- 1,14 г/л, MgSO₄ - 0,55 г/л, FeSO₄ · 7H₂O - 0,045 г/л, ZnSO₄ · 7H₂O – 0,031 г/л, MnSO₄ · 7H₂O – 0,031 г/л, CuSO₄ – 0,004 г/л., pH -4,0-4,2, t – 30°C,
14. Генетические особенности штамма
 - 1) Мутации, делеции, инверсии --
 - 2) Устойчивость (чувствительность) к антибиотикам, фагам и т.д. --
 - 3) Плазмиды (подробное описание) --
 - 4) Профаги --
 - 5) Прочие генетические особенности --
15. Литературные ссылки --
16. Является ли штамм: зоопатогенным нет (да, нет); фитопатогенным нет (да, нет); представляет ли опасность по каким либо другим причинам нет (да, нет): если «да», пояснить _____
17. Форма депонирования: хранение, гарантийное хранение, национальное патентное депонирование, международное патентное депонирование. (нужное подчеркнуть)
 - а) для формы депонирования «хранение» _____

18 Депозитор (полное имя или наименование) Общество с ограниченной ответственностью "Научно-исследовательский институт природных газов и газовых технологий – Газпром ВНИИГАЗ" (ООО "Газпром ВНИИГАЗ")

Юридический адрес депозитора 142717, Московская область, Ленинский район, поселок Развилка

Почтовый адрес депозитора 115583, а/я 130, г. Москва

Факс, телефон, электронная почта депозитора 355-94-54; 355-90-62, ф.399-32-63, vniigaz@vniigaz.gazprom.ru, E. Listov@vniigaz.gazprom.ru

Авторы (фамилия, имя отчество полностью) Акопова Гретта Семеновна, Балакирев Илья Владимирович, Листов Евгений Леонидович

При международном патентном депонировании, депозитор дополнительно указывает точный адрес и имя депозитора на английском языке.

Генеральный директор

Р.О.Самсонов

Дата:



Раздел заполняется при получении справки о депонировании

Справка о депонировании получена.

Фамилия, инициалы и должность лица, получившего справку

Подпись, число.

1.2. Паспорт штамма микроорганизма *Dietzia maris*

Приложение 1
форма ВКПМ – ВР/1

ПАСПОРТ штамма микроорганизма

Номер ВКПМ _____
Дата депонирования в ВКПМ _____

1. Родовое и видовое название культуры *Dietzia maris*
2. Номер или наименование штамма 0710
3. Родословная штамма, номер штамма в другой коллекции (если он существует) --
4. Способ получения штамма (найден в естественных условиях, где, когда, кем; получен селекционным путем; получен как мутант и т.п.) получен автоселекционным путем в условиях длительной непрерывной ферментации в стерильных условиях штамма ВКПМ АС-1258 (вар. 16-а), ОАО «ГосНИИсинтезбелок», 2007 г. Москва
5. Где (наименование организации и ее адрес) идентифицирована культура (данные, на основании которых было сделано заключение о родовой/видовой принадлежности культуры должны прилагаться к паспорту) ФГУП ГосНИИГенетика –ВКПМ, Россия, Москва, 1-ый Дорожный проезд, 1
6. Культурально-морфологические особенности штамма колонии розоватого цвета, гладкие, выпуклые с ровным краем, диаметром 3 мм (на 3-и сутки культивирования на L-агаре) клетки коротко-овальной формы
7. Область применения штамма экология, очистка почв, водоемов, технологического оборудования от углеводородных загрязнений
8. Продукт, синтезируемый штаммом --
9. Активность (продуктивность) штамма, другие производственные показатели --
10. Способ определения активности штамма с указанием метода --
11. Способ, условия и состав сред для длительного хранения штамма L-агар, пересеив 2-3 раза в год
12. Способ, условия и состав сред для размножения штамма ферментация, парафин C₁₃-C₁₇ в качестве источника углерода, азот фосфор, калий, магний, микроэлементы, pH -7,0, t – 30°C, 72 часа, при 220 об/мин.
13. Оптимальные условия и состав среды для ферментации KNO₃ – 4,0 г/л, KH₂PO₄ - 0,4г/л, Na₂HPO₄·12 H₂O – 1,4 г/л, MgSO₄ - 0,8 г/л, FeSO₄·7H₂O - 0,045 г/л, ZnSO₄·7H₂O – 0,031 г/л, MnSO₄·7H₂O – 0,031 г/л, CuSO₄ – 0,004 г/л., pH -7,0, t – 30°C,
14. Генетические особенности штамма
 - 1) Мутации, делеции, инверсии --
 - 2) Устойчивость (чувствительность) к антибиотикам, фагам и т.д. --
 - 3) Плазмиды (подробное описание) --
 - 4) Профаги --
 - 5) Прочие генетические особенности --
15. Литературные ссылки _____
16. Является ли штамм: зоопатогенным нет (да, нет); фитопатогенным нет (да, нет); представляет ли опасность по каким либо другим причинам нет (да, нет): если «да», пояснить _____
17. Форма депонирования: хранение, гарантийное хранение, национальное патентное депонирование, международное патентное депонирование (нужное подчеркнуть)
 - а) для формы депонирования «хранение» _____

18 Депозитор (полное имя или наименование) Общество с ограниченной ответственностью "Научно-исследовательский институт природных газов и газовых технологий – Газпром ВНИИГАЗ" (ООО "Газпром ВНИИГАЗ")

Юридический адрес депозитора 142717, Московская область, Ленинский район, поселок Развилка

Почтовый адрес депозитора 115583, а/я 130, г.Москва

Факс, телефон, электронная почта депозитора 355-94-54; 355-90-62, ф.399-32-63, vniigaz@vniigaz.gazprom.ru, E_Listov@vniigaz.gazprom.ru

Авторы (фамилия, имя отчество полностью) Акопова Гретта Семеновна, Балакирев Илья

Владимирович, Листов Евгений Леонидович

При международном патентном депонировании, депозитор дополнительно указывает точный адрес и имя депозитора на английском языке.

Генеральный директор

Дата:



Р.О.Самсонов

Раздел заполняется при получении справки о депонировании

Справка о депонировании получена.

Фамилия, инициалы и должность лица, получившего справку

Подпись, число.

1.3. Технические условия ТУ 9291-153-31323949-2013 биосорбент

Открытое акционерное общество «Газпром»
**ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ «НАУЧНО-
 ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ И ГАЗОВЫХ
 ТЕХНОЛОГИЙ – ГАЗПРОМ ВНИИГАЗ»**
 (ООО «Газпром ВНИИГАЗ»)

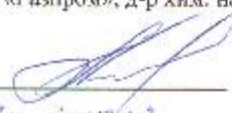
929190

Группа Л-25

СОГЛАСОВАНО**УТВЕРЖДАЮ**

Заместитель начальника Департамента по
 транспортировке, подземному хранению и
 использованию газа, начальник Управления
 энергосбережения и экологии
 ОАО «Газпром», д-р хим. наук

Генеральный директор
 ООО «Газпром ВНИИГАЗ»,
 канд. техн. наук


 «22» июня 2013 г.

А.Г. Ишков



П.Г. Цыбульский

«22» июня 2013 г.

БИОСОРБЕНТ**«БИОРОСОРБ»**

Технические условия

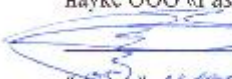
ТУ 9291-153-31323949-2013

(Разработаны впервые)

Дата введения в действие – 2013 -

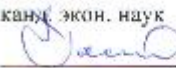
Срок действия не ограничен

Заместитель Генерального директора по
 науке ООО «Газпром ВНИИГАЗ»


 «02» июля 2013 г.

В.Н. Воронин

Директор центра экологической
 безопасности, энергоэффективности
 и охраны труда ООО «Газпром ВНИИГАЗ»,
 канд. экон. наук


 «03» июля 2013 г.

Н.Б. Пыстина

ПРИЛОЖЕНИЕ 2. СВЕДЕНИЯ О РЕАЛИЗАЦИИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1. Акт внедрения от ПАО «Газпром»



Публичное акционерное общество «Газпром»

(ПАО «Газпром»)

«20» декабря 2019 г.

№ _____

АКТ ВНЕДРЕНИЯ

результатов диссертационного исследования Лужкова Виктора Александровича

по технологиям ликвидации последствий чрезвычайных ситуаций при разливах углеводородов с использованием инновационных продуктов микробной инженерии, представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.26.02 – Безопасность в чрезвычайных ситуациях.

В ходе исследования были разработаны методические подходы и научно обоснованы технологические решения повышения эффективности очистки объектов окружающей среды от углеводородных загрязнений в рамках ликвидации последствий чрезвычайных ситуаций в виде аварийных разливов нефтепродуктов с применением новых инновационных продуктов микробной инженерии. Разработанные технологические решения на основе биопрепарата были апробированы в ходе полевых испытаний на техногенных участках промышленных объектов полуострова Ямал.

Результаты исследований представлены в отчетах по договору от 15.02.2013 № 3106-0850-12-1 «Разработка биосорбента для очистки объектов окружающей среды от углеводородных загрязнений».

Результат работы может быть использован при проведении работ по ликвидации последствий разливов нефтепродуктов и рекультивации нарушенных и загрязненных земель на техногенных участках объектов нефтегазового комплекса в условиях северных территорий.

Работа направлена на решение одной из важнейших хозяйственно-экологических проблем – ликвидации последствий чрезвычайных ситуаций при аварийных разливах нефтепродуктов в ходе работ по очистке объектов окружающей среды.

Заместитель начальника Департамента –
начальник Управления

А.Г. Ишков

2.2. Акт внедрения от ООО «Газпром ВНИИГАЗ»



Общество с ограниченной ответственностью
«Научно-исследовательский институт природных газов и газовых технологий – Газпром ВНИИГАЗ»
(ООО «Газпром ВНИИГАЗ»)

142717, Московская область, г.о. Ленинский, п. Раданск, пр.д Пресектральная № 5537, ад. 15, стр. 1
тел.: +7 (495) 657-42-05, факс: +7 (495) 657-96-05, e-mail: vniigaz@vniigaz.ru, http://vniigaz.ru
ОКПО 51232543, ОГРН 1025000651998, ИНН 5003005155, КПП 500301001

АКТ ВНЕДРЕНИЯ

результатов диссертационного исследования Лужкова Виктора Александровича

по технологии ликвидации последствий чрезвычайных ситуаций при разливах углеводородов с использованием инновационных продуктов микробной инженерии, представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности
05.26.02 – Безопасность в чрезвычайных ситуациях.

В ходе исследования разработаны научные основы технологии ликвидации последствий чрезвычайных ситуаций, обусловленных загрязнением углеводородами объектов окружающей среды, включающей биоремедиацию почв и вод.

Разработанные технологические решения на основе биосорбента внедрены при выполнении НИР по договору от 15.02.2013 № 3106-0850-12-1 «Разработка биосорбента для очистки объектов окружающей среды от углеводородных загрязнений» и апробированы в ходе полевых испытаний на техногенных участках промышленных объектов полуострова Ямал.

Результаты работы использованы Департаментом ЦАО «Газпром» (О.Е. Аксютин) при планировании работ по ликвидации последствий чрезвычайных ситуаций, обусловленных разливами нефтепродуктов, и рекультивации нарушенных и загрязненных земель.

Заместитель
Генерального директора
по перспективному развитию



Л.В. Элер

2.3. Гигиеническое заключение ФГБУ «НИИ МТ» РАМН



Российская академия медицинских наук
Федеральное государственное бюджетное учреждение
«Научно-исследовательский институт медицины труда»
Российской академии медицинских наук
(ФГБУ «НИИ МТ» РАМН)

Россия, 105275, Москва, Проспект Буденного, 31, тел. +7 (495) 365-02-09, 365-46-03; факс: +7 (495) 366-05-83
Телеграфный адрес: 105275 Москва "Профгигиена" тел. клиники +7 (495) 365-00-10, факс +7 (495) 918-28-96
e-mail: niimt@niimt.ru http://niimt.рф http://www.niimt.ru

«13» 08 2013 № 03-02/06-152
На № 11-П 4321313107 от 11.06.2013 г

ООО «Газпром ВНИИГАЗ»

ГИГИЕНИЧЕСКОЕ ЗАКЛЮЧЕНИЕ

№ 11-П 4321313107 от 11.06.2013 г.

БИОСОРБЕНТ «БИОРОСОРБ»

ФГБУ «НИИ МТ» РАМН (аккредитованным МЗ РФ № ГСЭН.RU.ЦОА.148, Госреестр № РОСС.RU.0001..21AB42 от 12 июля 2012 г) провел экспертизу пакета технической документации и результатов собственных исследований препарата Биосорбента «БИОРОСОРБ», предлагаемого для очистки почв и воды от углеводородных загрязнений с целью определения возможности его применения.

Производитель: Общество с ограниченной ответственностью «Научно-исследовательский институт природных газов и газовых технологий – Газпром ВНИИГАЗ» (ООО «Газпром ВНИИГАЗ», адрес: РФ, 142717, Московская обл., Ленинский р-н, пос. Развилка (почт. Адрес: 115583, а/я 130, г. Москва)

1. На экспертизу представлены следующие материалы:

- Заявка;
- ТУ 9291-153-31323949-2013;
- Паспорт штамма микроорганизма «Dietzia maris» 0710;
- Паспорт штамма микроорганизма «Candida maltosa» 1705;
- Справка ВКПМ, ФГУП ГосНИИГенетика на культуру Dietzia maris 1710 принятой на патентное депонирование 15 сентября 2009 г;
- Справка ВКПМ, ФГУП ГосНИИГенетика на культуру Candida maltosa 1705; принятой на патентное депонирование 17 марта 2009 г;
- Протоколы испытаний почв №№ 156, 156/1 от 18 апреля 2011 г;
- Инструкция проведения испытаний Биосорбента «БИОРОСОРБ».

2. При проведении экспертизы использованы: ГОСТ 17.4.3.01-83, ГОСТ 17.4.4.02-84, ГОСТ 2.6204-84, МУК 4.1.1956-05 «Определение концентрации нефти в почве», МУ 2.1.7.730-99, ГН 2.1.7.2041-06, МУ 2.1.674-97, СанПиН 2.1.5.980-00, СП 2.1.5.1059-01, СанПиН 2.1.7.1287-03.

Федеральное государственное бюджетное учреждение
«Научно-исследовательский институт
медицины труда»
Российской академии медицинских наук
(ФГБУ «НИИ МТ» РАМН)
105275, г. Москва, пр-кт Буденного, дом 31

3. Характеристика продукции.

3.1. Анализ представленной документации свидетельствует о том, что предложенные препараты, получаемые биотехническим способом при иммобилизации культур микроорганизмов на гидрофобизированном торфе по ТУ 9291-153-31323949-2013, предназначены для очистки почв и экстренного удаления углеводородного пятна на ограниченной водной поверхности с последующим удалением препарата с сорбированными углеводородами.

Разработчиком предложены 2 штамма микроорганизмов («*Dietzia maris* № Ас-1824» и «*Candida maltosa* № Y-3446») с поставленной задачей по определению эффективности их применения в отношении нефтепродуктов и дизельного топлива.

Согласно представленных паспортов безопасности используемые штаммы «*Candida maltosa*» и «*Dietzia maris*» не патогенны, генетически не модифицированы. На штаммы представлены справки Всероссийской Коллекции Промышленных микроорганизмов ФГУП «ГосНИИГенетика», принявшего штаммы на патентное депонирование с областью применения очистка почв, воды, технологического оборудования от углеводородных загрязнений 17.03. 2009 и 15.09.2009 г.

Продукты представляют сыпучие вещества темно-серого/черного цвета с запахом дрожжей. Содержание влаги не более 10%, плавучесть до 5 суток, средняя сорбционная ёмкость 3,5 кг/кг, удельная влагоёмкость без загрязнителя 3,1 кг/кг, массовый % микробных клеток не менее 10, рН водной вытяжки не более 6,5 ед, насыпная плотность не более 300 кг/м³.

При изготовлении препаратов используется: верховой торф средней степени разложения, н-парафины нефти и минеральные соли, сульфат аммония по ГОСТ 9097, хлористый калий (ГОСТ 4568), сернокислый цинк (ГОСТ 8723), сульфат меди (ГОСТ 4165), сульфат магния (ГОСТ 4523), фосфат аммония (ГОСТ 3771), хлористый натрий (ГОСТ 4333), фосфорная кислота (ГОСТ 6552), сернокислое железо (ГОСТ 6981), сернокислый марганец (ГОСТ 435), азотнокислый калий (ГОСТ 4217), фосфорнокислый калий (ГОСТ 2493), фосфорнокислый натрий (ГОСТ 4172), гидроксид калия (ГОСТ 9285).

Согласно ТУ безопасность труда лиц, имеющих контакт с продуктом обеспечивается в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.008 и ГОСТ 12.3.002. Средство защиты работников должно отвечать ГОСТ 12.4.011.

3.2. Задачи гигиенической экспертизы:

Оценка безопасности и безвредности для объектов окружающей среды (почвы и воды) предложенных продуктов обеспечивающих очистку от углеводородов загрязнений посредством:

1. Определения сравнительной сорбционной эффективности представленных продуктов для локализации и удаления сорбированного углеводородного загрязнения (нефть, дизельное топливо).



2. Оценки эффективности очистки почвы, загрязненной нефтепродуктами и дизельным топливом с помощью сорбентов с разными культурами «Candida maltosa» и «Dietzia maris» согласно регламента очистки предложенного разработчиками.

3. Определения соответствия качества водных вытяжек сорбентов Единым санитарно-эпидемиологическими и гигиеническими требованиями ТС (гл. 2, п. 3);

4. Оценки уровня водно-миграционного показателя (МУ 2.1.674-97);

5. Определения кратности превышения концентраций металлов, присутствующих в сорбентах к ПДКв (водные вытяжки) и к ПДК в почвах.

3.3. Проведение испытаний.

Испытания выполнялись с материалом, представленным заказчиком - иммобилизованные микроорганизмами: 2 сорбента (Candida maltosa и Dietzia maris); почва, темные нефтепродукты-нефть, светлые нефтепродукты-дизельное топливо.

Одновременно разработчики представили инструкцию по проведению испытаний, согласно которой концентрация углеводов водных поверхностей и почв обеспечивалась из соотношения 20 г/кг.

3.3.1. Оценка сорбционной эффективности продукта с разными культурами в отношении воды, загрязненной нефтепродуктами и дизельным топливом.

Испытания выполнялись согласно регламента, предложенного разработчиком на шести водно-почвенных моделях /таблица 1/.

В каждую модель наливалось по 100 мл дехлорированной водопроводной воды.

В модели - № 1, № 2 и № 5 добавлялась тонкой струйкой в центр темные нефтепродукты, в модели № 3, № 4, и № 6 - светлые нефтепродукты.

В 1-ю модель и 3-тью добавлялся по 2 г сорбента «Candida maltosa», в 2-ю и 4-ю модель по 2 г сорбента «Dietzia maris».

5-ая и 6-ая модели являлись контрольными, в которых отсутствовали биосорбенты.

Через 3 часа контакта загрязненных моделей с сорбентом и удаления его с сорбированными углеводородами, с водной поверхности определяли углеводороды растворенные в воде. В контрольных моделях также удаляли пленку и определяли растворенные в воде углеводороды.

При выполнении испытаний учитывалось, что нефтепродукты в воде водоёмов могут находиться в различных миграционных формах: растворенной, эмульгированной, сорбированной на взвешенных веществах и донных отложениях.

В момент поступления загрязнения /начало эксперимента/ масса нефтепродукта была сосредоточена в пленке /по расчёту 20000 мг/л/. В процессе

Федеральное государственное бюджетное учреждение
научно-исследовательский институт
медицины труда
Российской академии медицинских наук
(ФГБУ "НИИ МТ" РАМН)
105275, г. Москва, пр-кт Бутенного, дом 31

эксперимента, в опытных моделях на протяжении 3 часов контакта пленок с сорбентами происходило как сорбирование пленки, так и частичный переход углеводов (в основном низкомолекулярных ароматических углеводов обладающих более высокой растворимостью) в воду. В контрольных моделях, где сорбенты отсутствовали, процесс перераспределения из пленки в воду должен быть более выражен.

Наряду с количественным определением углеводов растворенных в воде визуально определялась пленочная нефть по 5 балльной шкале (Методы исследования качества воды водоёмов. М. Медицина». 1990. Ю.В.Новиков и др. п. 4.23)

Углеводы, растворенные в воде после трехчасового контакта с сорбентами и удаления их с поверхности моделей № 1-4

(Испытания проведены 08.07.2013 г согласно с инструкцией, представленной ООО «Газпром ВНИИГАЗ»)

ФГБУ «НИИ МТ» РАМН аккредитованным МЗ РФ № ГСЭН.RU.ЦОА.148, Госреестр № РОСС. RU .0001..21AB42 от 12.07.2012 г

Таблица 1

Показатели, ед. измерения	Номера моделей						НТД на метод
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	
	С о р б е н т ы				Контроль ^{ж/}		
	Candida maltosa	Dietzia maris	Candida maltosa	Dietzia maris			
	Смеси						
	Вода+Нефть		Вода+диз.топлив		Вода+Нефть	Вода+диз. Топливо	
Углеводороды в воде после снятия сорбен та через 3 часа контакта с ним (в мг/л)	12.3	15.7	355.0	305.1	600	1200	ПНДФ 14.1:2:4.128- 98
Наличие пят на до начала эксперимента, (балл)	5	5	5	5	5	5	Визуально
Через 3 часа после начала эксперимента, пятна углево дородов и сня тия загрязн. Сорбента.балл	1-2	1-2	2-3	2-3	5	5	Визуально

ж/Через 3 часа после начала эксперимента пленочное загрязнение осторожно было удалено.

Результаты эксперимента показали, что применение сорбента с микроорганизмами в первые 3 часа после его начала и дальнейшего удаления сорбированных углеводов приводит к значительному снижению концентрации растворенных углеводов в воде относительно концентраций обнаруженных в моделях, где сорбенты не применялись/контрольные модели/.

Федеральное государственное учреждение
"Научно-исследовательский институт
медицины труда"
Российской академии медицинских наук
(ФГБУ "НИИ МТ" РАМН)
105275, г. Москва, пр-кт Буденного, дом 31

Так, в контрольных моделях за счёт естественного перераспределения углеводов из пленочной нефти и дизельных пятен в воде обнаружено 600-1200 мг/л углеводов, в моделях с нефтью и биосорбентами 12,3-15,7 мг/л, в моделях с дизельным топливом и биосорбентах 355-305,1 мг/л.

Максимальная эффективность, при использовании сорбентов относительно контроля, наблюдалась в моделях с нефтью – 97,95- 97,4%.

Аналогичная тенденция наблюдается и по критерию уменьшения остаточного пятна нефти и дизельного топлива, по балльной шкале. В моделях с нефтью визуально пятна не превышали 1-2 балла, с дизельным топливом 2-3 балла.

Практически на уровне 5 баллов остались пятна в контрольных моделях до момента удаления пленок. Однако при четко наблюдаемой технической эффективности применения биосорбентов для локализации углеводородного загрязнения водных моделей гигиенического эффекта, т.е. достижения ПДК (0,1-0,3 мг/л), достичь не удалось и требуются дальнейшие решения по доочистки воды до требований СанПиН 2.1.5.980-00.

3.3.2. Оценка эффективности очистки почв.

Оценка эффективности применения препаратов для ликвидации углеводородного загрязнения почв выполнена с двумя видами культур-биосорбент с культурой «Candida maltosa» и биосорбент с культурой «Dietzia maris». Смешанная почва была представлена разработчиком и не содержала крупных включений.

В шесть ёмкостей (моделей) помещали по 100 г почвы, равномерно по всему объёму почвы. В каждую модель вносили нефтепродукты, в модели № 1, № 2 и № 5 - темную нефть, в модель № 3, № 4, № 6 - светлую нефть (дизельное топливо) из расчёта 2 г/100 г почвы и тщательно перемешивали.

В 1-ю и 3-ю модель вносили по 2 г биосорбента с «Candida maltosa»; 2-ую и 4-ую модель вносили по 2 г биосорбента с «Dietzia maris».

Модели 5-я и 6-ая были контрольными и не содержали биосорбентов. Каждые 5 суток почву в моделях тщательно перемешивали и увлажняли до 60-70% влагоёмкости.

Испытания проводились с 08.07.2013 по 31.07.2013 г.

**Результаты испытаний биосорбентов на почвенных моделях,
загрязненных углеводородами.**

Испытания проведены с 08.07 по 31.07.2013г.

ФГБУ «НИИ МТ» РАМН аккредитованным МЗ РФ № ГСЭН.RU.ЦОА.148, Госреестр № РОСС. RU.0001.21AB42
от 12.07.2012 г

Таблица 2

Показатели, Ед. измерен.	Дата	Номера моделей						НТД на метод
		№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	
		С о р б е н т ы				Контроль		
		Candida maltosa	Dietzia maris	Candida maltosa	Dietzia maris	Сумма углеводородов/до начала и через 3 часа после начала Эксперимента		
		Нефть		Диз. Топливо		Нефть	Диз. топли-во	
Углеводо-роды, мг/кг	08.07.2013	19960	21000	19800	22100	20900	23700	ПНДФ 16.1:2.2198.2 003
	15.07.2013	14200	16100	15000	17800	21090	22900	
	31.07.2013	10090	14890	13500	14600	19800	22400	
% снижения		39	29.9	32.9	33.9	5.2	5.4	МУ 2.1.7.730- 99
ОМЧ ₂₂ ⁰ С, кл/гр.	08.07.2013	2.410 ⁵	2.510 ⁵	3.010 ⁵	2.810 ⁵	1.410 ⁴	1.610 ⁴	
	31.07.2013	3.210 ⁶	3.410 ⁵	3.610 ⁶	2.810 ⁶	1.710 ⁵	1.610 ⁵	
ОМЧ ₃₇ ⁰ С, кл/гр	08.07.2013.	2.410 ⁴	2.510 ⁵	3.210 ⁵	2.610 ⁵	2.310 ⁴	2.310 ⁴	
	31.07.2013	2.810 ⁵	3.210 ⁴	3.410 ⁵	3.410 ⁴	2.610 ⁴	2.810 ⁵	
Соотношение ОМЧ _{220С} / ОМЧ _{370С}	08.07.2013	10						
	31.07.2013	11	1	0.91	1.080	0.60.6	0.655	

1.Сб. Методы определения загрязняющих в-в в окр.среде М.1990 СЭВ

1.1 Определение нитратов в почве ст.20-22

1.2 Определение ионов аммония в почве ст.32-34

Результаты испытаний (таблица 2) свидетельствуют о снижении углеводородов во всех опытных моделях на протяжении всего времени проведения исследований (24-х суток). Уровень снижения практически колебался в пределах 29.9-39%. В контрольных моделях также выявлено снижение углеводородов. Однако процент снижения не превышал 5,4%.

По критерию соотношения ОМЧ₂₂⁰С /ОМЧ₃₇⁰С к 24 дню снижения интенсивности самоочищения в опытных моделях по сравнению с контрольными не отмечено, а в моделях 2, 3 и 4-ой наблюдалась даже активизация процесса.

3.3.3. Оценка биосорбентов на соответствие их водных вытяжек с Едиными санитарно-эпидемиологическими и гигиеническими требованиями ТС (гл. 2, р. 3) проведена в связи с тем, что при применении продуктов не исключена возможность их попадания в водный объект, используемый в качестве источника водоснабжения.

При выполнении данного этапа исследований использована информация по характеристике торфа, микроорганизмов и питательных сред, на которых они выращивались.

Согласно протокола испытаний НИИСХ ЦРНЗ (Аттестат аккредитации № РОСС RU.0001.510723) в торфе содержалось на абс. сухое в-о 12,3 мг/кг нитратного азота и 1547 мг/кг аммиачного азота, 1061,9 мг/кг фосфора, свинца 3,5 мг/кг кадмия 0,1 мг/кг, 0,01 мг/кг мышьяка и ртути менее 0,01 мг/кг. Кроме того, цезия-137 и стронция ниже предела обнаружения

Федеральное государственное бюджетное учреждение
"Научно-исследовательский институт
медицины труда"
Российской академии медицинских наук
(ФГБУ "НИИ МТ" РАМН)
105275, г. Москва, пр-кт Буденного, дом 31

(соответственно менее 3 Бк/кг и менее 11 Бк/кг) и эффективная удельная активность природных радионуклеидов менее 10 Бк/кг.

В торфе не обнаружены: яйца и личинки гельминтов, жизнеспособные яйца и личинки куколок мух, цисты кишечных патогенных простейших, патогенные бактерии, БГКП и энтерококки.

Таким образом, используемый сорбент соответствовал по радиометрическим и микробиологическим показателям действующим нормативам.

Собственные испытания выполнены с 10-ти суточными вытяжками сорбентов при соотношении 1:1 продукта в дистиллированной воде. Результаты измерений представлены в таблице 3.

Качество водных вытяжек сорбентов, использованных для локализации углеводородного загрязнения

(Испытания выполнены 8.07.-17.07 2013. Измерения выполнены в соответствии ГОСТ 51232-98)

ФГБУ «НИИ МТ» РАМН аккредитованным МЗ РФ № ГСЭН.RU.ЦОА.148, Госреестр № РОСС. RU .0001..21AB42 от 12.07.2012 -----Таблица 3-----

Показатели, Ед.из-ия	Сорбент с Candida maltosa	Сорбент с Dietzia maris	НТД на метод	Единые сан.эпид. и гиги.треб.ТС(гл. 2, п. 3, прил.3.2.)
рН	5.9	6.0	ПНДФ14:2:3:4.121-97	6-9
Ртуть, мг/л	0.00002	0.00002	ГОСТ Р 51309-99	0.0005
Свинец, мг/л	0.0008	0.001	ГОСТ Р 51309-99	0.03
Мышьяк, мг/л	0.0003	0.0003	ГОСТ Р 51309-99	0.05
Никель, мг/л	0.06	0.04	ГОСТ Р 51309-99	0.1
Кадмий, мг/л	0.0003	0.0003	ГОСТ Р 51309-99	0.001
Кремний, мг/л	0.6	0.6	ГОСТ Р 51309-99	10.0
Фтор, мг/л	0.11	0.11	ГОСТ Р 51309-99	1.0
Алюминий, мг/л	<0.01	<0.01	ГОСТ Р 51309-99	0.5
Железо, мг/л	0.04	0.04	ГОСТ Р 51309-99	0.3
Хром, мг/л	<0.001	<0.001	ГОСТ Р 51309-99	0.05

Проведенные испытания свидетельствуют о практической идентичности сорбентов в части их загрязненности, регистрируемой по качеству водных вытяжек. Уровни компонентов, присутствующих в водных вытяжках, были ниже 0,1-0,01 их ПДК в воде кроме железа и никеля (соответственно 0,6-0,4ПДК).

3.3.4. Ориентировочный водно-миграционный показатель, используемый для оценки промтоходов /МУ 2.1.6.74-97), к которым могут быть причислены сорбенты, вычислялся как частное от деления обнаруженной концентрации вещества в водной вытяжке к ПДК в воде.

Выполненные расчёты /таблица 4/ показали, что суммарные ориентировочные водно-миграционные показатели предложенных сорбентов близки к 1 и не является опасными для водной среды.

Расчеты ориентировочных водно-миграционных показателей сорбентов.
ФГБУ «НИИ МТ» РАМН аккредитованным МЗ РФ № ГСЭН.RU.ЦОА.148, Госреестр № РОСС. RU .0001..21AB42
от 12.07.2012

Таблица 4

Показатели, Ед. измерения	Сорбент с		ПДК в, мг/л	ОВМП Св/ПДКв
	Candida maltosa	Dietzia maris		
Ртуть, мг/л	0.00002	0.00002	0.0005	0.04
Свинец. Мг/л	0.0008	0.001	0.03	0.02-0.03
Мышьяк, мг/л	0.0003	0.0003	0.05	0.006
Никель, мг/л	0.03	0.04	0.1	0.3-0.4
Кадмий, мг/л	0.0003	0.0003	0.001	0.3
Алюминий, мг/л	<0.01	<0.01	0.5	< 0.02
Хром, мг/л	<0.001	<0.001	0.05	<0.02
Железо, мг/л	0.04	0.04	0.3	0.1
Фтор. мг/л	<0.1	<0.1	1.0	<0.1
Кремний. мг/л	0.6	0.6	10	0.06
ОВМПв, мг/л	0.89	0.99		

3.3.5. Расчёты кратности превышения обнаруженных в сорбенте веществ к ПДКпочвы выполнены в соответствии с МУ 2.1.674-97. Данный показатель также рассматривался как критерий безвредности сорбентов.

Результаты испытаний (таблица 5) показали, что обнаруженные в сорбенте компоненты находились ниже их ПДК в почве, практически для всех менее 0,1 их ПДК (кроме никеля 0,3-0,35 ПДК_{почв} и кадмия-0,1 ПДК_{почв}).

Кратности превышения обнаруженных уровней веществ в сорбентах
относительно ПДК для почв

ФГБУ «НИИ МТ» РАМН аккредитованным МЗ РФ № ГСЭН.RU.ЦОА.148, Госреестр № РОСС. RU .0001..21AB42
от 12.07.2012

Таблица .5.

Показатели Ед. измерения	Сорбент		НТД На метод	ПДКпочв. СанПиН 2.1.7.241-04	С пчвы /ПДКп
	Candida maltosa	Dietzia maris			
рН, ед.	6.2	6.2	ГОСТ 26483-85	4.5-6	
Азот нитратов, мг/кг	7	11	ГОСТ 26951-86	130	0.055-0.084
Фтор, мг/кг	0.1	0.1	МУ-92 по определению тяж. металлов в почве, с/х.про-ии и раст.	2.8	0.039
Хром, мг/кг	0.003	0.003		0.05	0.06
Ртуть, мг/кг	0.005	0.005		2.1	0.0027
Кадмий, мг/кг	0.05	0.05		0.5	0.1
Мышьяк, мг/кг	0.015	0.013		2	0.0065-0.0075
Свинец, мг/кг	0.25	0.30	МУ-92 по определению тяж. металлов в почве, с/х.про-ии и раст.	32	0.0079-0.009
Никель, мг/кг	1.25	1.43		4.0	0.3--0.35

Федеральное государственное бюджетное учреждение
"Научно-исследовательский институт
медицины труда"
Российской академии медицинских наук
(ФГБУ "НИИ МТ" РАМН)
105275, г. Москва, пр-кт Буденного, дом 31

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

СОРБЕНТЫ «БИОРОСОРБ», изготовленные в соответствии с ТУ 9291-153-31323949-2013 Обществом с ограниченной ответственностью «Научно-исследовательский институт природных газов и газовых технологий – Газпром ВНИИГАЗ» (ООО «Газпром ВНИИГАЗ», адрес: РФ, 142717, Московская обл., Ленинский р-н, пос. Развилка (почт. Адрес: 115583, а/я 130, г. Москва), рекомендуются к применению в качестве биосорбента для локализации и очистки почв и воды от углеводородных загрязнений.

Основанием для рекомендации является:

- а/ соответствие качества сорбентов гигиеническим требованиям к почвам /по критерию ПДК по отдельным компонентам) ;
- б/ обеспечение качества водных вытяжек сорбентов Единым санитарно-эпидемиологическим и гигиеническим требованиям ТС (гл.2.,р.3.,прил.3.2);
- в/ отсутствие отрицательного влияния сорбентов на грунтовые воды и поверхностно-ливневой сток по критерию ориентировочного водно-миграционного показателя;
- г/ снижение углеводородного загрязнения в почвах при соблюдении требований инструкции по проведению опытных испытаний на моделях;
- д/ отсутствие тормозящего влияния при применении биосорбентов на интенсивность самоочищения почвы по критерию соотношения $ОМЧ_{22}^{\circ}C / ОМЧ_{37}^{\circ}C$;
- е/ соответствие сорбентов по радиометрическим и микробиологическим показателям действующим нормативам (НРБ-99/2009/, СанПиН 2.1.7.1287-03)
- и/использование в биосорбентах штаммов, не являющихся патогенными и генетически модифицированными .

Директор института

И.В.Бухтияров

Эксперт: д.м.н., проф. С.И.Плитман



Федеральное государственное бюджетное учреждение
"Научно-исследовательский институт
медицины труда"
Российской академии медицинских наук
(ФГБУ "НИИ МТ" РАМН)
1195275, г. Москва, пр-кт Бульварный, дом 31

2.4. Акт о праве на соавторство



Общество с ограниченной ответственностью
«Научно-исследовательский институт природных газов и газовых технологий – Газпром ВНИИГАЗ»
(ООО «Газпром ВНИИГАЗ»)

142717, Московская область, г.о. Ленинский, п. Развилка, по-д Промышленный № 5537, кв. 15, стр. 1
тел.: +7 (495) 657-42-05, факс: +7 (495) 657-95-02, e-mail: vniigaz@vniigaz.ru, vniigaz@vniigaz.ru, vniigaz@vniigaz.ru
ОГРН 31323949, ОГРН 1025030651598, ИНН 5003028155, КПП 503021001

Акт о праве на соавторство

Настоящим Актом подтверждается использование результатов научных исследований Лужкова Виктора Александровича при выполнении работ по договору с ОАО «Газпром» от 15.02.2013 № 3106-0850-12-1 «Разработка биосорбента для очистки объектов окружающей среды от углеводородных загрязнений».

Результаты научных исследований Лужкова В.А. в области разработки биосорбента на основе торфа с иммобилизованными углеводородокисляющими микроорганизмами были использованы при разработке Технологической инструкции получения биосорбента для биологической очистки и реабилитации сред, загрязненных углеводородами, Технических условий на биосорбент (ТУ 9291-153-31323949-2013) и Требований к применению биосорбента для очистки объектов окружающей среды от углеводородных загрязнений (Р Газпром 12-3-021-2015).

Настоящим Актом подтверждается возможность Лужкова В.А. ссылаться на приведенные документы в диссертационной работе на правах соавторства.

Авторы:

Начальник
Корпоративного научно-технического
центра экологической безопасности
и энергоэффективности

Начальник лаборатории
биотехнологических исследований

С заключением авторов согласен

Заместитель начальника Департамента –
начальник Управления ПАО «Газпром»

Заместитель
Генерального директора
по перспективному развитию

И.Б. Пыстина

И.С. Хохлачев

А.С. Пикишова

Е.Д. Лиетов

А.Г. Ишков

Л.В. Эдер



**2.5. Р Газпром 12-3-021-2015 Требования к применению биосорбента
для очистки объектов окружающей среды от углеводородных
загрязнений**



Документы нормативные в области охраны окружающей среды

**ТРЕБОВАНИЯ К ПРИМЕНЕНИЮ БИОСОРБЕНТА
ДЛЯ ОЧИСТКИ ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ
ОТ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ**

Р Газпром 12-3-021-2015

ИЗДАНИЕ ОФИЦИАЛЬНОЕ

Рекомендации организации

Санкт-Петербург 2020