

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

Институт химии и энергетики

(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»

(наименование)

18.03.02 Энерго – и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии  
и биотехнологии

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Рациональное природопользование, рециклинг и утилизация отходов

(направленность (профиль) / специализация)

## **ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА** **(БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)**

на тему Разработка технологии обезвреживания нефтешламов с использованием биопрепаратов

Студент

С.И. Бариева

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

к.п.н., доцент, М.В. Кравцова

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

Тольятти 2021г

## Аннотация

Выпускную квалификационную работу выполнил студент: Бариева С.И.

Тема выпускной квалификационной работы: «Разработка технологии обезвреживания нефтешламов с использованием биопрепаратов».

Целью работы является повышение эффективности использования биологического способа обезвреживания отходов нефтешламов и получения вторичного продукта из них.

Выпускная квалификационная работа изложена на 79 листах, включает 25 таблиц, 36 рисунков, список из 19 используемых источников. Выпускная квалификационная работа состоит из введения, двух разделов, заключения, списка используемых источников и приложения.

В первом разделе проведены анализ проблемы образования отходов нефтешламов и технологий их переработки, в том числе используемых в АО«Самаранефтегаз». Рассмотрены теоретические возможные процессы протекающие в процессе деструкции отходов нефтешлама биологическим методом.

Во втором разделе приведены анализ количественного состава отходов нефтешлама и описание процесса их обезвреживания биологическим методом. Рассчитаны математические модели, подтверждающие эффективность использования предложенного способа обезвреживания нефтешлама.

В заключении приведены основные выводы о проделанной работе.

В Приложении А описывается технологический действующий регламент, применяемый на технологические площадки ОА«Самаранефтегаз».

## **Abstract**

The title of the graduation work is «The development of technology for neutralizing oil sludge using biological products».

This work is devoted to improving the existing system for neutralizing oil sludge waste by using the most common method - biological destruction.

The graduation work consists of an explanatory note on 79 pages, an introduction including 25 tables, 36 figures, a list of 19 references including 6 foreign sources and 1 appendix.

We start with the statement of the problem of the formation of oil sludge waste and the processing technologies, including those used in JSC «Samaraneftegaz». Then we logically pass over to its possible solutions. A literature review and a search for potential solutions for the disposal of oil sludge wastes are carried out.

A special part of the project provides an analysis of the quantitative composition of oil sludge waste and a description of the process of its disposal by biological method. Methods for neutralizing oil sludge waste are studied, methods and technologies are presented in the Information Technology Handbook on the Best Available Technologies. Mathematical models are calculated, showing more effective methods for neutralizing oil sludge. Energy efficient methods of oil sludge waste disposal are chosen.

The efficiency of the decisions made is given ground. The technology used corresponds to safety regulations.

Appendix A describes the current technological regulations applied at the technological site of JSC «Samaraneftegaz».

## Содержание

Введение.....	5
1 Анализ образования отходов нефтешламов как антропогенного источника воздействия на окружающую среду.....	7
1.1 Анализ и проблемы образования отходов нефтешламов .....	7
1.2 Токсичность нефтешлама и влияние на окружающую среду .....	10
1.3 Классификация нефтешламов.....	12
1.4 Анализ способов утилизации и переработки нефтешлама.....	14
1.5 Нормативная база в области обращения с нефтяным шламом .....	17
1.6 Существующая технология по обезвреживанию нефтяного шлама препаратом «Гумиком» .....	21
1.7 Обоснования выбора предлагаемой технологии .....	23
1.8 Анализ существующих технологий переработки нефтешлама.....	25
1.9 Микробиологическое окисление углеводородов нефти и нефтепродуктов .....	27
2 Разработка эффективного метода обезвреживания отходов нефтешламов на месте их размещения и получения вторичного продукта.....	35
2.1 Экспериментальные исследования нефтешлама .....	35
2.2 Материальный баланс технологии обезвреживания отходов нефтешлама препаратом «Гумиком» .....	49
2.3 Анализ преимуществ предлагаемой технологии .....	52
2.4 Анализ распределения температур в нефтесодержащих буртах .....	54
2.5 Моделирование биологического процесса разложения отходов нефтешлама.....	57
2.6 Проведение экспериментов выбранных технологий по обезвреживанию отходов нефтешламов.....	70
Заключение .....	75
Список используемой литературы и используемых источников.....	77
Приложение А Комплекс работ по обезвреживанию нефтешлама, размещенного на территории объекта АО «Самаранефтегаз».....	80

## Введение

Нефтешламы образуются в процессе добычи, переработки и транспортировки нефти, складываются в амбарах, нефтяных (иловых) накопителях, резервуарах; для продуктов нефтепереработки, опреснителей и в других местах во время добычи и переработки нефти. Шламы, содержащие менее 40% извлекаемой нефти, считаются шламами с низким содержанием нефти. Перед утилизацией эти шламы необходимо обработать и обезвредить.

Нефтешлам на сегодняшний момент является ценным ресурсом, востребованным в технологии переработки данного отхода для уменьшения его объемов и вовлечения во вторичную переработку.

Ликвидация накопившегося за много лет существования нефтешлама один из важнейших вопросов охраны окружающей среды. Только у Самарского отделения ПАО «Роснефть» АО «Самаранефтегаз» в активах более 1,2 млрд. тонн данных излишков производства, скапливающихся с начала добычи нефти и до 2012 года включительно. Несмотря на тот факт, что в нем хранятся ценные продукты нефти, вопрос их разделения, обезвреживания и утилизации до сих пор не решен.

Вопрос ликвидации амбаров, заполненных отходами производства необходимо решать, как можно быстрее. Причиной для ускорения принятия мер по утилизации нефтешлама стали, в том числе, постоянно ужесточающиеся требования в части охраны окружающей среды.

Таким образом, тема работы обусловлена следующими факторами:

- Существующие методы восстановления нефтезагрязненных почвогрунтов, а также переработки нефтешламов, такие как механические и физико-химические, не всегда эффективны, ввиду отсутствия универсальности их применения.
- Длительный срок переработки и значительный расход ресурсов (водных) в процессе их ремедиации.

- Необходимость сокращения затрат на переработку нефтешлама и создания экономически обоснованных способов обезвреживания отходов.

Проблема исследования: необходимость снижения объемов накопленного нефтешлама и отсутствия экономически и экологически обусловленных технологий их переработки и обезвреживания при условии получения вторичных продуктов.

Цель работы: повышение эффективности использования биологического способа обезвреживания отходов нефтешламов и получения вторичного продукта из них.

Объект исследования: технология биологического обезвреживания отходов нефтешламов.

Предмет исследования: отходы нефтешламов, размещенные в шламовых/иловых амбарах АО «Самаранефтегаз» Гуковского месторождения.

Задачи работы:

- Проанализировать проблемы накопления и переработки отходов нефтешламов в шламовых амбарах.

- Предложить эффективный метод обезвреживания отходов нефтешламов на месте их размещения и получения вторичного продукта.

- Провести математическое моделирование биологического процесса разложения отходов нефтешлама с целью изучения эффективности метода.

- Провести биологическое обезвреживание отходов нефтешламов выбранных технологий.

# **1 Анализ образования отходов нефтешламов как антропогенного источника воздействия на окружающую среду**

## **1.1 Анализ и проблемы образования отходов нефтешламов**

Нефтедобыча и нефтепереработка - важнейшие отрасли отечественной промышленности, деятельность которых сопровождается образованием ряда нефтесодержащих отходов.

«Ежегодно в России образуется более от 4 до 7 млн. тонн нефтешламов, из них более 2,5 млн. тонн нефтешламов и нефтезагрязненных грунтов – в нефтедобывающих компаниях; 1,2 млн. тонн – на нефтеперерабатывающих предприятиях; 1,4 млн. тонн – нефтяных терминалах, при транспортировании нефтепродуктов. На одну тонну перерабатываемой нефти приходится 7 кг нефтешламов, что приводит к большому скоплению последних в земляных амбарах нефтеперерабатывающих предприятий» [1].

На добывающий сектор приходится преобладающая доля в этом объеме - минимум 50%; на нефтепереработку – от 20% до 30%.

Так, накопленная добыча нефти АО «Самаранефтегаз» (ПО«Куйбышевнефть») с 1936 по 2016 гг. составляет более 1,2 млрд. тонн. В настоящее время предприятие обладает главными производственными мощностями по добыче нефти и газа во всей Самарской области. Объем добычи нефти в 2014 году составил 11,2 млн. тонн, в 2015 году – 11,8 млн. тонн, в 2016 году -12,2 млн. тонн, в 2018 году – 12,6 млн. тонн.

Анализ накопления отходов нефтешламов: в России – 100 млн. тонн, в Азербайджане – 25 млн.тонн, в Казахстане – 40 млн.тонн, в Украине – около 5 млн. тонн. По результатам исследований на нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ) России и СНГ ежегодно образуется 400-500 тыс. тонн нефтешлама, и суммарный объем образованных нефтешламов составляет 7,6 млн. тонн. При переработке на НПЗ тысячи тонн нефти образуется от 1-ой до 5-ти тонн нефтешлама [2].

Добыча, транспортировка, переработка, хранение нефти образуют большое количество нефтесодержащих отходов, которые скапливают во временные и постоянные пруды под атмосферным воздухом (амбары открытого типа). Что влечет за собой угрозу загрязнения окружающей среды.

Источниками образования нефтешлама являются:

- Добыча и подготовка нефти
- Транспортировка нефти
- Переработка нефти
- Использование и хранение нефти.

В зависимости от источника образования нефтешлама существует определенная их классификация на грунтовые, придонные и резервуарного типа [4]. В результате пролива на грунт нефтепродуктов при аварийных ситуациях или в процессе производства образуются грунтовые нефтешламы.

При взаимодействии нефтепродуктов с металлом резервуара, водой, воздухом образуются резервуарные нефтешламы. В специальных накопителях (шламовых амбарах) складировются нефтешламы, нефтезагрязненные грунт, песок. В совокупности данные виды отхода являются амбарными нефтешламами. Складирование данных отходов приводит к негативному воздействию на окружающую природную среду и потерям нефти. «В шламонакопителях происходят естественные процессы – накопление атмосферных осадков, развитие микроорганизмов, протекание окислительных и других процессов, то есть идет самовосстановление, однако в связи с наличием большого количества солей и нефтепродуктов при общем недостатке кислорода процесс самовосстановления протекает десятки лет» [3]. В работе при исследовании в районе амбаров-накопителей было выявлено «наличие фильтрации из амбаров через подстилающее дно из суглинков со скоростью около 0,05 м/сут». В период с 1975 по 1995 годы увеличилась минерализация в подземных водах в 3-50 раз, а также количество нефтепродуктов в 6-12 раз. Выброс углеводородов, находящихся в составе нефтешламов, составляет 120 т/год с концентрацией 0,1-27 мг/м<sup>3</sup>.



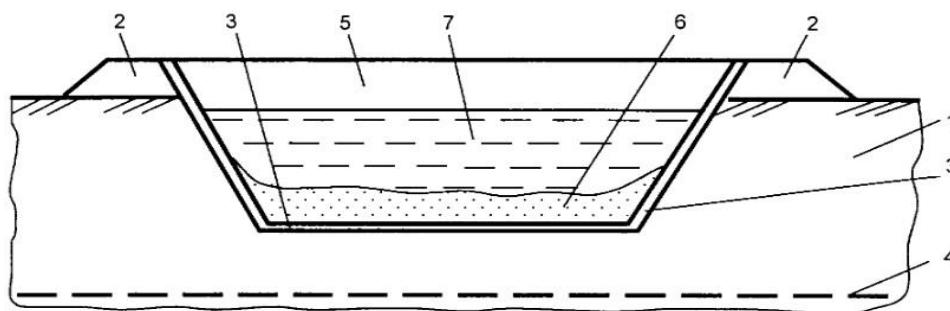
С течением времени происходит «старение» эмульсий за счет испарения легких фракций, окисления и осмоления нефти, перехода асфальтенов и смол в другое качество, попадания дополнительных механических примесей неорганического происхождения. Устойчивость к разрушению таких сложных многокомпонентных дисперсных систем многократно возрастает, а обработка и утилизация их представляет одну из труднейших задач» [4].

Нефтешламы представляют собой весьма устойчивую трёхкомпонентную систему: нефтепродукты-вода-тяжелые примеси. «При долгом хранении в открытых амбарах нефтешлам образует пласт, состоящий из верхнего слоя, который из-за низкой плотности – нефтезамазученный, средний слой состоит из минерализованной воды, нижний слой, донный или донный осадок. Свойства слоев нефтешлама представлены в таблице 1 [5].

Таблица 1 – Свойства слоев нефтешламов

Параметры	Верхний слой	Средний слой	Нижний слой
Плотность, г/м <sup>3</sup> при 20°С	0,885-0,988	0,988-1,05	1,05-1,53
Содержание воды, %	≤ 20	≈ 90	≈ 35
Содержание нефти, %	81-98	≤ 10	10-44

Как видно из таблицы, верхний слой по свойствам имеет схожесть с сырой первоначальной нефтью, но под воздействием атмосферных осадков и солнечных лучей испаряются легкие фракции нефти, воды, нефтешлам переходит в пастообразную форму (рисунок 1) [6].



1-грунт; 2-обваловка; 3-изоляция; 4-уровень грунтовых вод; 5-поверхностный слой нефтесодержащий; 6-донные отложения; 7-водная прослойка

Рисунок 1 – Устройство шламового амбара

В зависимости от сезонных температур, физико-химических свойств нефтешламов, атмосферных осадков, расположение и мощность плавающих водонефтяных слоев может меняться по временам года. Шламы состоят из органической части, механических примесей и воды.

Органическая часть чрезвычайно разнообразна по составу, состоит из углеводородов и их производных, преимущественно алканов и циклоалканов, непредельных и ароматических углеводородов, сернистых, кислородных и азотистых соединений, смол и асфальтенов- в большинстве гетеро- и полициклических соединений, во многом определяется составом исходной нефти, однако состав самого нефтешлама может сильно изменяться вследствие естественных процессов окисления, биологической деструкции вследствие обсеменения микроорганизмами, испарения легких фракций углеводородов.

## 1.2 Токсичность нефтешлама и влияние на окружающую среду

Влияние нефтешлама на природные компоненты среды обусловлено токсичностью добываемых углеводородов и их спутников, «большим разнообразием химических веществ, используемых в технологических процессах, недостаточной экологической безопасностью процессов.

Для загрязняющих веществ, присутствующих в нефтешламах, характерна высокая растворимость в воде и летучесть, кроме того, они сами являются растворителями и могут концентрировать другие вещества. Все это представляет опасность контакта нефтеотходов с природной средой, особенно с экологическими системами. В санитарно-гигиеническом отношении нефтешламы являются слабоаккумулирующими веществами, вызывающими незначительные повреждения клеток печени и сердца» [7].

«При техногенном воздействии нефтеотходов проявляется значительное изменение природного состояния геоэкологической среды, снижение ее естественной защищенности подземных вод, активизация геохимических и геомеханических процессов, смена естественного микробиоценоза. С содержанием легких фракции коррелируют прочие характеристики нефти: асфальтенов, количество смол и углеводородный состав» [8]. С уменьшением содержания легкой фракции ее токсичность снижается, но возрастает токсичность ароматических соединений, относительное содержание которых растет [9]. Скапливание жидких нефтяных отходов на производственных территориях может привести к интенсивному загрязнению почвы, воздуха и грунтовых вод.

Загрязнение воздуха происходит в результате испарения углеводородов от поверхности нефтешламового амбара, почва загрязняется за счет слива из амбаров избытка минерализованной воды с большой концентрацией хлоридов и сульфатов, что не безопасно для верхних пресноводных горизонтов. Автор в источнике, изучал «влияние нефтешлама на эмбриональное развитие некоторых видов рыб. При исследовании было установлено, при концентрации нефтешлама в воде более 0,007 г/л, на 7 день приводилось торможение развития эмбрионов, а нормальное развитие, возможно при разведении шлама в 26 тыс. раз.

Вегетационно-полевыми опытами представлено, при попадании в почву нефтешлама, которые содержат вредные токсичные для земли грунтовые солевые компоненты (ионы хлора, натрия, сульфат-ионы, гидрокарбонат-

ионы), нефть и нефтепродукты, которые резко ухудшают все свойства почв и заметно уменьшается урожайность обрабатываемых на данных участках сельхоз культур. Было показано, что при содержании в составе шлама более 15% нефти и нефтепродуктов даже на плодородных чернозёмах урожайность сельхоз культур падает практически до нуля и почва не восстанавливается в течение 3 - 6 лет [10].

При попадании нефти в почвогрунты в почвенном покрове происходят изменения, приводящие к ухудшению важнейших физико-химических показателей. Наиболее существенные изменения наблюдаются в морфологических свойствах почв. В результате закупорки капилляров почвы нефтью сильно нарушается аэрация, создаются анаэробные условия, нарушается окислительно-восстановительный потенциал. Предельное содержание нефти и нефтепродуктов в почве не должно превышать 0,1 г/кг почвы. В случае превышения, ожидается проявление губительного действия указанного токсиканта на почвы, в растительном сообществе отмечается мутогенез.

Таким образом, из представленных данных видно, что нефтесодержащие отходы представляют чрезвычайную опасность для природных систем. Отсюда следует, что необходимо строго контролировать содержание нефтепродуктов в окружающей среде, а при размещении таких отходов особое внимание уделять содержанию таких токсичных компонентов, парафинов нефти, смол, ионов тяжелых металлов и хлоридов [11].

### **1.3 Классификация нефтешламов**

Приведём классификацию отходов нефтедобычи и нефтепереработки, предложенную институтом ТатНИПИНефть, по мере их расположения в амбаре, в таблице 2.

Таблица 2 - Классификация отходов нефтедобычи и нефтепереработки

Тип отхода	Вид отхода
Твердый	Донные осадки резервуаров
	Буровые растворы и шламы
	Нефтешламы разливов
	Нефтешламы переработки
	Нефтешламы трубопроводов
Жидкий	Пластовые воды
	Буровые сточные воды
	Прочие углеводородсодержащие жидкости образующиеся в процессе эксплуатации оборудования и трубопроводов
Газообразный	Попутный газ
	Углеводороды, образующиеся при испарении и утечках
	Не углеводородные компоненты
	H <sub>2</sub> S, CO <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub>

Сложность заключается в том, что нет определенного единого состава отходов нефтешлама. Состав отходов нефтешлама зависит от происхождения, от месторождения добычи нефти, от «старения» в амбаре под действием температур, осадков, давления.

При классификации необходимо выявить общие свойства нефтешлама. Но как показана практика, их состав варьируется в зависимости от месторождения и климатических условий региона, на основе этого формируется их классификация.

На производстве в нефтегазовой отрасли, как правило, имеются специально подготовленные резервуары для сбора и хранения отходов. Затем данные отходы либо перерабатывают, либо увозят на специально отведённые полигоны, либо утилизируют. Нефтешламы хранятся в стальных резервуарах, в открытых земляных котлованах. Земляные котлованы представляют собой вырытые в земле яму глубиной зачастую 2-4 м, с использованием мер защиты от попадания вредных веществ в почву, грунт. На рисунке представлен нефтешламовый амбар открытого типа Горбатского полигона.



Рисунок 2 – Нефтешламовый амбар открытого типа

Данный амбар не имеет защиты от попадания атмосферных осадков, бытового мусора, и воздействий температур. Испарение происходит с поверхности амбара легкими фракциями углеводородов. Как показано в исследовании [12] в теплое время года с наветренной стороны приблизительно  $3 \text{ мг/м}^3$ , с подветренной стороны приблизительно  $27 \text{ мг/м}^3$ .

#### **1.4 Анализ способов утилизации и переработки нефтешлама**

Сложность переработки нефтешлама заключается в его неоднородности. За время хранения нефтешлама в амбаре происходит разделение его по слоям. Верхние слои, более легкие продукты, зачастую это углеводороды. Нижний слой - механические примеси, выбуренная порода, грунт.

Популярный метод в Российской Федерации получил метод сжигания нефтешлама. Это обусловлено простотой действий, мобильностью установок и возможностью применения в любое время года. Недостатки заключаются в том, что происходят потери энергий сжигания, а продукты горения переходят в газообразное состояние и загрязняют атмосферу [13].

Помимо термического метода утилизации нефтешлама, зачастую применяется биологический метод, заключающийся в нанесение биопрепаратов

на загрязнённые участки. Отрицательной стороной является условия, при котором микроорганизмы могут существовать, а именно температура воздуха должна быть положительной. Используют метод центрифугирования: нефтешлам прогоняют через фильтры разделяя от крупных механических примесей, затем с помощью центрифуги разделяют отставшие механические примеси. Основные примеси отделяются от жидкой фазы нефтешлама с помощью вибросита, которые падают от фильтра и центрифуги.

Использование нефтяного шлама возможна так же при строительстве дорог в качестве дорожного битума, однако качество данного битума крайне низкое. Возможно применение нефтешлама для изготовления строительного материала, керамзита и кирпича. В целом для утилизации отходов нефтешлама применяются несколько видов его утилизации и переработки (таблица 3).

Таблица 3 – Анализ существующих методов утилизации отходов нефтешлама

Наименование метода	Достоинства	Недостатки
Сжигание	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Широкая сфера применения в рамках утилизации нефтесодержащих отходов;</li> <li>– Кратное уменьшение объема поступающего сырья, которое на выходе превращается в золу;</li> <li>– Высокая эффективность метода.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Ключевыми недостатками данного метода является то факт, что углеводороды, входящие в состав нефтесодержащих отходов при протекании процесса сжигания, выделяют большое количество продуктов сгорания, большинство из которых токсичны</li> </ul>
Пиролиз	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Высокая степень разложение сырья при воздействии высокой температуры</li> <li>– Возможность использования продуктов разложения для производственных нужд.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– При использовании данного метода, существует потребность в высоких энергетических затратах, которые влекут за собой финансовые затраты.</li> </ul>

Продолжение таблицы 3

Наименование метода	Достоинства	Недостатки
Сушка	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Кратное уменьшение объемов отходов;</li> <li>– Сохранение ценных компонентов;</li> <li>– Возможность комбинирования с другими методами утилизации.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– В рамках данного метода необходимо создать благоприятные условия, в виде подачи большого количества тепла.</li> </ul>
Термодесорбция	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Высокая степень разложение сырья</li> <li>– Возможность использования продуктов разложения для нужд предприятия</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Данный метод обладает высокими материальными и энергетическими затратами.</li> </ul>
Фильтрование	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Низкие капитальные и операционные затраты на реализацию данного метода;</li> <li>– При использовании данного метода для фильтрации взвешенных твёрдых частиц, достигается максимальная эффективность.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Ключевым ограничением применяемого метода является необходимость многократной замены или регенерации фильтров очистки.</li> </ul>
Экстракция	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Низкие капитальные и операционные затраты на реализацию данного метода;</li> <li>– Экологически безопасные</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– К ограничениям данного метода можно отнести необходимость замены или регенерации фильтров, применение дорогостоящего растворителя, высокие энергозатраты из-за необходимости многократной регенерации растворителей, что влечет за собой финансовые затраты.</li> </ul>
Центрифугирование	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Мобильность применяемого оборудования;</li> <li>– Возможность полной автоматизации.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Трудность последующей утилизации получаемого продукта.</li> </ul>
Сепарирование	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Компактность применяемого оборудования;</li> <li>– Возможность использования оборудования в виде мобильного контейнерного исполнения.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Трудность последующей утилизации получаемого продукта.</li> </ul>
Отстаивание	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Низкие капитальные и операционные затраты на реализацию данного метода;</li> <li>– Возможность высокой очистки твердой фракции.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Основными недостатками применяемого метода является низкая производительность и высокая чувствительность к термодинамическим условиям процесса.</li> </ul>



### Продолжение таблицы 3

Наименование метода	Достоинства	Недостатки
Сорбция	– Низкие капитальные и операционные затраты на реализацию данного метода; – Возможность высокой очистки	– Низкая работоспособность сорбента, в связи с чем, необходимо проводить частую его замену.
Анаэробная очистка	– Отсутствие капитальных вложений.	– Низкая эффективность утилизации отходов, а также ограничение температурного режима.
Биоремедиация	– Низкие капитальные и операционные затраты на реализацию данного метода; – Возможность получение экологически чистого продукта.	– Ограничение температурного режима (данный метод утилизации не применим при температуре +5 <sup>0</sup> С).
Окисление / нейтрализация с помощью химических реагентов	– При применении данного метода переработки отходов существует возможность с высокой эффективностью превращать обступаемое сырье в гидрофобный материал.	– Данный метод имеет ряд ограничений, таких как: – Неустойчивость образующихся композитов к грунтовой и атмосферной воде, а также для реализации положительного эффекта необходимо использовать качественные дорогостоящие компоненты.

### 1.5 Нормативная база в области обращения с нефтяным шламом

Требования природоохранного законодательства при эксплуатации шламовых амбаров изложены в ст. 12 ФЗ №89 «Об отходах производства и потребления» [14], определение мест строительства объектов размещения отходов осуществляется на основе специальных (геологических, гидрологических и иных) исследований в порядке, установленном законодательством Российской Федерации, собственник отходов производства контролирует уменьшение накопление отходов и минимизирует риск попадания нефтешламового амбара в зону подтопления в весенне-летнем паводковом периоде.

Согласно ФЗ № 89-ФЗ «Об отходах производства и потребления» и приказу Министерства природных ресурсов, и экологии Российской

Федерации от 25 февраля 2010 г. № 49 «Об утверждении правил инвентаризации объектов размещения отходов», шламовые амбары, используемые для размещения отходов, являются объектами размещения отходов и деятельность по их проектированию, эксплуатации и ликвидации должна осуществляться с учетом норм действующего законодательства в области обращения с отходами.

В соответствии с п. 1 ст. 12 ФЗ № 89-ФЗ «Об отходах производства и потребления», создание объектов размещения отходов осуществляется на основании разрешений, выданных федеральными органами исполнительной власти в области обращения с отходами в соответствии со своей компетенцией. Кроме того, согласно п. 3.6. СП 2.1.5.1059-01. «Водоотведение населенных мест. Санитарная охрана водных объектов. Гигиенические требования к охране подземных вод от загрязнения. Санитарные правила», утв. Главным 28 государственным санитарным врачом РФ 16.07.2001 г.; п. 5.5. СанПиН 2.6.6.1169-02. «Радиоактивные отходы. Обеспечение радиационной безопасности при обращении с производственными отходами с повышенным содержанием природных радионуклидов на объектах нефтегазового комплекса Российской Федерации. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы», утв. Главным государственным санитарным врачом РФ 16.10.2002 г.; СанПиН 2.1.7.1322-03. «Почва. Очистка населенных мест, отходы производства и потребления, санитарная охрана почвы. Гигиенические требования к размещению и обезвреживанию отходов производства и потребления. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы», утверждены Главным государственным санитарным врачом РФ 30.04.2003 г. должно быть получено санитарно-эпидемиологическое заключение о соответствии гигиеническим требованиям выбранного участка для размещения шламового амбара.

На территориях объектов размещения отходов и в пределах их воздействия на окружающую среду собственники объектов размещения отходов, а также лица, во владении или в пользовании которых находятся

объекты размещения отходов, обязаны проводить мониторинг состояния и загрязнения окружающей среды в порядке, установленном федеральными органами исполнительной власти в области обращения с отходами в соответствии со своей компетенцией. То есть согласно требованиям, не реже 1 раза в месяц берётся проба подземной воды в соответствии ГОСТ Р 51592-2000. Пробу необходимо брать весенний период и осенний, выше по уклону, ниже, со стороны ближайшего водотока, что даст полную оценку негативного влияния нефтешламового амбара. В случае менее уклона 0,1 % берется со всех 4 сторон амбара. Так же необходима проверка воды в ближайшем речном бассейне [15].

Проектная документация по строительству шламового амбара и результаты инженерных изысканий для её подготовки должны соответствовать требованиям экологического и санитарно-эпидемиологического 29 законодательства, установленных в том числе СанПиН 2.1.7.1322-03, СП 2.1.5.1059-01, СанПиН 2.6.6.1169-02, СанПиН 2.1.5.980-00. «Водоотведение населенных мест, санитарная охрана водных объектов. Гигиенические требования к охране поверхностных вод. Санитарные правила и нормы», утверждены Главным государственным санитарным врачом РФ 22.06.2000 г. и другими нормативно-правовыми актами; проектные решения должны способствовать охране окружающей среды, восстановлению природной среды, рациональному использованию и воспроизводству природных ресурсов, обеспечению экологической безопасности; на все используемые технологии должны быть соответствующие технологические регламенты или инструкции [16].

В соответствии с требованиями п. 3 ст. 12 ФЗ № 89-ФЗ «Об отходах производства и потребления», раздела 7 СанПиН 2.1.5.980-00 и раздела V СП 2.1.5.1059-01 проект должен содержать программу производственного экологического контроля (мониторинга) объекта размещения отходов.

Согласно ст. 14 ФЗ № 174-ФЗ «Об экологической экспертизе» в проект должны быть включены результаты оценки воздействия шламового амбара на

окружающую среду, разработанные в соответствии с Положением об оценке воздействия намечаемой хозяйственной и иной деятельности на окружающую среду в Российской Федерации, утв. Приказом Госкомэкологии РФ от 16.05.2000 г. № 372 [17].

В соответствии с требованием п. 7.2 ст. 11 ФЗ № 174-ФЗ «Об экологической экспертизе» проектная документация на организацию шламового амбара под хранение, захоронение или обезвреживание отходов бурения подлежит государственной экологической экспертизе федерального уровня.

В соответствии с требованиями пп. 6,7 ст. 12 ФЗ № 89-ФЗ «Об отходах производства и потребления» указанные шламовые амбары до начала деятельности по размещению в них отходов должны пройти процедуру государственной регистрации объекта размещения отходов в установленном порядке.

Организациям, осуществляющим эксплуатацию нефтешламовых амбаров, связанных с размещением отходов и имеющим лицензию на деятельность по сбору, использованию, обезвреживанию, транспортированию, размещению отходов, в соответствии с п.1 ст. 11 ФЗ № 128-ФЗ «О лицензировании отдельных видов деятельности» необходимо пройти процедуру переоформления лицензии для внесения вновь созданных шламовых амбаров в обязательный перечень мест осуществления лицензируемого вида деятельности [17].

В соответствии с положениями постановления Правительства РФ от 16.06.2000 г. № 461 «О правилах разработки и утверждения нормативов образования отходов и лимитов на их размещение» и Методическими указаниями по разработке проектов нормативов образования отходов и лимитов на их размещение, утв. приказом Ростехнадзора от 19.10.2007 г. № 703, таким организациям необходимо разработать и утвердить (или откорректировать действующие) проекты нормативов образования отходов и лимиты на их размещение с учетом зарегистрированных шламовых амбаров.

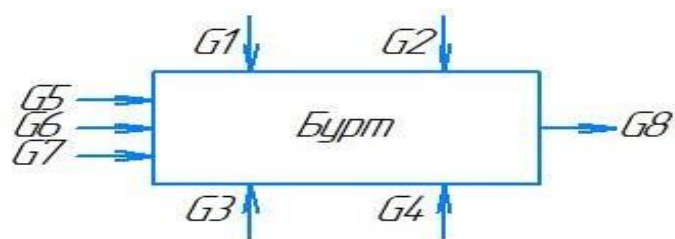
Указанные организации должны вести производственный контроль и экологический мониторинг на каждом шламовом амбаре по согласованным в установленном порядке программам.

После окончания эксплуатации нефтешламового амбара, собственники или в пользовании которых находился объект размещения отходов, обязаны проводить контроль за их состоянием и воздействием на окружающую среду. Проводить работы по рекультивации и восстановлению нарушенных земель в порядке, установленном законодательством Российской Федерацией [17].

Объекты размещения отходов вносятся в государственный реестр объектов размещения отходов. Ведение государственного реестра объектов размещения отходов осуществляется в порядке, определенном уполномоченным Правительством Российской Федерации федеральным органом исполнительной власти. На объектах, не внесенных в государственный реестр размещения 31 отходов и отсутствие лицензии на данный вид деятельности запрещается размещение отходов и является не законным. За не правоверное обращение с отходами гражданско-правовая ответственность или даже уголовная.

### **1.6 Существующая технология по обезвреживанию нефтяного шлама препаратом «Гумиком»**

Комплекс работ по обезвреживанию нефтешлама размещенного на технологической площадке Гуковского полигона АО «Самаранефтегаз» осуществляется препаратом «Гумиком». Технология процесса представлена на рисунке 3:



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

Рисунок 3 – Технологический процесс применения препарата «Гумиком»

Цикличность процесса с момента взятия проб на рН среду и добавления питательного субстрата повторяется еще дважды, в ходе улучшения погодных условий, то есть после установления среднесуточной температур воздуха не ниже 5<sup>0</sup>С.

Внесение удобрений и гуминового препарата «Гумиком» осуществляется в несколько приемов с периодичностью 15 – 45 суток в зависимости от исходного уровня загрязнений и длительности вегетационного периода.

Рекомендуемое количество внесений и их периодичность в зависимости от исходного содержания нефтепродукта представлены в таблице 4.

Таблица 4 - Количество и периодичность внесений минеральных удобрений и препарата «ГУМИКОМ»

Исходное содержание нефтепродукта в амбаре	Рекомендуемое количество внесений	Период внесений, суток
До 3%	1-2	1, 15
3-5%	1-3	1, 15, 45
5-8%	2-4	1, 15, 35, 60
8-10%	2-5	1, 15, 35, 55, 75
10-12%	3-6	1, 15, 35, 55, 75, 90
12-15%	3-7	1, 15, 35, 55, 75, 90, 120

После каждого внесения реагентов осуществляется дискование и вспашка грунта.

Полив почвы осуществляется при снижении влажности ниже 60 % от значения его полной влагоемкости. Аэрация осуществляется каждые 15–20 дней методом перекладки буртов, в ходе переворачивание грунта проводится отбор пробы для аналитического контроля при каждом переворачивании грунта. Пробы отбираются с различных глубин 5 – 10 см, 0,5 м и 1 м, после чего из них формируется усредненная интегральная проба, которая отправляется на анализ. Регламент работы по обезвреживанию нефтеного шлама препаратом «Гумиком» представлен в Приложении 1.

### **1.7 Обоснования выбора предлагаемой технологии**

Обезвреживание отходов нефтешлама биологическим методом является самым распространенным и доступным способом. В «Информационно – технологическом справочнике по наилучшим доступным технологиям» (далее ИТС НДТ), выделено три большие группы методов по обезвреживанию нефтешлама:

- первая группа методов – имеет целью выделение из шлама углеводородной фракции в чистом виде с последующим вовлечением в основной технологический процесс предприятий нефтехимии;

- методы второй группы – направлены на использовании шламов в качестве вторичных энергетических либо сырьевых ресурсов без вовлечения в основное нефтехимическое производство;

- третья группа методов – основана на биологической деструкции нефтесодержащих отходов. Методы данной группы наиболее широко используются ввиду относительной дешевизны и простоты осуществления, однако, по сути компания теряет большие количества ценного вторичного сырья» [18].

«Согласно опросу, проведенным составителями справочника по наилучшем доступным технологиям среди организаций, осуществляющих разработку технологий и оборудования для утилизации и обезвреживания

отходов, и организаций, осуществляющих эксплуатацию объектов по утилизации, было проведено анкетирование 43 предприятий, занимающихся обезвреживанием нефтесодержащих отходов, включающих отходы при бурении, связанных с добычей сырой нефти, природного (попутного) газа и газового конденсата. По результатам была составлена сравнительная таблица, оценивающая экономических показателей технологий утилизации и обезвреживания. Из таблицы 5, видно, что на сегодняшний день у ряда предприятий, занятых в сфере обезвреживания нефтесодержащих отходы, включая отходы при бурении, связанных с добычей сырой нефти, природного (попутного) газа и газового конденсата, именно биологическое обезвреживание нефтешлама является самым экономически выгодным» [19].

Таблица 5 – Сравнительная оценка экономических показателей технологий утилизации и обезвреживания биологическим методом

Код технологии утилизации или обезвреживания	Мощность, т/год	Капитальные затраты, млн руб./год	Эксплуатационные затраты, млн руб./год	Капитальные затраты, руб. на 1 т отхода	Эксплуатационные затраты, руб. на 1 т отхода	Приведенные затраты, руб. на 1 т отхода
НБ-Б-6	13750	138,673	9,360	10085	681	3202
НБ-Б-7	250000	11,171	2,234	45	9	20
НБ-Б-8.1	3912	23,803	7,194	6085	1839	3360
НБ-Б-8.2	6400	64,597	4,092	10093	639	3163
НБ-Б-8.3	500	52,228	3,304	104456	6608	32722
НБ-Б-8.4	512	24,626	6,039	48206	11796	23820
НБ-Б-8.5	126	7,460	5,130	59206	40714	55516
НБ-Б-8.6	2880	350,3	7,835	121632	2721	33129
НБ-Б-8.7	9652,5	110,82	2,830	11481	293	3163

Примечание - НБ – нефтесодержащие отходы, включая отходы при бурении, связанном с добычей сырой нефти, природного (попутного) газа и газового конденсата;  
Б – биологические методы;  
6,7,8 – порядковый номер анкеты по данному методу;  
1,2,3,4,5,6,7 – № объекта данного метода.

Самая низкая стоимость работ по обезвреживанию нефтешлама у предприятия, с мощностью в 25 тысяч тонн в год – траты у данного объекта составляет всего 20 р за одну тонну. У других предприятий стоимость работ



значительно выше, при этом, объемы накопившихся отходов значительно меньше. Можно предположить, что такой показатель как цена зависит от количества имеющихся отходов, пример приведен на рисунке 4 [20].

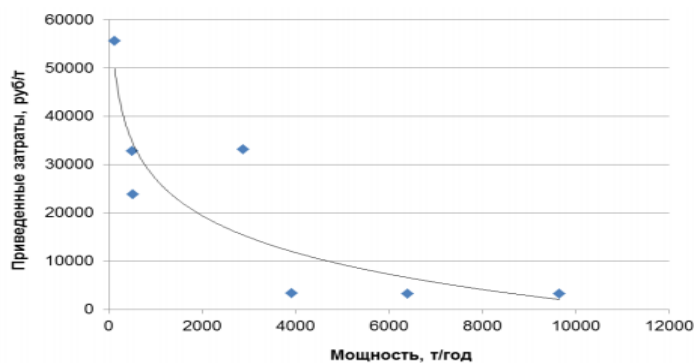


Рисунок 4 – График распределение приведенных затрат на 1 т. отхода

В связи тем, что стоимость работ может быть настолько разной, было принято решение изучить процесс биологической деструкции нефтяного шлама и применить данный опыт на промышленных площадках АО«Самаранефтегаз»; рассмотреть возможные варианты модернизации процесса биологической деструкции нефтешлама, которые позволят удешевить и ускорить процесс.

### **1.8 Анализ существующих технологий переработки нефтешлама**

Как уже говорилось выше, в ИТС НДТ представлены наиболее часто принимаемые на территории РФ методы по обезвреживанию нефтяного шлама. Нами уже были рассмотрены существующие методы утилизации нефтесодержащих отходов в целом и сведены в таблицу [21]. Где были рассмотрены существующие технологии по обезвреживанию нефтешлама с их достоинствами и недостатками. Не смотря на недостатки в применения биологического метода обезвреживания нефтяного шлама в виде поиска дополнительных территорий и температурных/погодных условий, данная

технология является широко применяемой, в силу простоты использования и наличия дополнительных условий.

Метод подразумевает использование аборигенных микроорганизмов, находящихся в районе осуществления обезвреживания либо их дополнительное внесение с препаратами. Проведем сравнительный анализ существующих технологий по утилизации и обезвреживанию нефтесодержащих отходов биологическим методом, представленных в ИТС НДТ в таблице 6 [22].

Таблица 6 – Сравнительный анализ биоремедиантов нефтяного шлама

Наименование метода	Преимущества метода	Период разложения, сут.	Примечание
Препараты содержащие дрожжи <i>Candida</i>	Разлагают ароматические соединения с концентрацией до 1% в грунтах, <i>Candida</i> sp. поглощает керосин, <i>Candidalipolytica</i> - сырую нефть.	за 120–200	На поверхности почвы уничтожают бактерии <i>Actinomycescorelegans</i> и <i>Geotrichummarium</i> .
Бактерии вида <i>Actinobacter</i> sp.	Дают 80%-ный эффект очистки от ароматических соединений.	за 35	—
«Олеоворин»	На промышленных площадках Северной железной дороги показали, очищение грунта на 78%.	за 90	—
«Путидойл»	Эффективно очищает грунты от нефтезагрязнений и фенол содержащих осадков шпалопродиточных заводов на 90 %.	—	—
«Сойлекс»	Обладает более широким спектром применения: грунт, содержащий до 1 % нефти, очищается на 90 %	за 140	Наиболее эффективно действует при pH = 4,5–8,5, температура от +10°C до +42 °C.

Самым эффективным методом являются препараты содержащие дрожжи *Candida*. При этом, следует учитывать, что на рассматриваемой нами площадке уже применяют технологию по обезвреживанию нефтяного шлама с использованием препарата «Гумиком». Так, согласно описанию изобретения,

патент №2486166 автор Куми Вячеслав Владимирович «изобретение относится к области производства углеуминовых препаратов, мелиорантов, сорбентов, удобрений, а также гумино-минеральных соединений с ионообменными, хелатообразующими, комплексообразующими, биологически активными, стимулирующими гумусообразование свойствами». То есть, препарат предназначен для использования в процессе ремедиации нефтяного шлама как сорбент и питательная среда для аборигенных микроорганизмов.

### 1.9 Микробиологическое окисление углеводов нефти и нефтепродуктов

При проведении опытов также было учтено и содержащихся в нефтешламе компонентов, а также возможное протекание химических реакций в ходе разложения. Так, пути окисления нормальных парафинов микроорганизмами, использующими эти соединения в качестве источников углерода и энергии, изучены достаточно подробно. «В преобладающем большинстве случаев в результате первичной ферментативной атаки молекулы n-парафина происходит окисление терминального атома углерода. Первыми стабильными продуктами окисления углеводов являются первичные спирты. Следующий этап составляют обычные биологические превращения спирта в альдегид и альдегида в кислоту» [22]. Общая схема реакций выглядит следующим образом (рисунок 6):

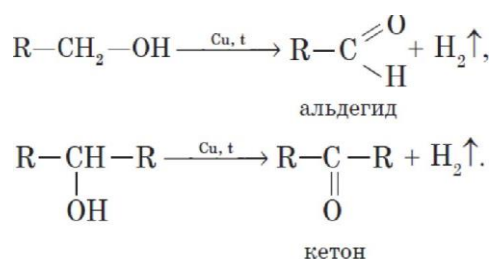


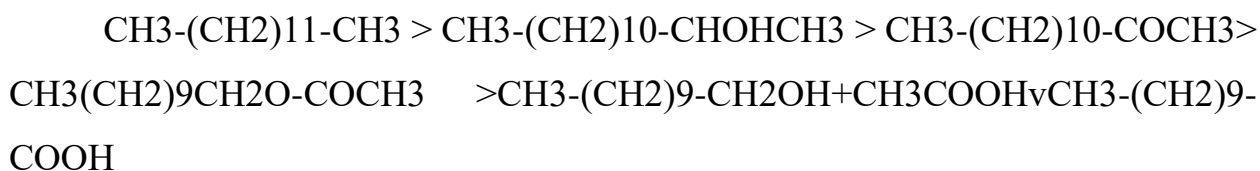
Рисунок 6 – Биологические превращения спирта в альдегид и альдегида в кислоту

«Дальнейший механизм усвоения жирных кислот, возникающих при окислении углеводов, протекает путем вероятного окисления, заключающегося в последовательном отщеплении двууглеродных фрагментов в виде активного ацетата, поступающего в цикл трикарбоновых кислот.

Н.В. Lukins и J.W. Foster установили, что некоторые микобактерии метаболизируют n-алканы через метилкетоны с промежуточным образованием перекиси и вторичного спирта» [23].

Дальнейшее окисление кетонов изучено пока недостаточно.

«На основании работ F.W. Forney и A.J. Markovetz деградация тридекана культурой *Pseudomonas aeruginosa* представляется следующим образом:



Микробиологическое окисление алкенов может включать следующие реакции:

- окисление метильной группы с образованием ненасыщенных кислот;
- образование эпоксидов по двойной связи;
- образование диолов. Ненасыщенные углеводороды могут окисляться одновременно и по метильной концевой группе и по двойной связи молекулы» [24].

«Еще в 60-е гг. Стюарт с сотрудниками показали, что эфиробразующие бактерии *Micrococcus cerificans* окисляли метильную группу алкенов-1, не затрагивая двойную связь молекулы. Впоследствии детальные исследования, проведенные Ван-дер-Линденом и Тийссе выявили и другой путь окисления алкенов, ведущий к образованию эпоксидов, диолов, оксикислот и ненасыщенных кислот.

Изучая окисление тетрадецена культурой *Pseudomonas aeruginosa*, А.А.Марковец с сотрудниками обнаружили оба пути окисления. Ими были выделены и идентифицированы тетрадеценовая-13 кислота и тетрадеканол-2. Это свидетельствовало о том, что и метильная группа и терминальная двойная

связь подвергались атаке этой культурой. Позже были обнаружены оба пути окисления гексадецена-1 и октадецена-1 культурой *Micrococcus cerificans*» [24].

«Была изучена большая группа грибов и бактерий на способность окислять циклопентаны при росте на различных субстратах: пептоне, декстрозе, солодовом и кукурузном экстрактах. Авторам удалось с помощью этих организмов провести окисление циклогексана, фенилциклогексана, циклогексилсульфонов, циклопентилсульфонов и других до соответствующих оксипроизводных» [25]. На рисунке 7 приводятся типичные примеры окислительных трансформаций циклоалканов:

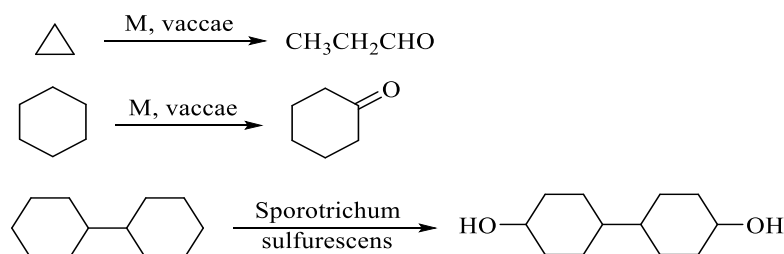


Рисунок 7 – Схема реакций окисления циклопропана, циклогексана и бициклогексила

«К настоящему времени описано 2 различных пути деградации фенантрена, которые представлены на рисунке 4. Сначала фенантрен в результате последовательных реакций трансформируется до 1-гидрокси-2-нафтойной кислоты. Дальнейшие биохимические пути деградации этого соединения могут быть различны: 1-гидрокси-2-нафтойная кислота метаболизируется либо через салицилат и катехол, либо через образование о-фталата и прокатехата. Катехол и протокатехат далее расщепляется по орто- или мета-пути до интермедиатов цикла Кребса» [26], согласно рисунку 8.

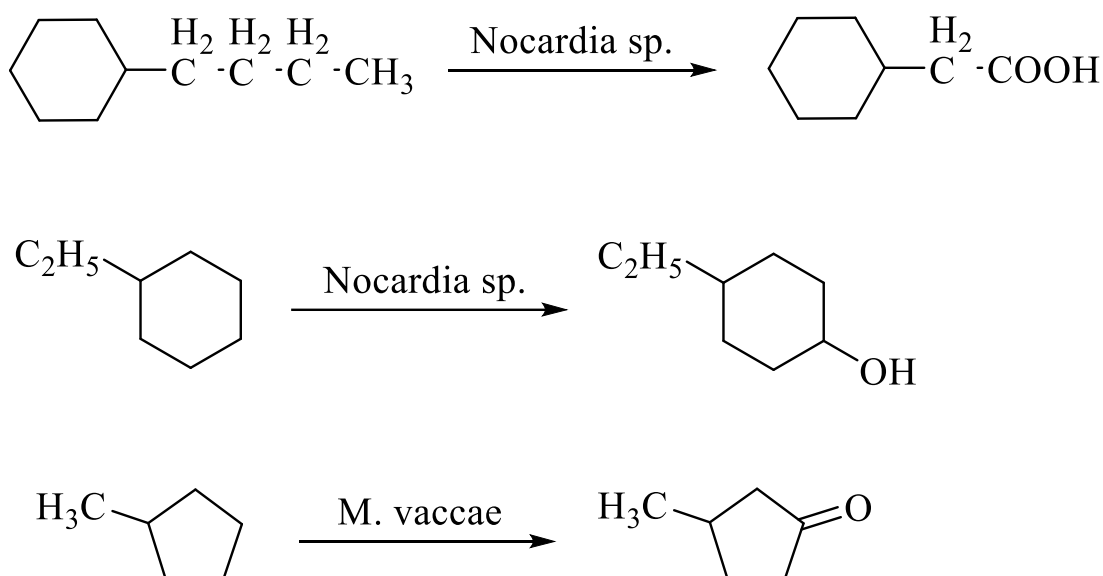


Рисунок 8 – Схема реакций окисления н-бутилциклогексана, этилциклогексана и метилциклопентана

«Большим катаболическим потенциалом в отношении ароматических углеводородов обладают бактерии рода *Pseudomonas*. Они способны полностью утилизировать или частично трансформировать такие соединения, как нафталин, фенантрен, флуорен и др. Структурное сходство нафталина и фенантрена и данные относительно ферментов, участвующих в катаболизме этих соединений, позволили предположить возможность модификаций генетических систем биodeградации нафталина с приобретением ими способности детерминировать деградацию фенантрена» [27] показанных на рисунках 9,10:

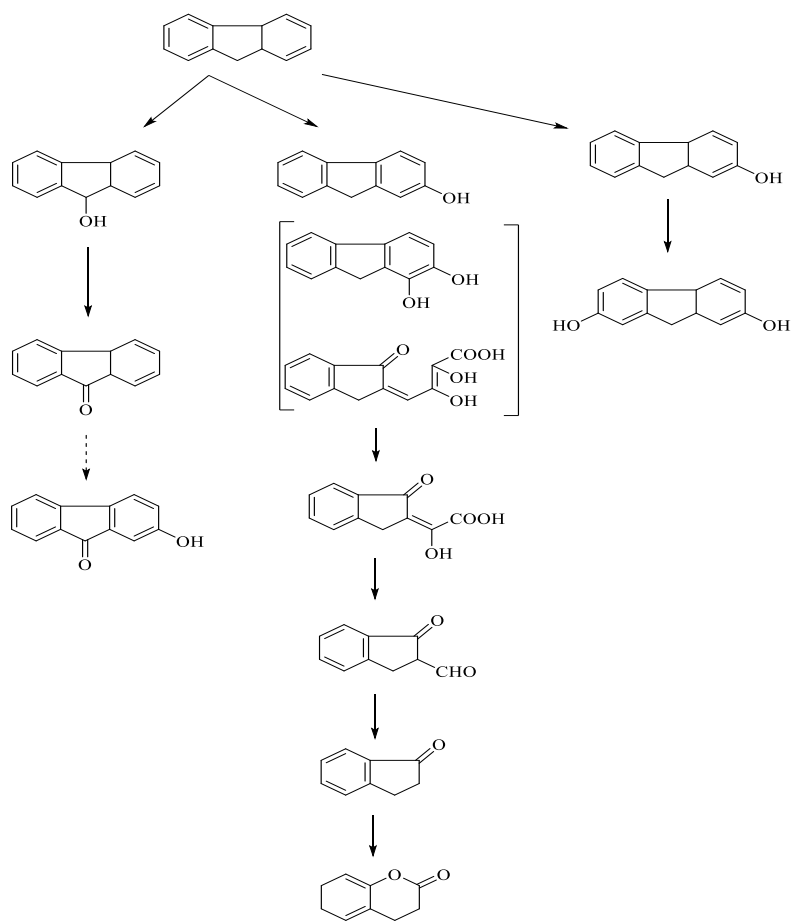


Рисунок 9 – Пути микробной деградации нафталина и фенантрена

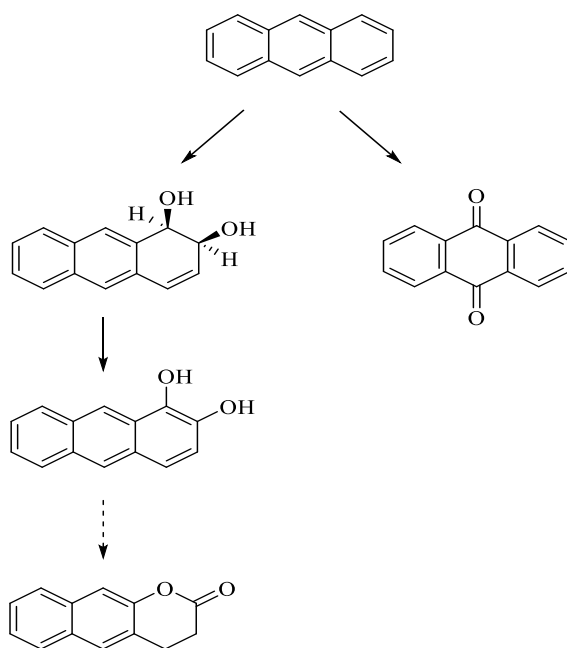


Рисунок 10 – Предполагаемые пути трансформации флуорена

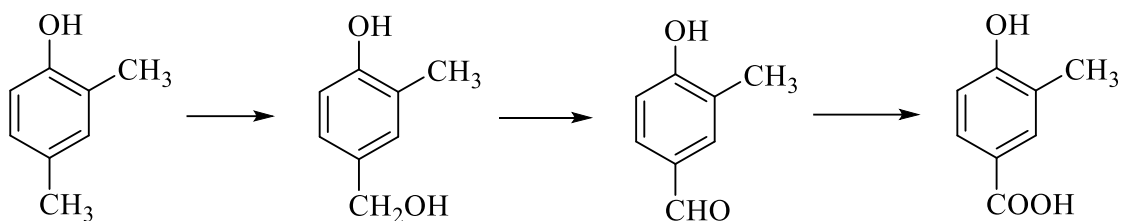


Рисунок 11 – Окисление 2-оксиметаксилола бактериями рода *Pseudomonas*

На рисунках 10 и 11 показаны возможные пути окисления 2-оксиметаксилола и трансформации флуорена, содержащиеся в нефтешламе при помощи бактерий.

Как мы можем наблюдать, количество протекающих реакций бесконечно велико ввиду чрезвычайного разнообразия состава нефтешлама и видов используемых для его обезвреживания бактерий, как аборигенных, так и вносимых сторонними методами. Из-за этого имеет смысл привести схемы реакций, однако их использование для расчета материального баланса не представляется возможным.

Вывод: в первой части работы был проведен анализ образования отходов нефтешлама и объяснено, что состав отходов нефтешлама зависит от происхождения, от месторождения добычи нефти, от «старения» в амбаре под действием температур, осадков, давления.

Нами было обоснованно отрицательное влияние отходов нефтешлама на окружающую среду: деградация почв, загрязнение воздуха, заражение подземных питьевых источников. Также, отходы нефтешлама негативно влияют на микроорганизмы, животных, обитателей водоемов, на жителей региона, где происходит добыча нефти. Самое большое негативное воздействие отходами нефтешлама оказывается на молодые организмы, обитающие в непосредственной близости от полигонов, на которых происходит добыча, захоронение или складирование нефти, нефтепродуктов и их отходах.



Было установлено, что отходы нефтешламов можно разделить на три категории: газообразную, жидкую и твердую. Существует четыре основных метода обезвреживания отходов нефтешламов – химический, физико-химический, физический и биологический. Каждый из перечисленных методов также можно разделить на несколько вариантов или их совмещение.

Изучив информацию, представленную в ИТС НДТ нами, был выбран биологический метод обезвреживания отходов нефтешламов по нескольким причинам: самый распространенный метод обезвреживания отходов нефтешламов; экономически выгодный метод обезвреживания отходов нефтешламов.

Так, согласно ИТС НДТ из 40 опрошенных компаний, занимающихся добычей, переработкой и транспортировкой нефти, следовательно, имеющих в своих активах отходы нефтешламов 28 предприятий сообщили о том, что обезвреживание отходов осуществляют биологическим методом. При этом прослеживается прямая зависимость – объемы отходов нефтешламов и затрат на его обезвреживание. Из раскрытой опрашиваемыми предприятиями информации следует, что самым эффективным методом являются биопрепараты, содержащие сторонние виды микроорганизмы, используемые в процессах обезвреживания отходов нефтешламов. Самым эффективным в процессе, дают 80%-ный эффект очистки от ароматических соединений, биопрепараты содержащие бактерии вида *Actinobacter sp.* – в течении 35 суток. В течении 90 суток обезвреживает грунт биопрепарат «Олеоворин», он применяется на промышленных площадках Северной железной дороги показали, очищение грунта на 78%. Следующим по эффективности, за 120–200 суток, следуют биопрепараты содержащие дрожжи *Candida*. Они разлагают ароматические соединения с концентрацией до 1% в грунтах, *Candida sp.* поглощает керосин, *Candidalipolytica* — сырую нефть. К недостаткам использования дрожжей данного рода можно отнести условие малого содержания ароматических соединений и полное уничтожение бактерий *Actinomyces relegans* и *Geotrichum marium* на поверхности почвы. Еще

один препарат представленный из списка стал «Сойлекс». Он обладает более широким спектром применения: грунт, содержащий до 1 % нефти, очищается на 90 %, наиболее эффективно действует при рН = 4,5–8,5 и температуре от плюс 10°С до плюс 42°С, со сроком обезвреживания отходов нефтешлама в течение 140 суток. Как заявляют пользователи эффективно очищает грунты от нефтезагрязнений и фенолсодержащих осадков шпалопропиточных заводов на 90 % биопрепарат «Тутидойл».

Следует отметить и такой немаловажный момент, как отсутствие более подробной информации в части способности применяемых биопрепаратов и на объемы обезвреживаемых отходов нефтешлама. Как говорилось выше, микробиологическое окисление углеводов нефти и нефтепродуктов процесс долгий и сложно просчитываемый в виду большого количества протекающих реакций и чрезвычайного разнообразия состава нефтешлама, и видов используемых для его обезвреживания бактерий, как аборигенных, так и вносимых сторонними методами.

Применяемая АО «Самаранефтегаз» технология использования «Гумиком» показала свою эффективность в части большого объема обезвреживания отходов нефтешламов и зарекомендовала себя с положительной стороны. Также, применение «Гумикома» весьма экономически выгодно. Однако, присутствуют и недостатки в виде привлечения больших площадей, занимаемых под процесс ремедиации, так и сроков – три года.

В связи с этим, возникает необходимость изучения состава отходов нефтешлама и поиска эффективного метода обезвреживания, базирующегося на уже имеющейся технологии. Нами было предложено рассмотреть методы, позволяющие сократить сроки обезвреживания отходов нефтешламов, путем привлечения, в том числе сторонних микроорганизмов. Рассчитать кинетическую скорость увеличения биомассы, тем самым выявить возможную эффективность предлагаемого метода.

## 2 Разработка эффективного метода обезвреживания отходов нефтешламов на месте их размещения и получения вторичного продукта

### 2.1 Экспериментальные исследования нефтешлама

Предметом исследования являются отходы нефтешлама исторического наследия, накопленные в шламовых амбарах АО «Самаранефтегаз». Для изучения был взят нижний - донный слой отстойника, представленном на рисунке 13.

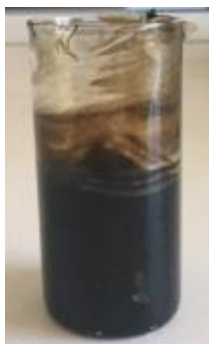


Рисунок 13 – Исследуемая проба отходов нефтешлама

Эксперименты проводились в лабораторных условиях в соответствии с методиками.

Определение массовой концентрации хлорид-ионов ПНД Ф 16.2.2:2.3:3.28-02.

Приготовили 0,05 нормальный раствор нитрата серебра, взвесив на технических весах 0,42 г  $\text{AgNO}_3$  и растворив указанную навеску в мерной колбе вместимостью 50 см<sup>3</sup> дистиллированной водой.

В химический стакан внесли 5 см<sup>3</sup> водной вытяжки из нефтешлама, добавили 3 капли 10%  $\text{AgNO}_3$ , наблюдали оседающие хлопья. Ориентировочная концентрация хлоридов 100-250 мг/л.

В коническую колбу отобрали 100 см<sup>3</sup> вытяжки нефтепродуктов. Для холостого опыта во вторую коническую колбу внесли 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Довели рН в обеих колбах до 7.

К растворам добавили по 1 см<sup>3</sup> K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> и вели титрование 0,05 N AgNO<sub>3</sub> до появления устойчивой грязно оранжевой окраски.

Обработка результатов.

Массовую концентрацию хлорид-ионов вычислили по формуле 1:

$$K = \frac{m_1 \cdot 1000}{M_1 \cdot c_1 \cdot V_1} \quad (1)$$

где  $m_1$  - масса навески, г;

$M_1$  - молярная масса хлора (35,5 г/моль);

$c_1$  - заданная молярная концентрация вещества в растворе, моль/дм<sup>3</sup>;

$V_1$  - объем исходной пробы, см<sup>3</sup>» [15].

$$K = \frac{100340}{35,5 \cdot 0,1 \cdot 100,34} = 2,817$$

Определение содержания воды в нефти и нефтепродуктах

ПНД Ф 14.1:2:4.168

Данная работа предназначена для определения содержания воды именно донного слоя отходов нефтешламовых амбаров. При этом, содержание воды сильно варьируется для различных групп нефти и нефтепродуктов, как и ее содержание в разных амбарах. То есть можно встретить два стоящих рядом амбара и заполняемых поочередно, но состав воды в каждом из них может быть совершенно различным. Заметим, что для нефти 3 группы подготовленной нефти согласно ГОСТ Р 51858-2002 содержание воды не должно превышать 1%.

Ход работы:

Исследуемый продукт обладает высокой вязкостью, поэтому перед проведением анализа его предварительно нагрели до 50°C. Поскольку нефтешлам обладает плотностью, близкой к 1000 кг/м<sup>3</sup>, отмерили 50 г нефтешлама, взвешивание проводили на технических весах. Прилили 50 мл петролейного эфира. Смесь тщательно перемещали.

В круглодонную колбу внесли подготовленную смесь, закрыли пробкой с термометром. Соединили колбу с холодильником посредством отводящей трубки. К холодильнику подсоединили подводящую и отводящую трубки от системы водоснабжения. Конденсат собирали в химический стакан. Для интенсификации процесса укрыли колбу асбестом.

Содержимое колбы нагрели с помощью электрической плитки. Перегонку вели так, чтобы из трубки холодильника в приемник-ловушку падали 2-4 капли в секунду. Нагрев прекратили после того, как объем воды в приемнике-ловушке перестал увеличиваться и верхний слой растворителя стал совершенно прозрачным. Продолжительности перегонки составила 30 минут. Капли воды, оставшиеся на стенках холодильника, стаскивали в приемник-ловушку при помощи стеклянной палочки. После охлаждения испытуемого продукта до комнатной температуры прибор разобрали. После охлаждения разделили воду и эфир в делительной воронке, определили объем воды, составил 14 мл.

Обработка результатов:

Объемную долю воды рассчитали по формуле 2:

$$X = \frac{V \cdot 100}{V_1}, \quad ((2))$$

где  $V$  – объем воды, собравшейся в приемнике-ловушке, мл;

$V_1$  – объем нефти или нефтепродукта, взятого для испытания, мл.

Произведём расчёт:

$$X = \frac{14 \cdot 100}{50} = 28 \%$$

Методика выполнения измерения сухого и прокаленного остатка в твердых и жидких отходах производства и потребления, осадках, шламах, активном иле, донных отложениях гравиметрическим методом.

ГОСТ 6370-83

Ход работы:

Влажность пробы определили заранее отгонкой воды с петролейным эфиром, влажность составила 28 процентов. В последующем сухой и прокаленный осадок определяли как для проб с влажностью менее 90 процентов.

Выполнение измерений содержания сухого остатка в пробах с массовой долей влаги менее 90 %.

Для определения содержания сухого остатка взвесили в стакане вместимостью 600 мл на технических весах 100 г анализируемой пробы. Добавили в пробу мерным цилиндром 500 мл дистиллированной воды. Отфильтровали через фильтр «Белая лента» полученный раствор. Взвесили пустую фарфоровую чашку. 100 мл фильтрата перенесли в фарфоровую чашку и поставили на электроплитку для выпаривания до постоянной массы. После этого поместили чашку с сухим остатком в сушильный шкаф, нагретый до 105 °С. Выдержали в сушильном шкафу 3 часа. Высушенную фарфоровую чашку с сухим остатком поместили в эксикатор на 30 минут. Взвесили доведенную до постоянной массы фарфоровую чашку на аналитических весах.

Для определения содержания прокаленного осадка чашку с сухим остатком поместили на 30 минут в муфельную печь, нагретую до температуры 300°С. После чего прокаленную фарфоровую чашку перенесли в эксикатор и

охлаждали в течение 1 часа. Полученный результат (рисунок 15) взвесили на аналитических весах.

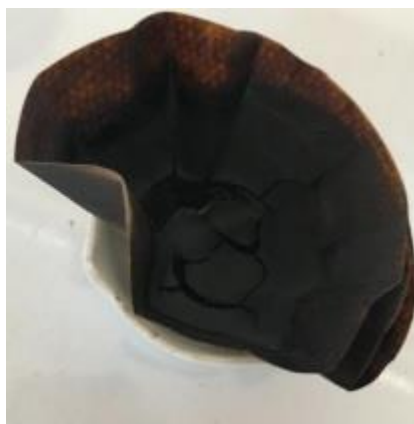


Рисунок 15 – Механические примеси на фильтре после просушивания

Результаты измерений:

$$m_1 = 86,1190 \text{ г}$$

$$m_2 = 85,8563 \text{ г}$$

$$m_3 = 86,0289 \text{ г}$$

Обработка результатов:

Вычисление массовой концентрации сухого остатка произвели по формуле 3:

$$X = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 1000 \cdot 1000}{V_{\text{пробы}}} \quad (3)$$

где  $m_1$  – масса фарфоровой чашки с сухим остатком, г;

$m_2$  – масса пустой фарфоровой чашки, г;

$V_{\text{пробы}}$  – объем фильтрата пробы, взятый для анализа, см<sup>3</sup>.

$$X = \frac{(86,1190 - 85,8563) \cdot 1000 \cdot 1000}{100} = 2627 \text{ мг/л}$$

Определение массовой доли нефтепродуктов (ПНД Ф 16.1:2:2:2:2.3:3.64-10):

- отобрали пробу почвы и просушили до воздушно-сухого состояния;
- отобрали две навески массой  $m_1=5,03\text{г}$  и  $m_2=5,04\text{г}$ ;
- поместили навески в конические колбы. Приливали по 5 мл хлороформа и экстрагировали в течении 5 минут, после чего экстракты фильтровали через фильтры «Синяя лента» в конические колбы (рисунок 14). Процедуру проделывали дважды, до получения бесцветного экстракта. После сливания последних порций экстрактов навески промыли 5 мл хлороформа и слили хлороформ от промывки на фильтры, рисунок 16;



Рисунок 16 – Процесс экстрагирования нефтешлама через фильтровальную бумагу

- приготовили хроматографические колонки и смочили их гексаном;
- взвесили два стаканчика. Хлороформ из колб выпаривали, когда в колбах осталось по 10 мл экстракта, его перенесли в стаканчики. Хлороформ в стаканчиках выпаривали;
- осадки растворили в гексане и пропустили через хроматографическую колонку;



- промыли колонки гексаном по 5мл, для удаления оставшихся нефтепродуктов, раствор из колонок поступал в заранее взвешенные стаканчики;

- гексан испаряли в токе воздуха при комнатной температуре;

- взвесили стаканчики с осадком.

Содержание нефтепродуктов (X) вычислили по формуле 4:

$$X = \frac{A}{B} \cdot 1000 \quad (4)$$

где А - найденное количество нефтепродуктов, мг;

В - навеска образца, взятая для анализа, г

$$X_1 = \frac{1,97}{5,03} \cdot 1000 = 0,397$$

$$X_1 = \frac{2,01}{5,04} \cdot 1000 = 0,399$$

Биотестирование. Дафнии. Определение токсичности (ПНД Ф Т 14.1:2:3:4.12-06 ; Т 16.1:2:2.3:3.9-06)

Ход работы:

Взяли навеску пробы шлама массой 100,11 г. Добавили 400 см<sup>3</sup> горячей дистиллированной воды. Перемешали до однородности состава. Раствор профильтровали через фильтр «белая лента». рН получившейся водной вытяжки 7,8.

Подготовленную к биотестированию вытяжку в объеме 100 см<sup>3</sup> перенесли в стеклянный стакан емкостью 100-200 см<sup>3</sup>. В четыре аналогичных стакана добавили по 180 см<sup>3</sup> культивационной воды. После этого в первый из них перенесли 20 см<sup>3</sup> водного экстракта, во второй, третий и четвертый – по 20 см<sup>3</sup>, соответственно, из первого, второго и третьего стаканов. Наряду с разбавленной тестируемой водой в отдельные стаканы внесли 180 см<sup>3</sup> исходной вытяжки для тестирования и 180 см<sup>3</sup> контрольной

(культивационной) воды. Получили 6 следующих вариантов тестируемых проб объемом 180 см<sup>3</sup> каждая, включая контрольную пробу:

- Исходная (не разбавленная) водная вытяжка, 100%;
- Вытяжка, разбавленная в 10 раз, 10%;
- Вытяжка, разбавленная в 100 раз, 1%;
- Вытяжка, разбавленная в 1000 раз, 0,1%;
- Вытяжка, разбавленная в 10000 раз, 0,01%;
- Контрольная вода.

Во флаконы поместили по 50 см<sup>3</sup> исследуемой воды. В них же поместили по десять дафний в возрасте 6 – 24 ч. Пробы воды и тест - организмы поместили во вращающуюся кассету устройства для экспонирования рачков УЭР – 03, рисунок 17. Учет смертности дафний в опыте и контроле проводили спустя 24 часа и 48 часов.

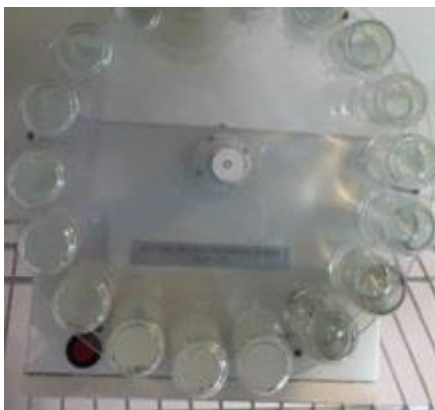


Рисунок 17 – Процесс биотестирования отходов нефтешламов на дафниях в УЭР – 03

В таблице 7 представлены результаты эксперимента биотестирования на тест - организмах дафниях за 24 и 48 часов [20].

Таблица 7 – Результаты биотестирования дафний

Процентное содержание	Количество дафний изначально	По истечению 24 часов эксперимента	По истечению 48 часов эксперимента
0%	10	10	8
	10	10	9
	10	10	9
0,01%	10	10	6
	10	9	5
	10	9	7
0,1%	10	8	3
	10	9	4
	10	8	4
1%	10	8	3
	10	8	3
	10	7	1
10%	10	7	1
	10	6	2
	10	6	1
100%	10	4	0
	10	5	0
	10	5	0

Обработка результатов:

«При определении острой токсичности нефтешлама устанавливали:  
 -среднюю летальную кратность разбавления вод, водных вытяжек,  
 вызывающую гибель 50% тест-объектов за 48-часовую экспозицию (ЛКР<sub>50-48</sub>);

– безвредную кратность разбавления вод, водных вытяжек, вызывающую гибель не более 10% тест-объектов за 48-часовую экспозицию (БКР<sub>10-48</sub>).

Для определения острой токсичности рассчитали процент погибших в тестируемой воде дафний (А,%) по сравнению с контролем по формуле 5:

$$A = \frac{x_k - X_k}{x_k} \cdot 100\% \quad (5)$$

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

$X_k$  - количество выживших дафний в тестируемой воде (среднее значение из трех параллельных определений)» [21].

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

$$A_2 = \frac{10 - 6}{10} \cdot 100\% = 40\%$$

$$A_3 = \frac{10 - 3}{10} \cdot 100\% = 70\%$$

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

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

При  $A_3=70\%$  – ЛКР летальность дафний больше 50%

Рассчитаем величину БКР<sub>10-48</sub> по формуле 6:

$$\text{БКР}_{10-48} = 10 \frac{(\lg P_6 - \lg P_M) \cdot (A_M - 0,1)}{A_6 - A_6} + \lg P_M \quad ((6))$$

$$\begin{aligned} \text{БКР}_{10-48} &= 10 \frac{(\lg 10000 - \lg 1000) \cdot (0,3 - 0,1)}{0,3 - 0,2} + \lg 1000 = \\ &= 10^6 = 1000000 \text{ раз} \end{aligned}$$

Отсюда следует, что концентрация пробы является вредной для дафний.

Биотестирование. Хлорелла. Определение токсичности (ПНД Ф Т 14.1:2:3:4.10-04 ; Т 16.1:2:2.3:3.7-04)

Ход работы:

Подготовленную к биотестированию вытяжку в объеме 100 см<sup>3</sup> перенесли в стеклянный стакан емкостью 200 см<sup>3</sup>. Для получения ряда разбавлений анализируемой пробы, кратных десяти, в четыре аналогичных стакана добавили по 45 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. После этого в первый из них перенесли 5 см<sup>3</sup> водного экстракта, во второй, третий и четвертый - по 5 см<sup>3</sup>, соответственно, из первого, второго и третьего стаканов. 5 см<sup>3</sup> из последнего стакана отбросили. Наряду с разбавленной тестируемой водой в отдельные стаканы внесли 45 см<sup>3</sup> исходной вытяжки для тестирования и 45 см<sup>3</sup> контрольной (дистиллированной) воды. Таким образом, получили 6 вариантов объемом 45 см<sup>3</sup>:

- Контрольная проба;
- Исходная (неразбавленная) водная вытяжка;
- Вытяжка, разбавленная в 10 раз;
- Вытяжка, разбавленная в 100 раз;
- Вытяжка, разбавленная в 1000 раз;
- Вытяжка, разбавленная в 10000 раз.

Перед биотестированием культуру водоросли, выращенную на 50%-ной среде Тамия фильтровали и разбавили до оптической плотности 0,125 +/- 0,005

50%-ной средой Тамия. Тест-культуру водоросли внесли по 2 мл в 6 стаканов с 48 мл контрольной и тестируемых проб воды.

Содержимое каждого стакана разлили по 6 мл во флаконы-реакторы (по 6 флаконов на каждый вариант тестируемой воды, включая контрольную пробу) рисунок 18:

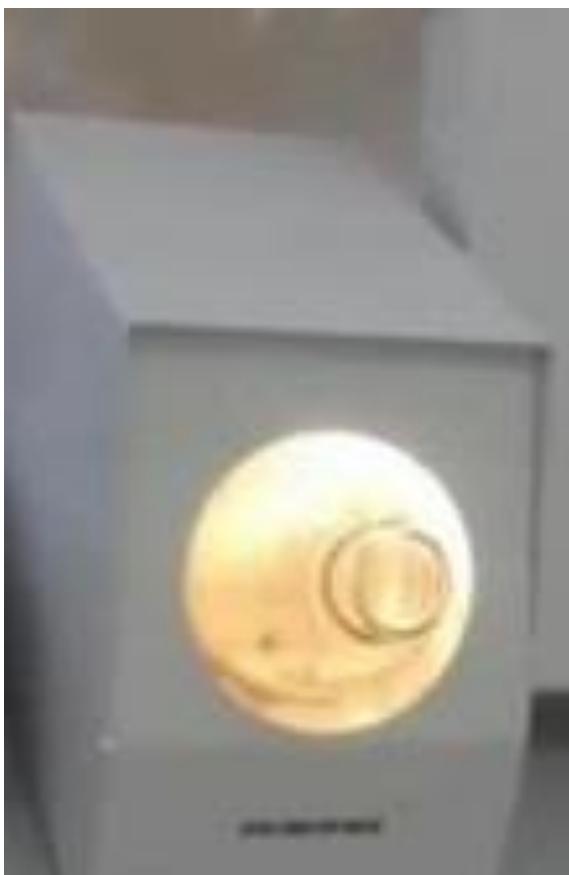


Рисунок 18 – Процесс работы культиватора с тест-объектами

В таблице 8 представлены результаты эксперимента биотестирования на тест - организме хлорелле [21].

Таблица 8 – Результаты биотестирования хлореллы

Концентрация	Плотность
0%	0,135
	0,143
	0,154
	0,165
0,01%	0,151
	0,154
	0,142
	0,144
0,1 %	0,131
	0,165
	0,134
	0,149
1 %	0,117
	0,114
	0,119
	0,104
10 %	0,097
	0,137
	0,134
	0,114
100 %	0,053
	0,031
	0,045
	0,044

Рассчитали относительную разницу средней величины оптической плотности для каждого разведения по сравнению с контролем по формуле 7:

$$I = \frac{D_k - D_0}{D_k} \cdot 100\% \quad (7)$$

где,  $D_k$  и  $D_0$  средние значения оптической плотности в контроле и в опыте, соответственно».

$$I_1 = \frac{0,1488 - 0,148}{0,1488} \cdot 100\% = 0,54\%$$

$$I_2 = \frac{0,1488 - 0,1465}{0,1488} \cdot 100\% = 0,55\%$$

$$I_3 = \frac{0,1488 - 0,1170}{0,1488} \cdot 100\% = 21,37\%$$

$$I_4 = \frac{0,1488 - 0,1150}{0,1488} \cdot 100\% = 22,72\%$$

$$I_5 = \frac{0,1488 - 0,0503}{0,1488} \cdot 100\% = 66,22\%$$

Величину токсичной кратности разбавления рассчитали по формуле 8:

$$\text{ТКР} = 10^{\frac{(\lg P_6 - \lg P_M) \cdot (I_M - 0,1)}{I_6 - I_6}} + \lg P_M \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \text{БКР}_{10-48} &= 10^{\frac{(\lg 10000 - \lg 1000) \cdot (0,21 - 0,1)}{0,21 - 0,155}} + \lg 100 = \\ &= 10^{2,65} = 151,36 \text{раз} \end{aligned}$$

В соответствии с таблицей 9 определили класс опасности нефтешлама.



Таблица 9 – Определение класса опасности

Класс опасности	ТКР
1	>10000
2	от 10000 до 1001
3	от 1000 до 101
4	от <10 до 0
5	1

Из полученных расчетов величины токсичной кратности разбавления получили значение класса опасности, относящее нефтешлам к 3 классу умеренно-опасных отходов. На исследование был предоставлен третий - нижний донный слой шламакопителя. В таблице 10 показаны результаты проведенных опытов в соответствии с применяемыми методиками.

Таблица 10 – Качественные характеристики нефтешлама

Наименование показателей в нефтешламе	Методика	Результат
Плотность при 20° С, кг/м <sup>3</sup>	ГОСТ 3900	891,00
Плотность обезвреженного, кг/м <sup>3</sup>	ГОСТ 3900	1220,00
Содержание воды, %	ГОСТ 2477	28
Содержание мехпримесей, %	ГОСТ 6370	26,27
Содержание нефтепродуктов, %	ПНД Ф16.1:2:2:2.3:3.64-10	39,89
Содержание ароматических углеводородов, г	ГОСТ 6994-74	11,17

## **2.2 Материальный баланс технологии обезвреживания отходов нефтешлама препаратом «Гумиком»**

Рассмотрим схему процесса, технологии обезвреживания отходов нефтешлама препаратом «Гумиком» представленного на рисунке 19:

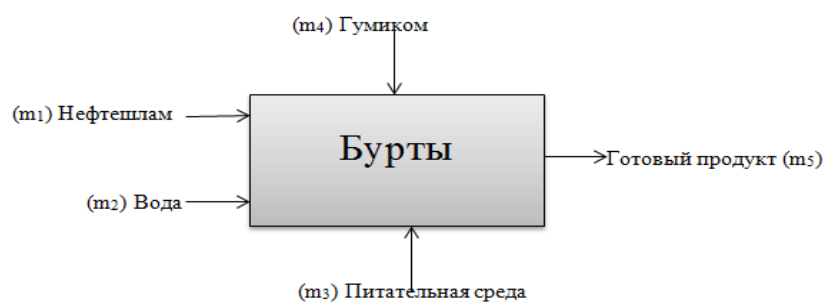


Рисунок 19 – Схема процесса технологии обезвреживания отходов нефтешлама препаратом «Гумиком»

Определение исходных данных представленными в регламенте использования препарата «Гумиком», применяемый на территории технологического полигона АО «Самаранефтегаз»: объём шламо-грунтовой смеси-10 000 м<sup>3</sup>; площадь площадки 1 га; подложка из смеси соломы и древесных опилок; рН-5,0; исходная влажность-50% от влагоёмкости; уровень загрязнённости нефтью-15%.

Во-первых, при длительности безморозного периода в Самарской области сроком не более 150 дней и уровне загрязнения 15% срок ремедиации составит 2 сезона. При данном рН для глинистых почв  $N_{изв} = 1,0 \text{ кг/м}^3$ ,  $w=0,9$ , по формуле 9:

$$N_{уд} = \frac{10\,000 \text{ кг}}{0,9} = 5555,55 \text{ кг} \quad (9)$$

Рассчитаем массу загрязняющего вещества проведем по формуле 10:

$$Q = 5555555 \text{ кг} \cdot 0,15 = 8333000 \text{ кг} \quad (10)$$

Рассчитаем дозы минеральных удобрений по формулам 11 и 12:

$$N = \frac{8333 \text{ т}}{10} - 3 \text{ г/т} \cdot 15,0 \text{ т} = 180 \text{ г/т} \quad (11)$$

$$P = \frac{8333 \text{ т}}{50} - \frac{1 \text{ г}}{\text{т}} \cdot 15,0 \text{ т} = 30 \text{ г/т} \quad (12)$$

Минимальная доза селитры калийной составляет 10 г/т.

Учитывая содержание фосфора в суперфосфате, азота в мочеvine и калия в калийной селитре рассчитывают навески удобрений. Теперь рассчитав дозы извести и минеральных удобрений, можем приступить к следующим расчётам, необходимым для проведения биологического и фиторемедиационного этапов. Рассчитаем норму внесения биопрепарата для загрязнения возрастом более 180 месяцев, среднегумусированного, тяжёлосуглинистого, при температурном режиме 15-20<sup>0</sup>С по формуле 13:

$$N_{\text{гум}} = 1 \text{ кг/т} \cdot 2 \cdot 1,9 \cdot 1,2 \cdot 1,4 \cdot 1 \cdot 1 = 2,384 \text{ кг/т} \quad (13)$$

Составим материальный баланс участка и занесем в таблицу 11.

Таблица 11 – Материальный баланс участка

Наименование (единица измерений)	Номер в процессе	Приход, %	Приход, т	Итого, %	Итого, т
Нефтезагрязнённый грунт (т)	m <sub>1</sub>	85.9	15000	–	–
Известь гашеная (т)	m <sub>2</sub>	0.03	6	–	–
Древесные опилки (т)	m <sub>2</sub>	6.87	1200	–	–
Солома (т)	m <sub>2</sub>	6.87	1200	–	–
Мочевина (кг)	m <sub>2</sub>	0.1	2,40	–	–
Суперфосфат (кг)	m <sub>2</sub>	0.002	0,40	–	–
Калийная селитра (кг)	m <sub>2</sub>	0.002	0,50	–	–
Препарат «Гумиком» для грунта марки Б (т)	m <sub>3</sub>	0.1	19,00	–	–
Вода (т)	m <sub>4</sub>	0.17	30	–	–
Итого расход (т)	m	100	17459	–	–
Итого выход грунта органоминерального марки Б (т)	m <sub>5</sub>	–	–	100	17459

Итак, был составлен материальный баланс участка, позволяющий оценить объём используемых ресурсов и получаемого продукта.

### 2.3 Анализ преимуществ предлагаемой технологии

Предлагаема в данной работе схема, заключается во внесении препарата «Гумиком» непосредственно в иловые воды, которые накапливаются в процессе добычи и хранения нефтешлама, без ее откачивания [21].

Фактически технология «Гумиком» созвучна с работой И.С. Боровкова, В.В. Вольхин из Пермский государственный технический университет, в статье «Получение биопрепарата на основе аборигенных микроорганизмов-нефтедеструкторов» [22]. В работе были приведены лабораторные подтверждения, что лучшими «переработчиками» нефтяных загрязнений являются микроорганизмы, находящие в почве, где произошел разлив, получается, для обезвреживания нефтяных амбаров следует рассматривать грунт, находящийся недалеко от места его накопления.

Интересным может стать патент от 1993 года. Авторы работы Базенкова Е.И., Колесникова Н.М, Калачникова И.Г., и Плещева О.В. «Способ рекультивации нефтезагрязненных почв» предложили «ускорить процесс разложения нефти путем «предварительной вспашки и внесение биологических добавок, обработку свежезагрязненной почвы проводить в течение двух лет, причем в период от шести месяцев до одного года проводят ежемесячную вспашку на глубину пахотного горизонта в течение вегетационного периода, а во второй год вносят отработанные пивные дрожжи в концентрации 5-10% к объему пахотного горизонта и проводят посев нефтетолерантных трав» [22]. Как поясняют авторы, «отработанные пивные дрожжи имеют в своем составе 10-15% мертвых клеток, 60-80% гликогена. Кроме того, содержат соединения азота, этилового спирта, минеральных и органических кислот, в том числе молочно-с и уксусную, ростовые вещества, витамины, порифирины, ферменты. Данное предложение может стать весьма выгодным для сотрудничества именно на территории Самарской области. Интересным может стать и выводы авторов статьи «Рекуперация метана и добавление ценности дигестату биомассы, производимой в водоемах с

высоким содержанием водорослей, или отработанному активному илу, используемому для обработки стоков пивоварен», предложившие использовать техническую воду пивоварен, как питательную жидкость для микроорганизмов в процессе получения метана [22].

Еще одним интересным и экономически выгодным методом может быть «активизация биодegradации осуществляется за счет поддержания оптимальной температуры. Так, загрязненную почву зимой для повышения температуры покрывают черной полиэтиленовой пленкой, летом такую же пленку, только прозрачную, используют для снижения испарения с поверхности.

Также, для расчетов кинетических процессов были рассмотрены химические и физические процессы, представленные в статьях «Влияние анаэробного гранулированного ила на обработку обратной воды в биореакторе с восходящим потоком анаэробного ила: сравнение мезофильных и термофильных условий» [23] и «Ускорение гидролиза осадка отходов за счет предварительной обработки алкилполиглюкозой в сочетании с биологическим процессом термофильных бактерий: активность гидролитических ферментов и преобразование органических веществ» [23]. Где, авторы работ, рассматривают возможные варианты протекания процессов разложения нефтяных шламов в различных температурных диапазонах. Так, по результатам исследований было установлено, что наилучшими температурные режимы являются 25-55<sup>0</sup>С. При этом, «работа» микроорганизмов по обезвреживанию нефтешлама, рост их количества начинается при температуре окружающей среды выше 5<sup>0</sup>С.

Для выявления пригодности нефтешлама и подбора нужной технологии необходимо провести экспериментальные исследования с целью анализа его химического состава и свойств. Что в дальнейшем позволит оценить качество выбранной технологии по обезвреживанию донного нефтяного шлама.

Широко применяемым методом для утилизации продуктов переработки и обезвреживания нефтешлама является его использование в строительных

работах. То есть, при выборе технологии необходимо учитывать эколого-экономическое обоснование выбора и перспективность реализации технологии.

## **2.4 Анализ распределения температур в нефтесодержащих буртах**

Учитывать специфику обустройства технологической площадки, применяемой на территории технологического полигона АО «Самаранефтигаз», по биорекультивации нефтесодержащих отходов, согласно регламенту по их обезвреживанию препаратом «Гумиком» выполняются работы по [24]:

- подготовки технологической площадки для размещения буртов (обустройство площадки, укладка подложки и тд);

- подготовительный этап (завоз всех необходимых компонентов на производственную площадку, входной контроль отходов производства, используемых для регулировки pH (фосфогипс, глиногипс), на содержание тяжелых металлов производится до транспортировки на площадку ремедиации, проводится расчёт дозировки микробиологического препарата, минеральных удобрений, структуратора-грунта (как правило это плодородные земли), его замеса с нефтешламом в соотношении 1:1;

- после замеса подготовленного грунта в нефтешлам производится формирование буртов, представляющего из себя земляные насыпи в виде параллельных гребней, максимальной высоты - 5 метров, и максимального расстояния между гребнями - 10 метров, как уже ранее показывалось на рисунке 5.

Определение температуры в буртах определяется в дни промежуточного контроля. Для определения температуры используется погружная термопара, закрепленная на разлинованной рейке. Результаты измерений выводятся на экран цифрового мультиметра с функцией измерения температуры. Замер температуры осуществляется в нескольких точках по длине бурта с двух

сторон (через каждый 20 метров), после чего значения со всех точек усредняли. Схема уровневого измерения температуры представлена на рисунке 20.

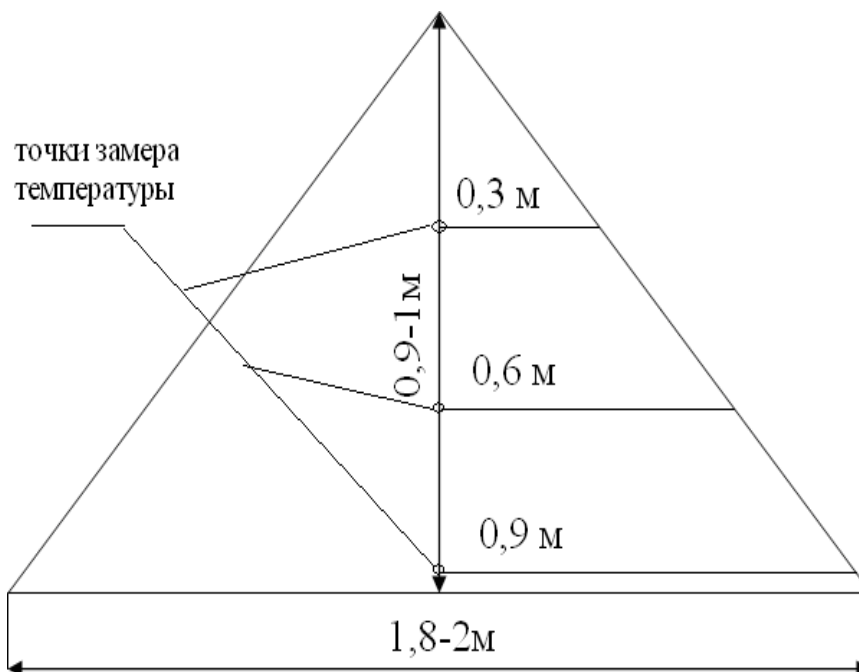


Рисунок 20 – Схема измерения температуры

Для определения насыпной плотности в неуплотнённом состоянии испытания замеры проводились в мерном цилиндрическом сосуде вместимостью 100 мл.

Вычисления проводились формуле 14:

$$\rho = \frac{m\rho_{\text{в}}}{m + m_1 + m_2} \quad (14)$$

где  $m$  – масса навески порошка, высушенного до постоянной массы (г);  
 $m_1$  – масса пикнометра с дистиллированной водой (г);  
 $m_2$  – масса пикнометра с навеской и дистиллированной водой после удаления пузырьков воздуха (г);

$\rho_{\text{в}}$  – плотность воды, равная 1 г/см<sup>3</sup>.

Истинная плотность материала в нашем исследовании составляет  $1,124 \pm 0,01$  г/см<sup>3</sup>, а насыпная  $0,475 \pm 0,01$  г/см<sup>3</sup>.

Пористость пробы вычисляют по формуле 15:

$$V_{\text{пор}} = \left(1 - \frac{\rho_k}{\rho}\right) \quad (15)$$

где  $\rho_k$  – насыпная плотность, г/см<sup>3</sup>;

$\rho$  – истинная плотность, г/см<sup>3</sup>.

Пористость материала составляет около 50%.

Отбор проб для определения плотности и пористости производилось одновременно с отбором проб для определения процентного содержания нефтепродуктов через каждые 2-3 дня. На заключительной стадии процесса биоремедиации проводится анализ полученного органоминерального грунта с целью оценки его дальнейшего применения

Лабораторные исследования переработанного отхода проводятся в первую очередь для определения его воздействия на окружающую среду. Цикл работ делится на два этапа, в первую очередь определяется состав отходов и рассчитывается его класс опасности, а на втором проводится определение класса опасности методом биотестирования

В данной работе определены параметры, определяющие кинетические характеристики.

Отбор проб производился (из 10 точек) из каждого бурта, масса каждой пробы 1 кг, после этого пробы упаковывались и направлялись в лабораторию. Из отобранных проб определяли содержание нефтепродуктов методом инфракрасной спектрометрии. Вычисление точного содержания нефтепродуктов производилось по градуировочному графику, построенному по калибровочным растворам стандартного образца [25].

Как видно из вышесказанного, при осуществлении технологического



процесса осуществляется теплообмен между буртом и окружающей средой, на протяжении вегетационного периода значительно изменяются температуры бурта и среды, а соответственно и их физико-химические параметры. Теплота подводится в виде лучистой энергии Солнца и конвективно с потоками воздуха; в то же время при протекании биохимических реакций происходит потребление или выделение тепла. Таким образом, процесс теплообмена при биологической деструкции нефтешлама с трудом поддается математическому описанию [25].

## **2.5 Моделирование биологического процесса разложения отходов нефтешлама**

Для построения модели приведем ряд формул. Скорость потребления субстрата определяется по формуле 16:

$$Q_s = -\frac{dS}{dt}, \quad (16)$$

где  $Q_s$  – скорость потребления субстрата,  $\text{кг}_{\text{нефтепр}}/\text{сут}$ ;

$dS$  – изменение количества субстрата нефтепродукта,  $\frac{\text{кг}_{\text{нефтепр}}}{\text{кг}_{\text{смесь}}}$ ;

$dt$  – интервал времени, сут.

Формула 17 по сути идентичная уравнению скорости химической реакции, формула 17:

$$r = \frac{dC}{d\tau} \quad (17)$$

При описании кинетики биодеструкции многокомпонентных систем часто пользуются уравнением кинетики реакций первого порядка. Чтобы доказать обоснованность применения данной формулы, построим графики, отображающие зависимость концентрации субстрата от времени. Для этого нами были определены концентрации субстрата, измерения велись в течении 6 месяцев в два этапа [36]. Поскольку на двух этапах условия разнятся, необходимо рассчитывать кинетику обеих стадий.

Результаты измерений занесены в таблицы 12, 13, 14, 15:

Таблица 12 – Зависимость концентрации субстрата от времени

Т, сут	Условия (Значение S)					
	1	2	3	4	5	6
0	39,80	39,80	39,80	39,80	39,80	39,80
30	33,13	32,38	33,92	33,83	34,06	35,12
60	27,58	26,34	28,90	28,77	29,15	30,99
90	22,97	21,43	24,64	24,46	24,95	27,38

Таблица 13 – Зависимость логарифма концентрации субстрата от времени

Т, сут	Условия (Значение lnS)					
	1	2	3	4	5	6
0	3,683867	3,683867	3,683867	3,683867	3,683867	3,683867
30	3,500439	3,477541	3,524005	3,521348	3,528124	3,558771
60	3,317091	3,271089	3,363842	3,359333	3,372455	3,433665
90	3,134189	3,064792	3,204371	3,197039	3,216874	3,309813

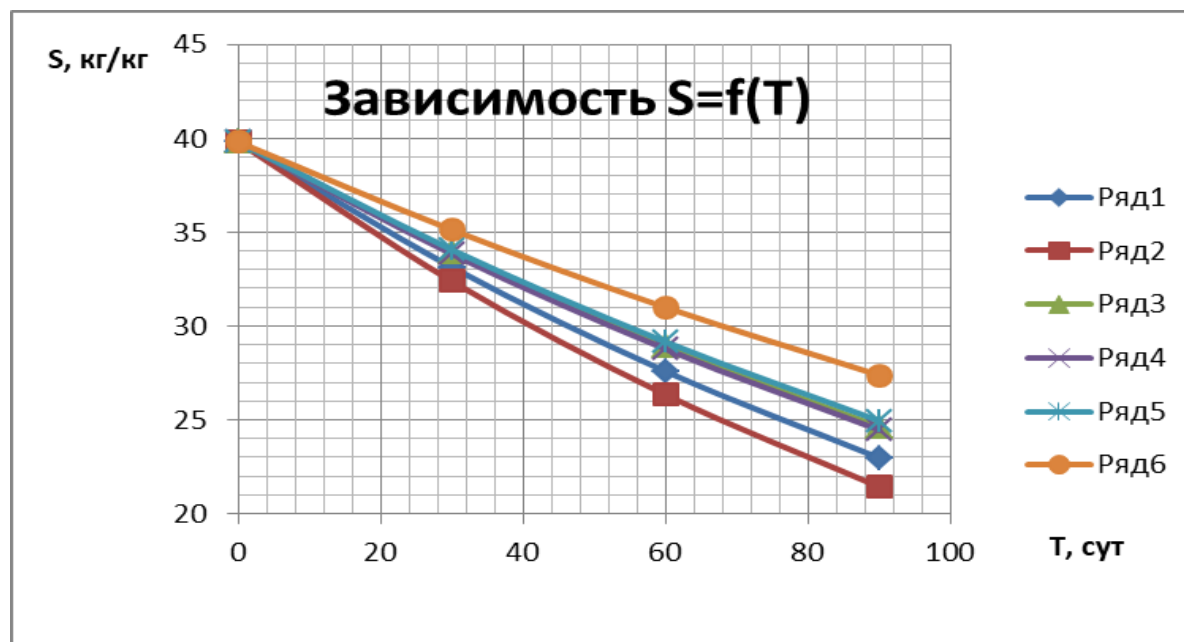
Таблица 14 – Зависимость величины  $1/S$  от времени

Т, сут	Условия (Значение $1/S$ )					
	1	2	3	4	5	6
0	0,025126	0,025126	0,025126	0,025126	0,025126	0,025126
30	0,030184	0,030883	0,029481	0,02956	0,02936	0,028474
60	0,036258	0,037965	0,034602	0,034758	0,034305	0,032268
90	0,043535	0,046664	0,040584	0,040883	0,04008	0,036523

Таблица 15 – Зависимость величины  $1/S^2$  от времени

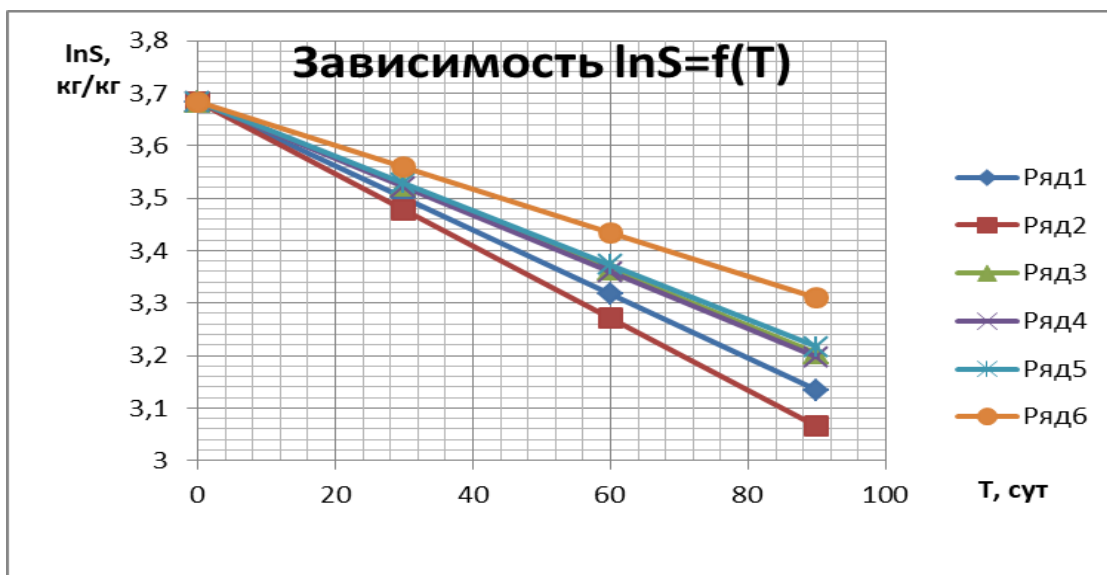
Т, сут	Условия (Значение $1/S^2$ )					
	1	2	3	4	5	6
0	0,000631	0,000631	0,000631	0,000631	0,000631	0,000631
30	0,000911	0,000954	0,000869	0,000874	0,000862	0,000811
60	0,001315	0,001441	0,001197	0,001208	0,001177	0,001041
90	0,001895	0,002177	0,001647	0,001671	0,001606	0,001334

Результаты расчетов представим в виде графиков на рисунках 21, 22, 23, 24.



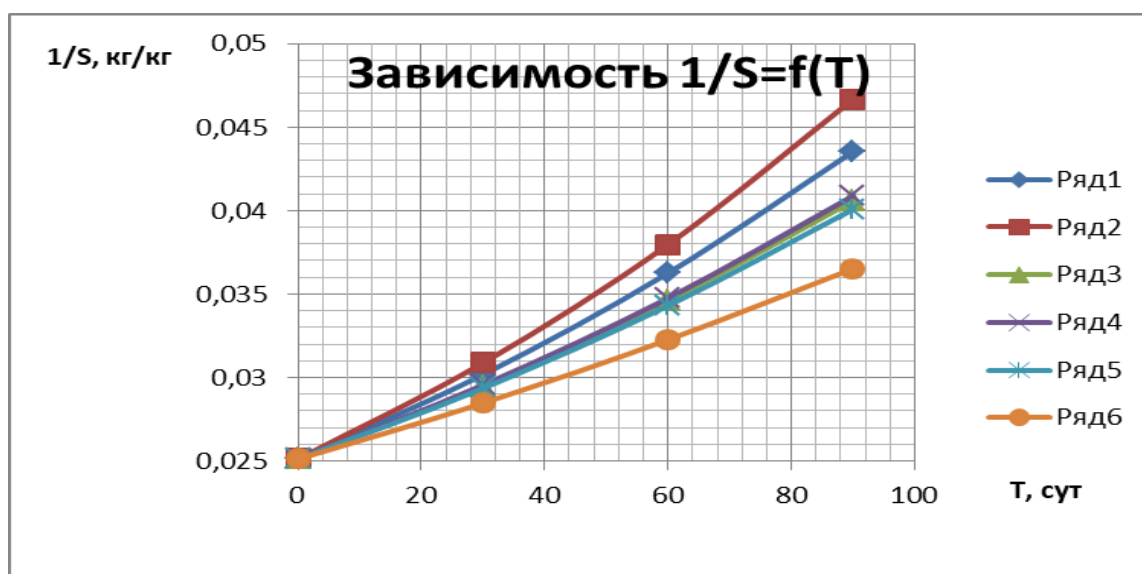
Ряд 1 – кинетическая кривая для условия 1, ряд 2 – кинетическая кривая для условия 2, ряд 3 – кинетическая кривая для условия 3, ряд 4 – кинетическая кривая для условия 4, ряд 5 – кинетическая кривая для условия 5, ряд 6 – кинетическая кривая для условия 6

Рисунок 21 – Графики предполагаемого нулевого порядка



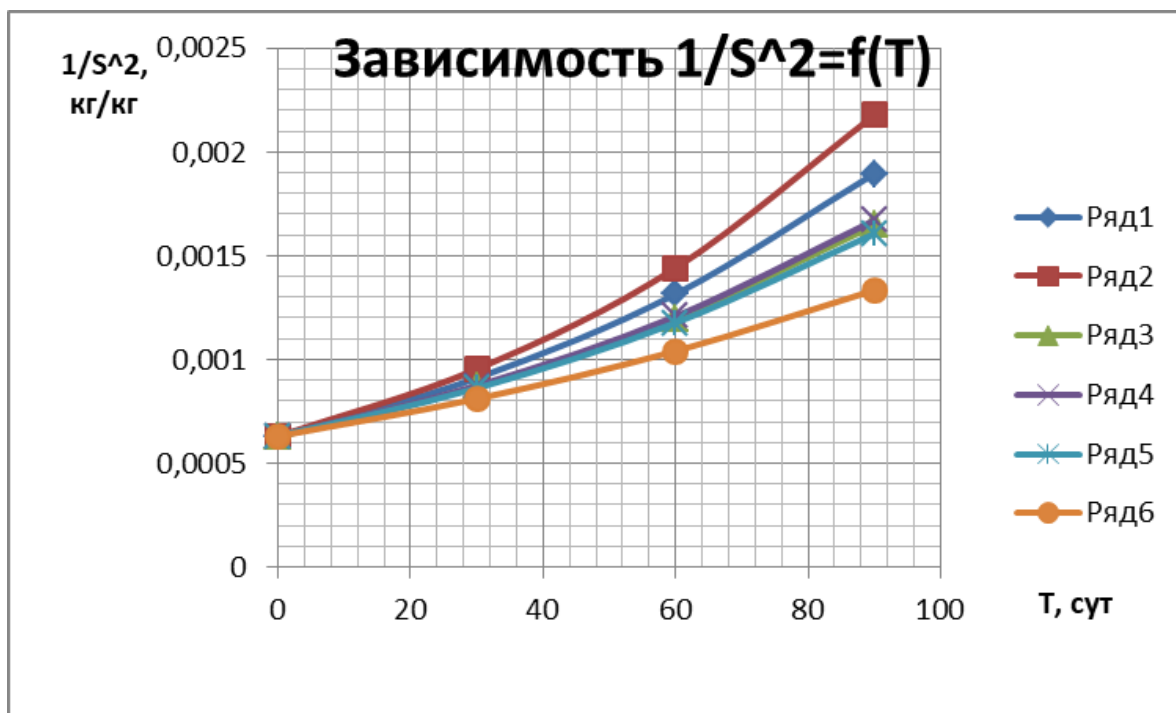
Ряд 1–кинетическая кривая для условия 1, ряд 2–кинетическая кривая для условия 2, ряд 3–кинетическая кривая для условия 3, ряд 4–кинетическая кривая для условия 4, ряд 5–кинетическая кривая для условия 5, ряд 6–кинетическая кривая для условия 6

Рисунок 22 – Графики предполагаемого первого порядка



Ряд 1–кинетическая кривая для условия 1, ряд 2–кинетическая кривая для условия 2, ряд 3–кинетическая кривая для условия 3, ряд 4–кинетическая кривая для условия 4, ряд 5–кинетическая кривая для условия 5, ряд 6–кинетическая кривая для условия 6

Рисунок 23 – Графики предполагаемого второго порядка



Ряд 1—кинетическая кривая для условия 1, ряд 2—кинетическая кривая для условия 2, ряд 3—кинетическая кривая для условия 3, ряд 4—кинетическая кривая для условия 4, ряд 5—кинетическая кривая для условия 5, ряд 6—кинетическая кривая для условия 6

Рисунок 24 – Графики предполагаемого третьего порядка

Линейная зависимость наблюдается только на графике предполагаемого первого порядка, таким образом, мы доказали, что процесс биодegradации может быть справедливо описан уравнением кинетики первого порядка.

Определим константы скоростей для всех условий по формуле 18:

$$k = \frac{\ln \frac{S_0}{S}}{\tau} \quad (18)$$

где  $k$  – константа скорости реакции,  $\text{кг}_{\text{нефтепр}}/(\text{кг}_{\text{смесь}} \cdot \text{сут})$ .

$$k = \frac{\ln \frac{39,80}{22,97}}{90} = 0,00611 \text{ кг}_{\text{нефтепр}}/(\text{кг}_{\text{смесь}} \cdot \text{сут})$$

$$k = \frac{\ln \frac{39,80}{21,43}}{90} = 0,00688 \text{ кг}_{\text{нефтепр}} / (\text{кг}_{\text{смесь}} \cdot \text{сут})$$

$$k = \frac{\ln \frac{39,80}{24,64}}{90} = 0,00533 \text{ кг}_{\text{нефтепр}} / (\text{кг}_{\text{смесь}} \cdot \text{сут})$$

$$k = \frac{\ln \frac{39,80}{24,46}}{90} = 0,00541 \text{ кг}_{\text{нефтепр}} / (\text{кг}_{\text{смесь}} \cdot \text{сут})$$

$$k = \frac{\ln \frac{39,80}{24,95}}{90} = 0,00519 \text{ кг}_{\text{нефтепр}} / (\text{кг}_{\text{смесь}} \cdot \text{сут})$$

$$k = \frac{\ln \frac{39,80}{27,38}}{90} = 0,00416 \text{ кг}_{\text{нефтепр}} / (\text{кг}_{\text{смесь}} \cdot \text{сут})$$

Сравнивая константы скоростей, заключим, что условия 2 наиболее благоприятны и обеспечивают большую скорость протекания процесса.

Таким образом, кинетическая модель будет выражаться кинетически уравнением, полученным преобразованием формулы 19 и приведенным в формуле 19:

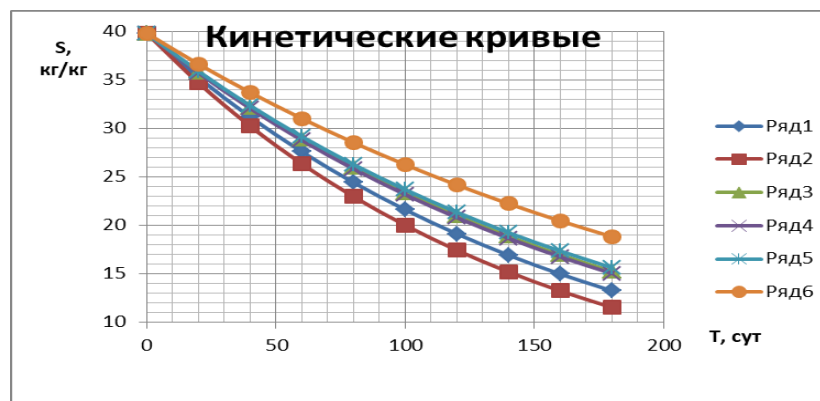
$$S = e^{\ln S_0 - kt} \quad (19)$$

В таблице 16 приведем расчеты согласно формуле 19.

Таблица 16 – Расчеты для построения кинетических кривых

Условия	Время, сут									
	0	20	40	60	80	100	120	140	160	180
1	39,8	35,22185999	31,17033721	27,58485561	24,41180709	21,60375003	19,11869997	16,91950185	14,9732745	13,25091905
2	39,8	34,6835986	30,22492491	26,33942622	22,95341925	20,00269296	17,43129079	15,19044957	13,23767475	11,53593461
3	39,8	35,77562918	32,15818198	28,9065124	25,98363488	23,35630367	20,99463465	18,87176543	16,96354979	15,24828309
4	39,8	35,71843394	32,05544027	28,76809361	25,81787063	23,17019866	20,7940505	18,66158088	16,7478001	15,03028119
5	39,8	35,87594131	32,33877298	29,15034979	26,27628739	23,68559156	21,35032394	19,24530072	17,34782108	15,63742238
6	39,8	36,6226504	33,69895784	31,00867215	28,53315979	26,25527477	24,15923992	22,23053762	20,45580923	18,82276257

На основе этих данных построим кинетические кривые на рисунке 25.



Ряд 1–кинетическая кривая для условия 1, ряд 2–кинетическая кривая для условия 2, ряд 3–кинетическая кривая для условия 3, ряд 4–кинетическая кривая для условия 4, ряд 5–кинетическая кривая для условия 5, ряд 6–кинетическая кривая для условия 6

Рисунок 25 – Кинетические кривые

Выше было осуществлено моделирование кинетики первого этапа.  
 Приступим к моделированию кинетики второго этапа.

Результаты измерений занесены в таблицы 17, 18, 19, 20:

Таблица 17 – Зависимость концентрации субстрата от времени

Т, сут	Условия (Значение S)					
	1	2	3	4	5	6
0	22,97	21,43	24,64	24,46	24,95	27,38
30	17,35	16,13	19,08	19,50	20,37	22,77
60	13,10	12,13	14,78	15,54	16,63	18,93
90	9,89	9,13	11,45	12,37	13,58	15,74

Таблица 18 – Зависимость логарифма концентрации субстрата от времени

Т, су т	Условия (Значение lnS)					
	1	2	3	4	5	6
0	3,13418901 7	3,06479180 9	3,20437113 9	3,19703913	3,21687382 2	3,30981282
30	2,85359250 6	2,78068089 2	2,94864066 6	2,97041446 6	3,01406323	3,12544388
60	2,57261223	2,49568172 3	2,69327491 6	2,74341734 5	2,81120829 3	2,94074796 5
90	2,29152414 6	2,21156569 5	2,43798973	2,51527418 6	2,60859812 2	2,75620524 3

Таблица 19 – Зависимость величины 1/ S от времени

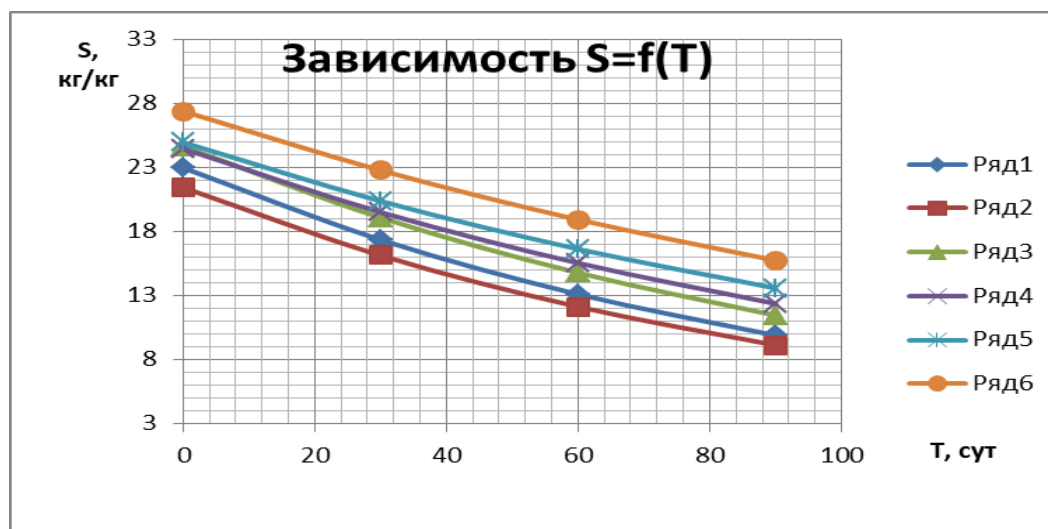
Т, су т	Условия (Значение 1/S)					
	1	2	3	4	5	6
0	0,04353504 6	0,04666355 6	0,04058441 6	0,04088307 4	0,04008016	0,03652300 9
30	0,05763688 8	0,06199628	0,05241090 1	0,05128205 1	0,04909180 2	0,04391743 5
60	0,07633587 8	0,08244023 1	0,06765899 9	0,06435006 4	0,06013229 1	0,05282620 2
90	0,10111223 5	0,10952902 5	0,08733624 5	0,08084074 4	0,07363770 3	0,06353240 2

Таблица 20 – Зависимость величины 1/S^2 от времени



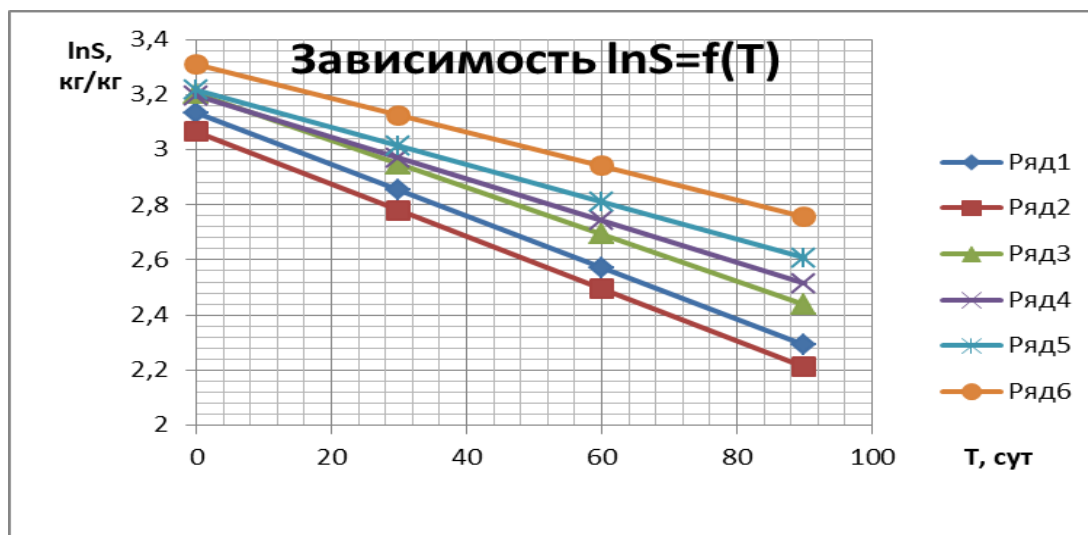
Т, су т	Условия (Значение 1/S <sup>2</sup> )					
	1	2	3	4	5	6
0	0,0018953	0,00217748 7	0,00164709 5	0,00167142 6	0,00160641 9	0,00133393
30	0,00332201 1	0,00384353 9	0,00274690 3	0,00262984 9	0,00241000 5	0,00192874 1
60	0,00582716 6	0,00679639 2	0,00457774	0,00414093 1	0,00361589 2	0,00279060 8
90	0,01022368 4	0,01199660 7	0,00762762	0,00653522 6	0,00542251 1	0,00403636 6

Результаты расчетов представим в виде графиков на рисунках 26, 27, 28, 29.



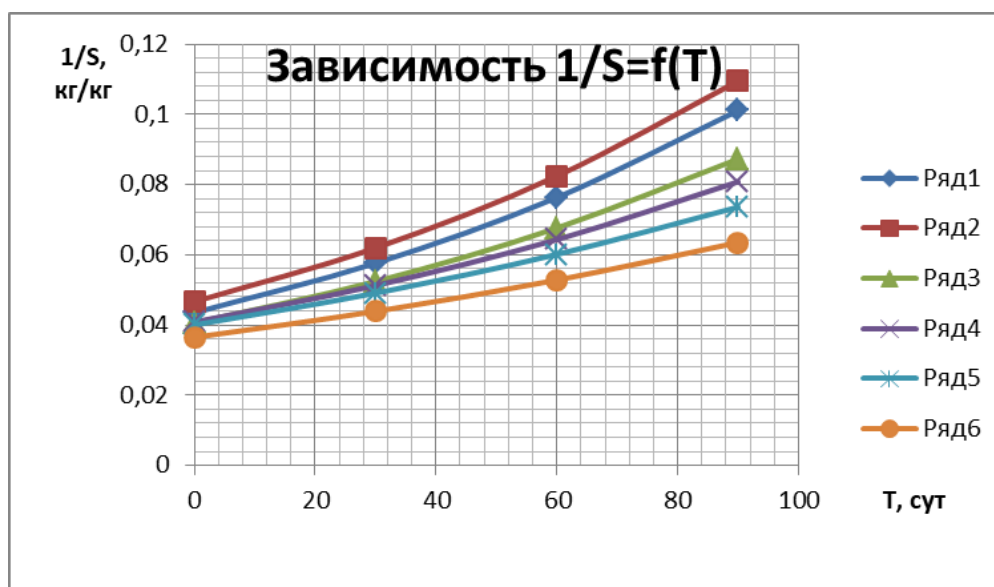
Ряд 1–кинетическая кривая для условия 1, ряд 2–кинетическая кривая для условия 2, ряд 3–кинетическая кривая для условия 3, ряд 4–кинетическая кривая для условия 4, ряд 5–кинетическая кривая для условия 5, ряд 6–кинетическая кривая для условия 6

Рисунок 26 – Графики предполагаемого нулевого порядка



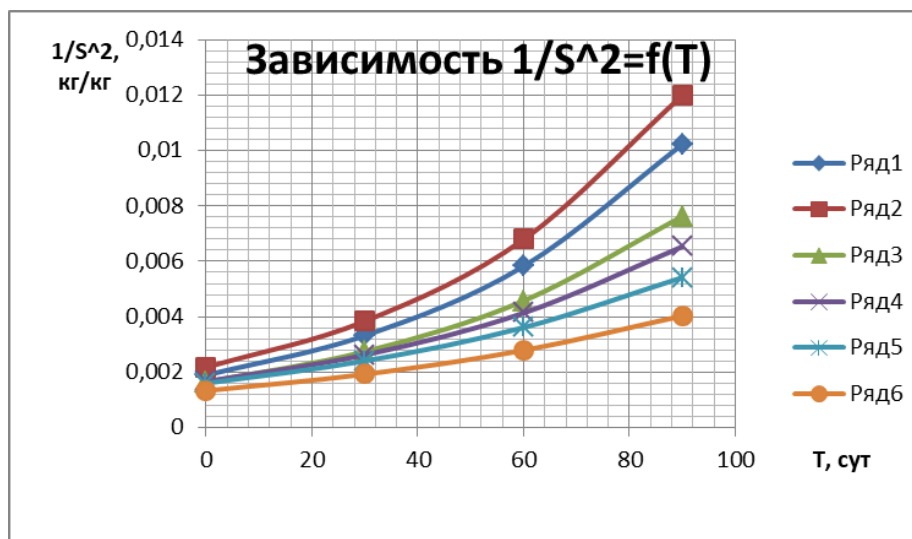
Ряд 1–кинетическая кривая для условия 1, ряд 2–кинетическая кривая для условия 2, ряд 3–кинетическая кривая для условия 3, ряд 4–кинетическая кривая для условия 4, ряд 5–кинетическая кривая для условия 5, ряд 6–кинетическая кривая для условия 6

Рисунок 27 – Графики предполагаемого первого порядка



Ряд 1–кинетическая кривая для условия 1, ряд 2–кинетическая кривая для условия 2, ряд 3–кинетическая кривая для условия 3, ряд 4–кинетическая кривая для условия 4, ряд 5–кинетическая кривая для условия 5, ряд 6–кинетическая кривая для условия 6

Рисунок 28 – Графики предполагаемого второго порядка



Ряд 1–кинетическая кривая для условия 1, ряд 2–кинетическая кривая для условия 2, ряд 3–кинетическая кривая для условия 3, ряд 4–кинетическая кривая для условия 4, ряд 5–кинетическая кривая для условия 5, ряд 6–кинетическая кривая для условия 6

Рисунок 29 – Графики предполагаемого третьего порядка

Линейная зависимость наблюдается только на графике предполагаемого первого порядка, таким образом, мы доказали, что процесс биодegradации может быть справедливо описан уравнением кинетики первого порядка.

Определим константы скоростей для всех условий по формуле 19:

$$k = \frac{\ln \frac{22.97}{9.89}}{90} = 0,00936 \text{ кг}_{\text{нефтепр}} / (\text{кг}_{\text{смесь}} \cdot \text{сут})$$

$$k = \frac{\ln \frac{21.43}{9.13}}{90} = 0,00948 \text{ кг}_{\text{нефтепр}} / (\text{кг}_{\text{смесь}} \cdot \text{сут})$$

$$k = \frac{\ln \frac{24.64}{11.45}}{90} = 0,00852 \text{ кг}_{\text{нефтепр}} / (\text{кг}_{\text{смесь}} \cdot \text{сут})$$

$$k = \frac{\ln \frac{24.46}{12.36}}{90} = 0,00756 \text{ кг}_{\text{нефтепр}} / (\text{кг}_{\text{смесь}} \cdot \text{сут})$$

$$k = \frac{\ln \frac{24.95}{13.58}}{90} = 0,00676 \text{ кг}_{\text{нефтепр}} / (\text{кг}_{\text{смесь}} \cdot \text{сут})$$

$$k = \frac{\ln \frac{27.38}{15.74}}{90} = 0,00615 \text{ кг}_{\text{нефтепр}} / (\text{кг}_{\text{смесь}} \cdot \text{сут})$$

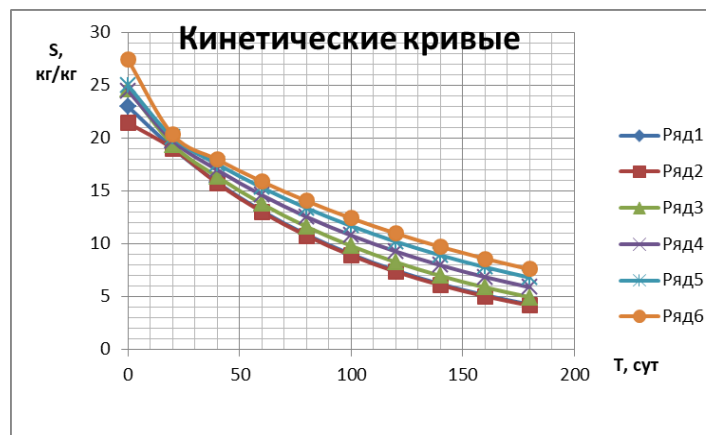
Сравнивая константы скоростей, заключим, что условия 2 наиболее благоприятны и обеспечивают большую скорость протекания процесса. Также стоит отметить, что добавление жмыха увеличило константу скорости реакции во всех условиях.

В таблице 21 приведем расчеты согласно формуле 20.

Таблица 21 – Расчеты для построения кинетических кривых

Условия	Время, сут									
	0	20	40	60	80	100	120	140	160	180
1	39,8	35,2218599	31,1703372	27,5848556	24,4118070	21,6037500	19,1186999	16,9195018	14,973274	13,2509190
2	39,8	34,6835986	30,2249249	26,3394262	22,9534192	20,0026929	17,4312907	15,1904495	13,237674	11,5359346
3	39,8	35,7756291	32,1581819	28,9065124	25,9836348	23,3563036	20,9946346	18,8717654	16,963549	15,2482830
4	39,8	35,7184339	32,0554402	28,7680936	25,8178706	23,1701986	20,7940505	18,6615808	16,747800	15,0302811
5	39,8	35,8759413	32,3387729	29,1503497	26,2762873	23,6855915	21,3503239	19,2453007	17,347821	15,6374223
6	39,8	36,6226504	33,6989578	31,0086721	28,5331597	26,2552747	24,1592399	22,2305376	20,455809	18,8227625

На основе этих данных построим кинетические кривые (рисунок 30):



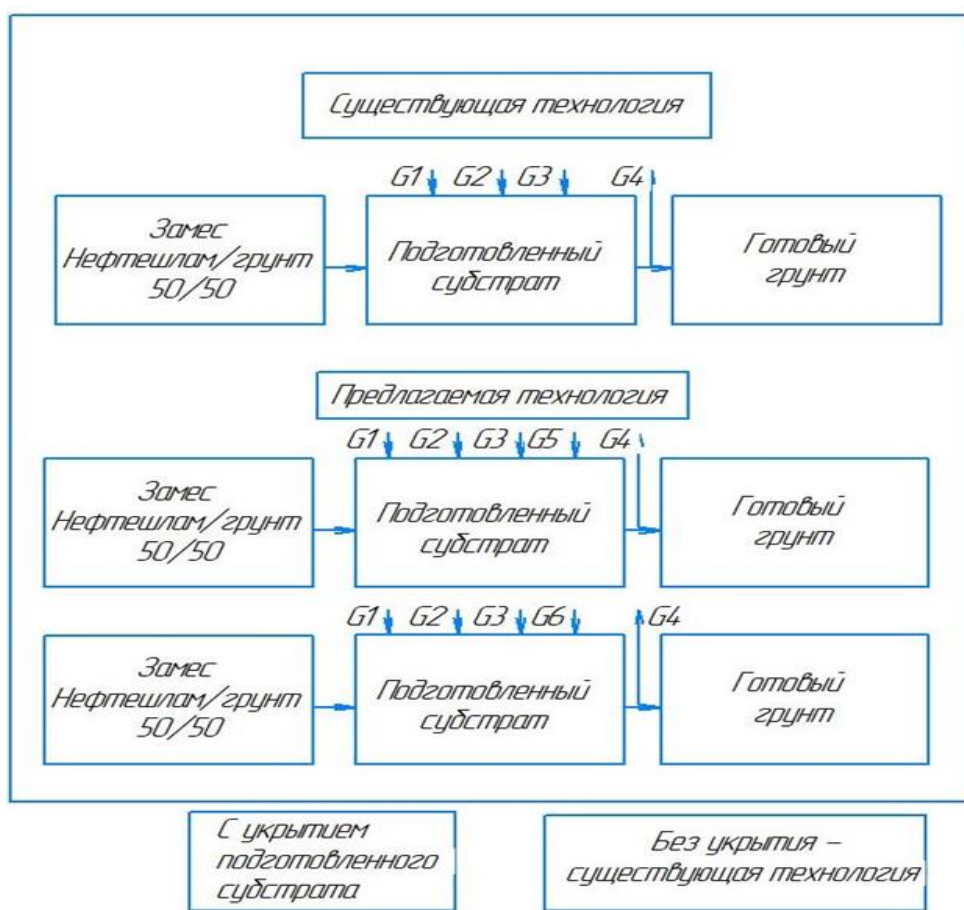
Ряд 1–кинетическая кривая для условия 1, ряд 2–кинетическая кривая для условия 2, ряд 3–кинетическая кривая для условия 3, ряд 4–кинетическая кривая для условия 4, ряд 5–кинетическая кривая для условия 5, ряд 6–кинетическая кривая для условия 6

Рисунок 30 – Кинетические кривые

В данном разделе была осуществлена разработка кинетических моделей биодеструкции нефтешлама.

## 2.6 Проведение экспериментов выбранных технологий по обезвреживанию отходов нефтешламов

Проведя исследования, описанные в пп 2.1- 2.3 было предложено провести исследования по обезвреживанию отходов нефтешлама на основе применяющейся технологии препарата «Гумиком» представленного на рисунке 31:



$G_1$ –известь,  $G_2$ –препарат «Гумиком»,  $G_3$ – минеральные удобрения,  $G_4$  – масса растений, образующаяся в период медиации,  $G_5$  – пивной жмых,  $G_6$  – биопрепарат для компостирования выгребных и компостных ям

Рисунок 31 – Предлагаемая технология процесса биоремедиация нефтешлама

В 1,5кг нефтешлама примешали 1,5кг почвы. Затем внесли 6г гашеной извести, 0,24кг мочевины, 0,004кг суперфосфата, 0,05кг калийной селитры, 0,24кг соломы. Хорошенько пролили его препаратом «Гумиком» объемом 0,9кг, предварительно растворив его в воде объемом 2л. Тщательно перемешали получившийся субстрат и разделили его на 6 опытных образцов.

В образцы 1 и 4 добавили по 0,45кг или 15% отработанного пивного жмыха.

В образцы 2 и 5 добавили по 0,45мл/кг или 15%, согласно инструкции по применению, препарат, применяемый в компостировании зеленой массы растений и выгребных ям.

Контрольные образцы 3 и 6 оставили без изменений.

Образцы 1,2,3 были накрыты полиэтиленовой крышкой, что создавало парниковый эффект. Образцы 4,5,6 находились без какого-либо укрытия, что полностью повторяло условия содержания обезвреживаемого нефтешлама на технологической площадке (рисунок 32):



Рисунок 32 – Замешанные образцы исследуемых отходов нефтешлама

Процесс обезвреживания нефтешлама был разделен на два этапа. Включающих в себя 60 суток биологического обезвреживания отходов нефтешламов и 30 суток этапа фиторемедиации.



По истечению первого этапа, проводимого на протяжении 90 суток, в течении которых проводились замеры изменения биомассы в субстрате. На рисунках 33 и 34 представлен субстрат на 60 и 90 сутки исследований, начало и окончание этапа фиторемедиации, соответственно:



Рисунок 33 – Засев исследуемого субстрата фиторемедиантами



Рисунок 34 – Прорастание фиторемедиантов в исследуемом субстрате

По истечению второго этапа биоремедиации, данные исследования показаны в таблице 22, визуальнo, образцы также изменились. Грунт стал более рыхлым, воздухопроницаемым, при «буртовании» исчез ранее ощущаемый запах нефтепродуктов, что также говорит о качественном изменении грунта.



Таблица 22 – Результаты проведенных экспериментов

Наименование показателей в нефтешламе	Методика	Показатели исходного продукта	Результат после первого этапа обезвреживания нефтешлама						Результат после второго этапа обезвреживания нефтешлама					
			№ пробы						№ пробы					
			1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
Содержание мехпримесей, %	ГОСТ 6370	43,34	44,00						46,50					
Содержание нефтепродукта, %	ПНД Ф16.1:2:2:2.3:3.64-10	39,89	22,97	21,43	24,64	24,46	24,95	27,38	9,89	9,13	11,45	12,37	13,58	15,74
Класс опасности	ПНД Ф Т 14.1:2:3:4.10-04 ; Т 16.1:2:2.3:3.7-04	3	3	3	3	3	3	3	4	4	3-4	3-4	3-4	3-4
Расход воды на технологический процесс, мл/кг	-	-	5	5	5	10	10	10	4	4	4	10	10	10

Из таблицы видно, что в процессе обезвреживания отходов нефтешла находящихся в активе АО «Самаранефтегаз» биологическим методом наиболее эффективными стали образцы 1,2, 4 и 5, в которые были внесены помимо аборигенных почвенных микроорганизмов дополнительные виды бактерий, применяемых для компостирования почв и выгребных ям, а также пивной жмых.

Вывод: в данном разделе нами был проведен анализ применяемой на полигонах ОА «Самаранефтегаз» технологии по обезвреживанию отходов нефтешламов препаратом «Гумиком», анализ распределения температур в нефтешламовых буртах, приведен расчет материального баланса данной технологии. Проведены лабораторные исследования качественного и количественного состава обезвреживаемого нефтешлама, по результатам которых было установлено, что отходы нефтешлама содержат 26,2% механических примесей, 28% воды, 11,1г ароматических углеводов, 39,8% нефтепродуктов.

Был проведен анализ существующих технологий, патентный поиск, который позволит сократить срок биоремедиации отходов нефтешламов при этом не изменив его целевого качества и позволит в дальнейшем применять его в строительстве автомобильных дорог, зданий и сооружений. Также, обезвреженный нефтешлам возможно применять для отсыпки буртов в процессе захоронения ТКО или ввести его в повторный процесс биоремедиации, что позволит предприятию уменьшить расход плодородных почв в дальнейшем.

Так, согласно исследованию, было доказано, что обезвреживание отходов нефтешлама может сократить на один сезон биоремедиации, уменьшив тем самым объемы выплат платы за негативное воздействие на окружающую среду, сократив период до полной ликвидации нефтешламовых полигонов, находящихся на балансе предприятия многие десятилетия.

Используя отработанный пивной жмых, предприятие может не только сократить свои расходы путем ускорения процесса ремедиации, но и компенсировать затраты путем заключения контрактов по ликвидации отходов производства пивоваренных предприятий.

## Заключение

В работе был проведен анализ образования отходов нефтешлама и объяснено, что состав отходов нефтешлама зависит от происхождения, от месторождения добычи нефти и от «старения» донного ила нефтяных амбаров под действием температур, осадков, давления.

Изучив информацию, представленную в ИТС НДТ нами был выбран биологический метод обезвреживания отходов нефтешламов по нескольким причинам:

- самый распространенный метод обезвреживания отходов нефтешламов;
- экономически выгодный метод обезвреживания отходов нефтешламов.

Так, согласно ИТС НДТ из 40 опрошенных компаний, занимающихся добычей, переработкой и транспортировкой нефти, следовательно, имеющих в своих активах отходы нефтешламов 28 предприятий сообщили о том, что обезвреживание отходов осуществляют биологическим методом. При этом прослеживается прямая зависимость – объемы отходов нефтешламов и затрат на его обезвреживание. Из раскрытой опрашиваемыми предприятиями информации следует, что самым эффективным методом являются биопрепараты, содержащие сторонние виды микроорганизмы, используемые в процессах обезвреживания отходов нефтешламов.

Применяемая АО «Самаранефтегаз» технология использования «Гумиком» показала свою эффективность в части большого объема обезвреживания отходов нефтешламов и зарекомендовала себя с положительной стороны. Также, применение «Гумикома» весьма экономически выгодно. Однако, присутствуют и недостатки в виде привлечения больших площадей, занимаемых под процесс ремедиации, так и сроков – три года.

В работе был изучен процесс существующих технологий и проведен патентный поиск, по результатам которого были выбраны самые эффективные.

Проведенные в работе расчеты математического моделирования кинетических процессов биоремедиации отходов нефтешламов доказал свою эффективность, доказав тем самым обоснованность привлечения в процесс сторонних микроорганизмов.

В свою очередь, лабораторные исследования, доказали, что обезвреживание отходов нефтешлама можно сократить на один сезон, уменьшив тем самым объемы выплат платы за негативное воздействие на окружающую среду, сократив период до полной ликвидации нефтешламовых полигонов, находящихся на балансе предприятия многие десятилетия.

Используя отработанный пивной жмых, предприятие может не только сократить свои расходы путем ускорения процесса ремедиации, но и компенсировать затраты путем заключения контрактов по утилизации отходов производства пивоваренных предприятий.

## Список используемой литературы и используемых источников

1. Васильченко З.А., Ковалева В.И., Ляшенко А.В. «Критерии отнесения опасных отходов к классам опасности для окружающей природной среды: методическое пособие по применению /– М.». 2018. – С. 153 – 155.
2. Литвинова, Т.А. Экологические аспекты обезвреживания и утилизации углеводородсодержащих отходов нефтегазового комплекса: автореф. дис. канд. техн. наук: 03.02.08. – Краснодар. 2017. – С. 43 – 46.
3. Научно-методические подходы к оценке воздействия газонефтедобычи на экосистемы морей Арктики на примере Штокмановского проекта: монография / под общ. ред. Г.Г. Матишова, Б.А. Никитина – Апатиты: Мурманский морской биологический институт КНЦ РАН.
4. Рыльчикова А.В. Влияние шламовых амбаров «ОреховоЕрмаковского» месторождения на окружающую среду: выпускная квалификационная работа: 05.03.06. – Тюмень.– 2016. – 77 с. 15.
5. СНиП 2.01.28-85 «Пособие по проектированию полигонов по обезвреживанию и захоронению токсичных промышленных отходов».
6. Соловьянов, А.А. Переработка нефтешламов с использованием химических и биологических методов // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2019. – № 5. – С. 30–39
7. Технологический регламент «Ремедиация нефтезагрязнённых почв, грунтов, буровых шламов с использованием препарата «Гумиком»» - 2018.
8. Шпербер Д.Р. Разработка ресурсосберегающих технологий переработки нефтешлама: дис. канд. тех. Наук:03.02.08: защищена 06.05.2016.-Краснодар,2016-154 с.
9. Амбар [Электронный ресурс] URL: <http://www.ideasandmoney.ru/Content/Ntrr/51-244-03/1.gif> 1 (Дата обращения 13.05.2021).

10. Биологические методы очистки грунтов [Электронный ресурс] URL: [https://otherreferats.allbest.ru/ecology/00558507\\_0.html](https://otherreferats.allbest.ru/ecology/00558507_0.html) (Дата обращения 12.05.2021).

11. Гугл карта [Электронный ресурс] URL: <https://www.google.com/maps/place/%D0%9E%D0%BA%D1%82%D1%8F%D0%B1%D1%80%D1%8C%D1%81%D0%BA,+%D0%A1%D0%B0%D0%BC%D0%B0%D1%80%D1%BB./@55.354135,31.3330083,5z/data=!4m5!3m4!1s0x416856f0453c13bf:0x8b3163d04d308eb4!8m2!3d53.1835334!4d48.7690418?hl=ru> (Дата обращения 12.05.2021).

12. Козлова Н.О. «Совершенствование технологии получения строительных материалов из нефтешлама» [Электронный ресурс] URL: <https://dspace.tltsu.ru/handle/123456789/11294> (Дата обращения 23.05.2021).

13. Лаборатория Микробных Технологий [Электронный ресурс] URL: <https://dop-uni.ru/> (Дата обращения 13.05.2021).

14. Микробиологическое окисление углеводородов нефти и нефтепродуктов [Электронный ресурс] URL: [https://studbooks.net/913375/ekologiya/mikrobiologicheskoe\\_okislenie\\_uglevodorodov\\_nefti\\_nefteproduktov](https://studbooks.net/913375/ekologiya/mikrobiologicheskoe_okislenie_uglevodorodov_nefti_nefteproduktov) (Дата обращения 13.05.2021).

15. Носарев Н.С. Переработка нефтесодержащих отходов при ликвидации объектов их размещения на АО «Самаранефтегаз» [Электронный ресурс] URL: <https://dspace.tltsu.ru/handle/123456789/849> (Дата обращения 23.05.2021).

16. Процессы и аппараты химической технологии [Электронный ресурс] URL: [https://www.studmed.ru/baranov-da-kutepov-am-processy-i-apparaty\\_d2b0f589bf0.html](https://www.studmed.ru/baranov-da-kutepov-am-processy-i-apparaty_d2b0f589bf0.html) (Дата обращения 13.05.2021).

17. Опасные и вредные производственные факторы. Классификация» [Электронный ресурс] URL: <http://docs.cntd.ru/document/1200136071> (Дата обращения 14.05.2021).

18. Способ возведения дорожного основания [Электронный ресурс] URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/sovremennye> (Дата обращения 13.05.2021).

19. Способ рекультивации нефтезагрязненных почв [Электронный ресурс] URL: <https://patenton.ru/patent/SU1807069A1> (Дата обращения 15.05.2021)

20. Справочник ИТС НДТ 5-2016 [Электронный ресурс] URL: [https://www.gost.ru/portal/gost/home/activity/NDT/sprav\\_NDT\\_2016](https://www.gost.ru/portal/gost/home/activity/NDT/sprav_NDT_2016) (Дата обращения 22.05.2021).

21. Chin-Seng Liewa, Worapon Kiatkittipong, Jun-Wei Lima, Man-Kee Lam, Yeek-Chia Hod, Chii-Dong Hoe, Seteno K.O., Ntwampef Mardawani Mohamadg Anwar Usmanh «Stabilization of heavy metals loaded sewage sludge: Reviewing conventional to state-of-the-art thermal treatments in achieving energy sustainability».

22. Gamzenur Özsin, Esin Apaydın-Varol, Murat Kılıç, Ayşe E.Pütün, Ersan Pütün «Pyrolysis of petroleum sludge under non-isothermal conditions: Thermal decomposition behavior, kinetics, thermodynamics, and evolved gas analysis».

23. Julia Moltó, Agustín G.Barneto, José Ariza, Juan A.Conesa «Gas production during the pyrolysis and gasification of biological and physico-chemical sludges from oil refinery»

24. Pengtao Gao, Liang Guoa, Jian Sun, Yi Wang, Zonglian Shea, Mengchun Gao, Yangguo Zhao «Accelerating waste sludge hydrolysis with alkyl polyglucose pretreatment coupled with biological process of thermophilic bacteria: Hydrolytic enzyme activity and organic matters transformation».

25. Renato O.Araza, Sergio C.Capareda, Bjorn Ivan, G.Ofrasio, Alexander, Wei-Hsin Chen, Mark Daniel, G.de Lunacg «Low-temperature catalytic conversion of alkaline sewage sludge bio-oil to biodiesel: Product characteristics and reaction mechanisms»

## Приложение А

### **Комплекс работ по обезвреживанию нефтешлама, размещенного на территории объекта АО «Самаранефтегаз»**

Препарат «Гумиком» возможно использовать в ходе проведения работ на территориях Центрального Федерального округа в случаях:

- разработке проектов рекультивации и восстановлению земель, нарушенных в процессе добычи, переработки, хранения и транспортировки нефти;

- формировании планов по ликвидации последствий аварийных разливов нефти и нефтепродуктов предприятиями и организациями, осуществляющими добычу, транспортировку, переработку, хранение и использование газа, конденсата и нефти, в соответствии с постановлением Правительства РФ «О неотложных мерах по предупреждению и ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов» от 21 августа 2000 г. № 613 (с изменениями от 14.11.2014 г.).

- работы должны проводиться в вегетационный период с учетом климатических и почвенных особенностей регионов;

- целесообразность применения технологии оценивается по результатам предварительного мониторинга района проведения работ и характеристик объекта ремедиации;

- технология рекомендуется для применения во всех климатических зонах, для всех типов почв, кроме болотистых, подтопленных, при степени загрязнения нефтепродуктами до 15%. Технология не применяется при продолжительности безморозного периода менее 40 суток. Рекомендуемые температуры окружающей среды выше 50<sup>0</sup>С. Возможно использование технологии при отрицательных температурах в случае обезвреживания буровых шламов, осадков сточных вод (ОСВ) или засоленных грунтов, температура замерзания водной фазы в которых ниже 0<sup>0</sup>С. В этих случаях (обработка засоленных и гигроскопичных субстратов) нижний предел

Продолжение приложения А



применимости технологии определяется экспериментально в каждом конкретном случае;

– настройка параметров технологического процесса ремедиации (выбор технологической схемы, норм внесения реагентов, сроков и пр.) осуществляется на основании данных входного контроля объекта;

– продолжительность выполнения работ с использованием технологии зависит от длительности безморозного периода района проведения работ. Для Самарского и Оренбургского регионов процесс рекультивации может варьировать от 0,7 до 2 сезонов [18].

Таблица А.1 – Зависимость температуры с продолжительность переработки

Длительность безморозного периода региона, сутки	Уровень загрязнения нефтью, нефтепродуктами, %	Длительность процесса, сезонов
100 – 130	5	0,7
	10	1,5
	15	2

Следует отметить, что производители «Гумиком» не рекомендуют использование препарата в регионах, где продолжительность благоприятного периода менее 40 суток, использование его нецелесообразно.

Используемый препарат, в случае с обезвреживанием нефтешлама образующегося на Горбатовском полигоне является «Гумиком» марки Б.

## Продолжение приложения А

Таблица А.2 – показатели применения препарата «Гумиком»

Наименование исходных компонентов, реагентов, готовой продукции	Государственный или Отраслевой стандарт, ТУ	Показатели качества, подлежащие проверке	Норма по ГОСТ, ОСТ, СТП, ТУ	Область применения
Препарат	ТУ 2164-007-	Внешний вид	Жидкость	Обезвреженный
«ГУМИ-КОМ» марка Б	13787869- 2014		темно-коричневого цвета	Жевание токсикантов
		массовая доля гумата, %, не менее	4,0 – 7,0	
		количество нерастворимого осадка при растворении в воде 1% «ГУМИКОМ» на сухое вещество, не более	0,5	
		рН	6,5 - 7,5	
		влажность, %	86,0-88,0	

### Технология обустройства и переработки нефтешлама

Как указывалось выше, вопрос о подборе технологии утилизации нефтешлама предприятие может применить на свое усмотрение учитывая нормативные требования к их переработке, климатические условия, состав отхода производства и др. Мы же рассмотрим технологический процесс обезвреживания отходов с 3 на 4 класс опасности используя препарат «Гумиком» класса Б второй технологической линией.

Вторая технологическая линия представляет собой:

- обустройство временной технологической площадки обезвреживания;
- подготовительный;

## Продолжение приложения А

- технологический;
- биологический;
- фиторемедиация;
- заключительный.

### Обустройство временной площадки

Первый этап подразумевает под собой обустройство временной технологической площадки обезвреживания. А именно:

1. снятие плодородного слоя с применением тяжелой техники, основываясь на результатах инженерно-геологической, гидрологической и климатической оценки участка;

2 создание гидроизолирующего слоя, осуществляется только на глинистых слабофильтрующих почвах;

3 обустройство дренажной системы путем обустройство дренажной канавы на нижнем её склоне для предотвращения попадания дождевых вод на территорию площадки и утечки дождевых вод с неё;

4 площадка покрывается слоем сорбента – соломой либо опилками;

5 Водообеспечение – необходимо для проливки будущих буртов. Для этих целей вполне пригодной является техническая вода.

При этом, необходимо учитывать, что в случае, если разработка амбаров предполагает ее использование длительный срок – более трех лет, необходимо учитывать и размещение тяжелой техники, и возможность подтопление.



Рисунок А.1 – Технологическая площадка Горбатовского полигона [9]

#### Подготовительный этап

Заключается в завозе всех необходимых компонентов на производственную площадку, входной контроль отходов производства, используемых для регулировки рН (фосфогипс, глиногипс), на содержание тяжелых металлов производится до транспортировки на площадку ремедиации, проводится расчёт дозировки микробиологического препарата, минеральных удобрений, структуратора-грунта (как правило это плодородные земли), его замеса с нефтешламом в соотношении 1:1.

При подготовке почв, грунтов к ремедиации осуществляется ряд агротехнических мероприятий: регулировка рН, влажности, внесение биогенных элементов (N, P, K), увеличение пористости грунта, почвы.

Для регулировки рН при низком его значении менее 6,5 и поддержания нейтральной среды рН 7 применяется известкование. Для этого используются следующие кальцийсодержащие реагенты:

## Продолжение приложения А

- негашеная известь –  $\text{CaO}$ ;
- гашеная известь (пушонка) -  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ;
- мука известняковая (доломитовая);
- мука известняковая (кальциевая);
- мел природный, обогащенный;
- мергель - илистый материал, в основном состоящий из карбоната кальция;
- ракушечник (в измельченном виде);
- древесная зола.

В случае высокого значения pH, при более 8 применяют гипсование, для чего используются:

- гипс сыромолотый —  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  — тонкоразмолотый серый или белый порошок;
- фосфогипс — отход, образующийся при переработке апатитов, получении фосфорной кислоты и фосфорных удобрений;
- глиногипс, не требует размола.

Внесение минеральных удобрений.

В качестве источников азота используются азотсодержащие минеральные удобрения:  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  и др.

В качестве фосфорных удобрений используются одно- или двузамещенные фосфаты калия, аммония или кальция:  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{CaHPO}_4$  и др.

В качестве калийных удобрений используются калийная селитра  $\text{KNO}_3$ , одно – или двузамещенные фосфаты калия  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  и др.

Для увеличения пористости и улучшения структуры низкопроницаемых почв, особенно, глинистых, с целью поддержания необходимого водно-воздушного режима почв используются сорбенты и структураторы (порообразующие добавки): торф, древесный опил, стружка,

## Продолжение приложения А

растительные остатки, солома. Допускается использование грунта «ГУМИКОМ».

При этом, ремедиация почв с углеводородными загрязнениями может осуществляться непосредственно на месте без выемки грунта или после экскавации грунта и перемещения его на технологическую площадку.

После замеска подготовленного грунта в нефтешлам производится формирование буртов, представляющего из себя земляные насыпи в виде параллельных гребней, максимальной высоты - 5 метров, и максимального расстояния между гребнями -10 метров.

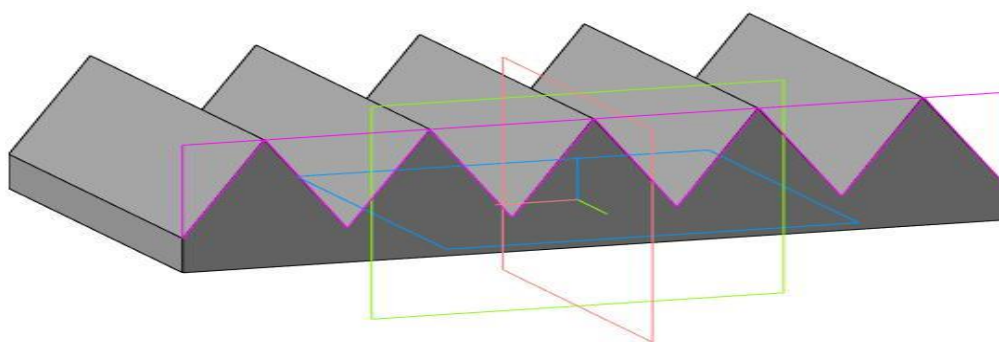


Рисунок А.2 – Внешний вид бурта

### Биологический этап

Заключается во внесение рассчитанного количества структураторов, сорбентов, при необходимости, извести или гипса. Также вносят рассчитанное количество минеральных удобрений. В почву жидкие удобрения вносят прицепными или навесными машинами в агрегате с плугами или культиваторами на глубину 10 - 20 см (в зависимости от механического состава почвы).

Внесение удобрений и гуминового препарата «Гумиком» осуществляется в несколько приемов с периодичностью 15 – 45 суток в

## Продолжение приложения А

зависимости от исходного уровня загрязнений и длительности вегетационного периода.

Рекомендуемое количество внесений и их периодичность в зависимости от исходного содержания нефтепродукта представлены в таблице 25.

Таблица А.3 - Количество и периодичность внесений минеральных удобрений и препарата «ГУМИКОМ»

Исходное содержание нефтепродукта в амбаре	Рекомендуемое количество внесений	Период внесений, суток
До 3%	1-2	1, 15
3-5%	1-3	1, 15, 45
5-8%	2-4	1, 15, 35, 60
8-10%	2-5	1, 15, 35, 55, 75
10-12%	3-6	1, 15, 35, 55, 75, 90
12-15%	3-7	1, 15, 35, 55, 75, 90, 120

После каждого внесения реагентов осуществляется дискование и вспашка грунта.

Полив почвы осуществляется при снижении влажности ниже 60 % от значения его полной влагоемкости. При этом, аэрация осуществляется каждые 15-20 дней методом перекладки буртов, в ходе переворачивание грунта проводится отбор пробы для аналитического контроля при каждом переворачивании грунта. Пробы отбираются с различных глубин – 5 - 10 см, 0,5 м и 1 м, после чего из них формируется усредненная интегральная проба, которая отправляется на анализ.

Отбор проб производится методом конверта (5 точечных проб), затем из отобранных проб формируется интегральная проба, которая отправляется на анализ. 1 конверт отбирается с каждых 50 м бурта. При длине бурта менее 20 м с него отбирается 1 конверт, при длине бурта 20 – 50 м отбирается два

## Продолжение приложения А

конверта проб с бурта. При такой схеме отбирается 5 точечных (1 интегральная) проб с 50 м бурта (при ширине 10 м это площадь 500 м. кв.), или 20 конвертов с 1 Га, что соответствует требованиям ГОСТ 28168-89.

При этом, заезд техники на площадку производится через предусмотренный заранее разрыв обваловки или через уполоченный участок обваловки.

Использование буртования дает возможность вносить препарат «ГУМИКОМ» «под зиму». Так, внутри бурта (ниже нормативной температуры промерзания для конкретного региона) в зимнее время сохраняются положительные температуры, поэтому процесс ремедиации продолжается, хотя и более медленно. Для увеличения объема обезвреженного грунта рекомендуется в холодное время года увеличить размер бурта до максимально допустимых по регламенту 5 и 10 м соответственно, это связано с климатическими условиями. К примеру, в Самарской области промерзание глины составляет порядка 1,49м, мелкого песка 1,81м, среднего и крупного песка 1,94м, а каменистого грунта 2,20 м.

### Этап фиторемедиации

Данный этап предусмотрен исключительно в случае использования препарата «Гумиком» класса А. Однако, в целях изучения вопроса всесторонне, отметить его наличие и технологический этап необходимо.

Так, посев фитомелиоративных культур проводится после 2,0- 2,5 месяцев ремедиации грунтов в зависимости от климатических условий. В северных районах этап фиторемедиации может быть проведен в следующий вегетационный период. Для поддержания посевов должны проводиться агротехнические мероприятия.

Для фиторемедиации возможно использование таких культур как –



## Продолжение приложения А

мятлик луговой, тимофеевка луговая, канареечник красный, лисохвост полевой, осоковые, костер безостый, люцерна синяя, клевер красный, овсяница луговая.

Выбор растений-фитомелиорантов должен производиться с учетом климатических факторов и свойств почв. Травы должны быть апробированных сортов и местных популяций. Злаковые травы рекомендуется высевать в летне-осенние сроки, бобовые – весной.

Покос фитомелиоративных культур осуществляется в конце вегетационного периода.

Зеленая масса, накопившая загрязнения, подвергается измельчению и запашке плугами в перерабатываемый грунт с целью обогащения почвы органическими соединениями. При высоком содержании тяжелых металлов (превышает сорбционную емкость препарата «ГУМИКОМ») в исходном загрязненном грунте, зеленая масса должна быть собрана и перевезена на полигон ТБО.

### Заключительный этап

В конце вегетационного периода осуществляется контроль процесса ремедиации – определяется остаточное содержание нефтепродуктов и тяжелых металлов в очищенном грунте.

Интенсивность проводимых технологических мероприятий должна обеспечивать снижение содержания нефти до достижения уровня допустимого остаточного содержания нефти/нефтепродуктов, определенного нормативными документами для конкретного региона и конкретных целей дальнейшего использования очищенного грунта.

Проводится оценка (определение) его хозяйственной ценности и направление дальнейшего использования.

## Продолжение приложения А

Если остаточное содержание нефтепродуктов в очищенном грунте не соответствует установленным требованиям к качеству очищенного грунта (ТУ5711-011-13787869-2011), процесс ремедиации должен проводиться в следующий вегетационный период.

В следующем сезоне процесс может проводиться методом ремедиации грунта сплошным полем без создания буртов.

Работы в следующем сезоне включают проведение агротехнических мероприятий, дополнительное внесение минеральных удобрений и препарата «ГУМИКОМ», количество которых определяют на основании результатов лабораторных исследований в зависимости от текущего остаточного содержания нефти.

Вспашка, боронование и рыхление грунта осуществляется не менее 2 раз в месяц для поддержания необходимого уровня аэрации почвенного покрова.

Прием-сдача очищенного грунта осуществляется рабочей комиссией по приемке обезвреженных НЗГ, в состав которой входят представители районных комитетов по охране окружающей среды. Очищенный грунт передается Заказчику.

Для работ по ремедиации нефтешламов из расчета на 10000 тонн обезвреживаемых отходов производства задействовано рабочего персонала:

- мастер – 1 человек;
- разнорабочий – 2 человек;
- обслуживающий персонал спецтехники – в зависимости от объема выполняемых работ.

При объеме подлежащих ремедиации нефтешлама более 10000 тонн он разбивается на участки, в каждом из которых задействован указанный персонал. Также добавляется штатная единица начальника участка.