

На правах рукописи



Сафаров Альберт Хамитович

**КОМПЛЕКСНЫЙ ПОДХОД К СНИЖЕНИЮ
ТЕХНОГЕННОЙ НАГРУЗКИ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ
ОТ УГЛЕВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ**

1.5.15. Экология

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Томск – 2022

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет».

Научный консультант: доктор технических наук, профессор
Ягафарова Гузель Габдулловна

Официальные оппоненты:

Гонопольский Адам Михайлович, доктор технических наук, профессор, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина», кафедра промышленной экологии, профессор

Рудакова Лариса Васильевна, доктор технических наук, профессор, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», кафедра охраны окружающей среды, заведующий кафедрой

Пименов Андрей Александрович, доктор технических наук, профессор, Общество с ограниченной ответственностью «Газпромнефть – Промышленные инновации», Центр НИОКР «Малотоннажная химия и специальные продукты», руководитель Центра НИОКР

Терещенко Наталья Николаевна, доктор биологических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники», кафедра радиоэлектронных технологий и экологического мониторинга», профессор

Защита состоится 27 декабря 2022 г. в 15 час. 00 мин. на заседании диссертационного совета «НИ ТГУ.1.5.02», созданного на базе Института биологии, экологии, почвоведения, сельского и лесного хозяйства (Биологического института) федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36 (Научная библиотека ТГУ, малый конференц-зал).

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке и на официальном сайте федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» www.tsu.ru.

Материалы по защите диссертации размещены на официальном сайте ТГУ: <https://dissertations.tsu.ru/PublicApplications/Details/0b85943e-f868-491c-ae22-ddcd1f092972>

Автореферат разослан «___» октября 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат биологических наук,
доцент



Франк Юлия Александровна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Ежегодное количество разливающейся нефти и нефтепродуктов в России в среднем составляет 19–20 млн тонн в год, поэтому восстановление почвогрунтов, загрязнённых топочным мазутом, нефтью, в том числе тяжёлой, переработка нефтешламов, являются актуальной проблемой. Компоненты, которые входят в состав нефтешламов и нефтезагрязнённых почвогрунтов, в том числе ионы минеральных солей, оказывают отрицательное влияние на местные живые организмы и приводят к деградации почвы.

Усовершенствование технологии добычи тяжёлой нефти приводит к росту объемов её извлечения и переработки, что, соответственно, ведёт к возрастанию антропогенной нагрузки на окружающую среду вследствие различных негативных факторов. В настоящее время тяжёлая нефть представляет собой один из наиболее перспективных источников углеводородного сырья, поскольку запасы обычной нефти с каждым годом истощаются. Битумы и тяжёлые нефти характеризуются высоким содержанием асфальто-смолистых соединений, ароматических углеводородов, высокими показателями вязкости и плотности, высокой концентрацией металлов и сернистых соединений, повышенной коксуемостью. По данным экспертов, мировые запасы тяжёлой нефти составляют более 810 млрд тонн. Геологические запасы высоковязкой и тяжёлой нефти в России достигают 6–7 млрд тонн.

Различные методы восстановления нефтезагрязнённых почвогрунтов, а также обезвреживания шламов, такие как механические, физико-химические и биологические, не всегда эффективны ввиду отсутствия универсальности их применения. Так, известные физико-химические способы переработки нефтехимических отходов энергозатратны и требуют установки различных сложных дорогостоящих аппаратов, что не всегда экономически рентабельно ввиду высоких эксплуатационных затрат, а также дополнительных затрат на транспортировку при ремедиации локальных удалённых объектов с исходным содержанием нефти и нефтепродуктов в загрязнённых почвогрунтах и шламах до 10–11 % масс. Биологические методы, основанные на применении известных препаратов, обладают малой эффективностью в отношении тяжёлых нефтепродуктов, в частности полиароматических и асфальтосмолистых соединений, а также малоэффективны в связи с длительностью биоремедиации до 5 лет и более, неоднократной повторной обработкой биопрепаратом и внесением биодобавок при ремедиации нефтезагрязнённых сред с содержанием нефти и нефтепродуктов более 11 % масс. и с повышенным содержанием ионов солей.

Решением данной проблемы может стать использование биотехнологических методов, основанных на технологии активации, а затем

наработки нефтеокисляющих аборигенных микроорганизмов с дальнейшим их внесением в среды, загрязнённые нефтью.

Также достаточно интересным и перспективным является изучение возможности использования нефтесодержащих отходов с содержанием нефти и нефтепродуктов, в том числе топочного мазута более 11 % масс. в качестве вторичного сырья, например, при дорожном строительстве.

Степень разработанности темы. Анализ российских и зарубежных изданий показал присутствие сведений о различных способах ремедиации почвогрунтов, загрязнённых топочным мазутом, нефтью, и шламов, в том числе биологическими методами. В основном, проводятся энергозатратные работы по выделению, идентификации и дальнейшей интродукции в нефтезагрязнённый почвогрунт «чистых» культур нефтеокисляющих микроорганизмов. Использование активированных аборигенных нефтеокисляющих микроорганизмов и дальнейшее их внесение в тот же грунт, загрязнённый нефтью и нефтепродуктами, в том числе топочным мазутом, практически не изучено. Из литературных источников известно о деградации нефти и нефтепродуктов с использованием «чистых» культур микроорганизмов, способных биотрансформировать ароматические и полиароматические соединения, а также асфальтосмолистые соединения. Недостаточно изучены вопросы биоремедиации нефтезагрязнённых почвогрунтов с повышенным содержанием ионов солей, а также влияние радиоактивности на микроорганизмы.

Объект исследования – грунты, загрязнённые нефтью и нефтепродуктами.

Предмет исследования – способы, технологии по снижению техногенной нагрузки на окружающую среду от углеводородсодержащих отходов путём использования биологических методов.

Цель работы – на основе теоретических и экспериментальных исследований разработать новые методы снижения техногенной нагрузки на окружающую среду путём использования аборигенных нефтеокисляющих микроорганизмов и иммобилизации сорбентов для ремедиации грунтов, загрязнённых разными типами нефтей, а также утилизации отходов нефтехимического производства для получения вторичных материалов.

Достижение поставленной цели осуществлялось путем решения следующих **задач**:

1. Выделить из нефтезагрязнённых грунтов и идентифицировать нефтеокисляющие микроорганизмы, специфичные для различных типов нефти (лёгкая, средняя, тяжёлая, топочный мазут), и определить устойчивость аборигенных нефтеокисляющих микроорганизмов (АНМ) к гамма-излучениям.

2. Разработать энергоэффективный способ активации аборигенных нефтеокисляющих микроорганизмов, в том числе галофильных, и их интродукции в нефтезагрязнённые грунты.

3. Разработать кинетику трансформации ароматических углеводородов, входящих в состав тяжёлой нефти, аборигенными нефтеокисляющими микроорганизмами.

4. Создать метод получения экологичного сорбента органического происхождения с использованием иммобилизации на его поверхности аборигенных нефтеокисляющих микроорганизмов, а также стимулятора, обеспечивающего повышение эффективности применения консорциума данных микроорганизмов.

5. Разработать технологию ремедиации почвогрунтов, загрязнённых лёгкой, средней, тяжёлой нефтью и топочным мазутом, а также способ обезвреживания нефтешламов в условиях открытого полигона.

6. Разработать математические модели для прогнозирования очистки нефтезагрязнённого почвогрунта с использованием аборигенных нефтеокисляющих микроорганизмов, а также с применением биосорбентов.

7. Разработать технологию получения дорожной смеси на основе трудноутилизируемых нефтехимических отходов, отработанных проппанта и цеолита, а также отходов производства полиэтилентерефталата (ПЭТФ).

Научная новизна результатов исследования:

1. Впервые разработан метод регулирования микробиологического состава консорциума аборигенных нефтеокисляющих микроорганизмов в зависимости от физико-химических характеристик нефтяного загрязнения грунтов. Установлено, что в почвогрунтах, загрязнённых лёгкой и средней нефтью, доминирующие колонии микроорганизмов принадлежат к родам *Rhodococcus*, *Pseudomonas*, *Arthrobacter*. Для нефтешламов и образцов, загрязнённых тяжёлой нефтью и топочным мазутом, наиболее свойственны бактерии из родов *Rhodococcus*, *Bacillus*, *Streptomyces*, *Pseudomonas* и микромицеты *Fusarium* и *Aspergillus*. Установлены аборигенные нефтеокисляющие микроорганизмы, наиболее устойчивые к гамма-излучениям при мощности дозы до 1,55 мкЗв/ч: *Rhodococcus erythropolis*, *Pseudomonas putida* и микромицет *Aspergillus* sp.

2. Впервые разработан эффективный способ активации и интродукции аборигенных нефтеокисляющих микроорганизмов в нефтезагрязнённый грунт, позволяющий в 1,5–2 раза сократить сроки их адаптации.

3. Впервые изучены особенности трансформации консорциумом аборигенных нефтеокисляющих микроорганизмов ациклических, ароматических углеводородов (нафталин, фенантрен, антрацен, фенол), входящих в состав тяжёлых фракций нефти и нефтепродуктов. Установлено, что на биодеструкцию полиароматических соединений влияет не только число

бензольных колец, но и их расположение. Более биостойким из изученных соединений является антрацен, менее биостойким – фенантрен.

4. Разработана и экспериментально апробирована математическая модель временной динамики численности гетеротрофных аборигенных нефтеокисляющих микроорганизмов и концентрации нефтепродуктов. Модель имеет второй порядок точности с погрешностью аппроксимации $O(\Delta t^2, \Delta x^2)$.

5. Разработан новый высокоэффективный сорбент, представляющий собой опилки лиственных пород деревьев (V класс опасности), обработанные гидрофобизирующим препаратом (жидкий парафин) с иммобилизованной на их поверхности аборигенной нефтеокисляющей микрофлорой. Установлено, что обработка жидким парафином позволяет повысить показатели нефтеёмкости сорбента в 1,5 раза и уменьшить показатели влагоёмкости более чем в 2 раза.

6. Впервые разработана пороговая математическая модель, базирующаяся на уравнениях кинетики взаимодействия микроорганизмов и жидких углеводородов с учётом критических значений изменения физико-химических параметров загрязнённого нефтепродуктами грунта.

Положения, выносимые на защиту:

1. Разработанный способ активации аборигенных нефтеокисляющих микроорганизмов с последующей их интродукцией в нефтезагрязнённые почвогрунты позволяет сократить сроки адаптации нефтеокисляющих микроорганизмов и ускорить очистку нефтезагрязнённых грунтов.

2. Консорциум аборигенных нефтеокисляющих микроорганизмов способен биоразлагать сложные по строению углеводороды, такие как нафталин, фенантрен, антрацен и фенол.

3. Сорбент из опилок лиственных пород деревьев с иммобилизованными на их поверхности аборигенными микроорганизмами позволяет увеличить скорость окисления нефти и нефтепродуктов и, соответственно, повысить эффективность очистки нефтезагрязнённых грунтов.

4. Способ «послойного» обезвреживания нефтесодержащих отходов с использованием биосорбентов на основе аборигенных нефтеокисляющих микроорганизмов позволяет снизить концентрацию нефтепродуктов до нормативных показателей.

5. Дорожная смесь на основе компаундированной битумной смеси, полимерной добавки, отработанных проппанта и цеолита позволяет снизить себестоимость производства асфальтобетонной смеси и может использоваться для приготовления асфальтобетона, применяемого при строительстве автодорог.

Теоретическая и практическая значимость работы заключается в следующем:

1. Впервые определено влияние физико-химических показателей нефтезагрязнённых грунтов на микробиологический состав аборигенных

нефтеокисляющих микроорганизмов. Доказано, что для лёгкой и средней нефти доминирующее положение занимают микроорганизмы, относящиеся к родам *Rhodococcus*, *Pseudomonas*, *Arthrobacter* (более 80 %), а для нефтешламов – также *Rhodococcus* и, кроме того, *Bacillus*, *Streptomyces*, *Pseudomonas* (более 85 %). Микромицеты *Fusarium* и *Aspergillus* преобладают в грунтах, загрязнённых тяжёлой нефтью и топочным мазутом.

2. Штаммы микроорганизмов *Rhodococcus erythropolis*, *Pseudomonas putida* и микромицета *Aspergillus* sp. наиболее устойчивы к гамма-излучениям при мощности дозы до 1,55 мкЗв/ч.

3. Биодеструкция полиароматических соединений определяется трансформацией консорциумом аборигенных нефтеокисляющих микроорганизмов и зависит не только от числа бензольных колец этих соединений, но и их расположения.

4. Разработан препарат на основе аборигенных нефтеокисляющих микроорганизмов (патент РФ № 2352630), обладающих высокой окислительной активностью в отношении нефти и нефтепродуктов (топочного мазута), включая полиароматические соединения, смолы и асфальтены.

5. Разработана принципиальная схема производства сорбента на основе опилок лиственных пород деревьев, иммобилизованных аборигенными нефтеокисляющими микроорганизмами, смешанными с сухим избыточным илом (патент РФ № 2351410) или гуминовым препаратом, а также обработанных гидрофобизированным жидким парафином.

6. Разработан комплекс мер по ремедиации грунтов, загрязнённых различными типами нефти, а также нефтезагрязнённого почвогрунта с повышенной минерализацией. Комплекс мер включает перемешивание нефтезагрязнённого почвогрунта с сорбентом на основе аборигенных нефтеокисляющих микроорганизмов, внесение минеральных добавок и последующий засев подобранной смесью нефтетолерантных растений: сорго суданское, или Друммонда (*Sorghum × drummondii* (Nees ex Steud.) Millsp. & Chase), люцерны посевная (*Medicago sativa* L.), пырей ползучий (*Elytrigia repens* (L.) Nevski).

7. Предложены рекомендации по очистке от нефти и нефтепродуктов нефтешламов, которые предусматривают послойное расположение обработанного сорбентом нефтешлама, почвогрунта и песка. Предложенный способ позволяет эффективно очищать нефтезагрязнённый почвогрунт и нефтешлам (патент РФ № 2332362).

8. Разработана технология ремедиации почвогрунтов, загрязнённых топочным мазутом, методом реагентного капсулирования с последующей биоремедиацией на месте разлива консорциумом аборигенных нефтеокисляющих микроорганизмов.

9. Разработана рецептура приготовления асфальтобетона на основе полученного битума (отход нефтехимической промышленности), отработанного проппанта (отход нефтедобывающей промышленности) и отработанного цеолита (отход газохимии), используемого при строительстве автодорог IV–V категории и асфальтирования производственных площадок (патент РФ № 2458092). Установлено, что качество дорожного полотна отвечает требованиям, предъявляемым к соответствующим типам дорог (предел прочности при сжатии – 7,9; коэффициент морозостойкости – 0,87). Экономическая эффективность в 1,5 раза превышает традиционный асфальтобетон по ГОСТ 9128.

Материалы диссертационной работы используются при чтении лекций по дисциплинам «Экологическая биотехнология», «Промышленная экология» и «Оценка воздействия на окружающую среду» для бакалавров направления 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии» по профилю «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов», для магистров направления 18.04.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии» магистерской программы «Промышленная экология и рациональное использование природных ресурсов», «Экология» для бакалавров и инженеров всех специальностей ФГБОУ ВО «УГНТУ».

Методология и методы исследования. Использованы стандартные методики определения физиолого-биохимических, культуральных и морфологических признаков выделенных нефтеокисляющих микроорганизмов, а также методики на основе ПНД Ф и ГОСТ для определения физико-химических свойств углеводородных фракций грунтов, загрязнённых лёгкой, средней, тяжёлой нефтью, топочным мазутом и нефтешламами, и методики исследования прочностных характеристик и токсичности асфальтобетонных смесей с применением современного оборудования. Использованы методики определения ионизирующего излучения отходов. Проведены лабораторные и опытно-промышленные исследования. Математическая обработка полученных результатов (вычисление средних значений, расчёт случайных погрешностей с доверительной вероятностью 0,95) проведены с использованием программы EXCEL.

Степень достоверности и апробация полученных результатов. Достоверность полученных результатов подтверждается значительным объёмом проведённых лабораторных и опытно-промышленных исследований по определению основных физико-химических свойств отходов, состава тяжёлой нефти, почвогрунтов, загрязнённых нефтью и нефтепродуктами, в том числе топочным мазутом, нефтезагрязнённых почвогрунтов с повышенным содержанием ионов солей, физико-механических характеристик дорожных

смесей, а также исследований по оценке их токсичности с использованием аттестованных приборов и оборудования.

Основные положения диссертационной работы доложены на международной научно-практической конференции «Нефтегазопереработка и нефтехимия» (Уфа, 2006), международной научно-практической конференции «Нефтепереработка – 2008» (Уфа, 2008), I Международной конференции молодых учёных «Актуальные проблемы науки и техники» (Уфа, 2009), международной научно-практической конференции «Экология. Риск. Безопасность» (Курган, 2010), международной научно-технической конференции памяти В. Х. Хамаева «Актуальные проблемы технических, естественных и гуманитарных наук» (Уфа, 2012), международной научно-практической конференции «Стратегические направления и инструменты повышения эффективности сотрудничества стран-участников Шанхайской организации сотрудничества: экономика, экология, демография» (Уфа, 2013), XVII Международной научно-технической конференции «Проблемы строительного комплекса России» (Уфа, 2013), XVIII Международной научно-технической конференции «Сервисные услуги в добыче нефти» (Уфа, 2014), VIII Международной научно-практической конференции молодых учёных «Актуальные проблемы науки и техники» (Уфа, 2015), международной научно-практической конференции «Модернизация и научные исследования в транспортном комплексе» (Пермь, 2017), VII Международной конференции с элементами научной школы для молодёжи «Экологические проблемы нефтедобычи» (Уфа, 2018), XII Международной научно-практической конференции молодых учёных «Актуальные проблемы науки и техники» (Уфа, 2019), международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы и направления развития энергоресурсноэффективных технологий органического и неорганического синтеза» (Стерлитамак, 2021), международной научно-технической интернет-конференции «Экологические проблемы топливно-энергетического комплекса» (Уфа, 2021), IV Международной научно-практической интернет-конференции «Защита окружающей среды от экотоксикантов: международный опыт и российская практика» (Уфа, 2022).

Объём и структура работы. Диссертационная работа изложена на 399 страницах, состоит из введения, семи глав, заключения, списка сокращений, списка использованной литературы, включающего 337 наименований, восьми приложений, содержит 86 рисунков, 63 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** аргументирована актуальность исследования, сформулированы цель и задачи исследований, отражены научная новизна и практическая значимость работы.

В **первой главе** представлен литературно-аналитический обзор, в котором рассмотрены проблемы образования отходов нефтехимической и топливно-энергетической комплексов, их влияние на окружающую среду, а также сведения о их составе и свойствах; показаны влияние нефти и нефтепродуктов на экосистему; дан анализ существующих методов обезвреживания, утилизации нефтехимического комплекса, а также обоснованы направления их использования в дорожном строительстве.

Во **второй главе** представлены методология работы, методы и объекты исследований. Методология данной работы основывается на следующих методах научных исследований: анализ, наблюдение, измерение, эксперимент, сравнение, обобщение, моделирование, доказательство. Используются стандартные методики определения физиолого-биохимических, культуральных и морфологических признаков выделенных нефтеокисляющих микроорганизмов, а также методики на основе ПНД Ф и ГОСТ для определения физико-химических свойств углеводородных фракций грунтов, загрязнённых лёгкой, средней, тяжёлой нефтью, топочным мазутом и нефтешламами, и методики исследования прочностных характеристик и токсичности асфальтобетонных смесей с применением современного оборудования. Используются методики определения ионизирующего излучения отходов. Проведены лабораторные и опытно-промышленные исследования. Математическая обработка полученных результатов (вычисление средних значений, расчёт случайных погрешностей с доверительной вероятностью 0,95) проведены с использованием программы EXCEL.

Работа базируется на разработках таких российских ученых как профессор Мещеряков С.В., профессор Гонопольский А.М., профессор Н.С. Минигахимов, профессор Н.А. Киреева, профессор Л.В. Рудакова, профессор Л.О. Штриплинг и зарубежных ученых Д.С. Френси, Н.В. Смит, и Р.М. Атлас и другие, специализирующихся в области очистки почвогрунтов, загрязнённых нефтью и нефтепродуктами, использования нефтесодержащих отходов нефтехимического комплекса в дорожном строительстве, и является их логическим продолжением.

Показано, что при биоремедиации необходимо учитывать не только количественное содержание нефтяных загрязнений в грунтах, но и их фракционный состав. В зависимости от этого необходимо активировать АНМ, извлеченные из соответствующих грунтов и дальнейшую интродукцию в эти же грунты. При превышении содержания нефти и нефтепродуктов в грунте свыше 10–11 % масс. биологические методы малоэффективны. С целью переработки нефтесодержащих отходов (содержание нефтепродуктов свыше 10–11 % масс.) с получением вторичного сырья предлагается использовать низкотемпературный пиролиз для получения дорожной смеси на основе трудноутилизируемых отходов нефтехимической отрасли – нефтешлама,

нефтедобывающей отрасли – отработанного проппанта и газохимии – отработанного цеолита.

В третьей главе представлены результаты исследований процесса активации и наработки суспензии АНМ для дальнейшего изучения способностей этих микроорганизмов деградировать различные типы нефтей и нефтепродуктов, в том числе топочного мазута.

С этой целью проведены исследования, анализ и сравнение микробиологического состава грунтов, загрязнённых лёгкой, средней, тяжёлой нефтью, а также топочных мазутов, нефтезагрязнённого почвогрунта с повышенной минерализацией и нефтешламов из амбаров.

Исходное содержание нефтепродуктов и хлорид-ионов в исследуемых образцах определяли в соответствии ПНД Ф 16.1:2.2.22 – 98 и ГОСТ 26425-85. Численность гетеротрофных микроорганизмов в исследуемых образцах грунта определяли путем высева на агаризованные питательные среды (мясо-пептонный агар). Результаты исследования представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Исходная концентрация поллютантов в почвогрунте (с 95 % доверительным интервалом)

Номер образца	Место отбора нефтезагрязненных проб	Среднее содержание поллютантов, % масс.		Численность м/о, кл./г абс. сух. почвы
		Нефти и нефте-продуктов	хлорид-ионов	
Образец 1	Самотлорское месторождение (лёгкая нефть)	3,6±0,24	<0,1	$(9 \pm 0,1) \cdot 10^6$
Образец 2	Сергеевское месторождение (средняя нефть)	6,8±0,36	<0,1	$(2 \pm 0,3) \cdot 10^6$
Образец 3	Туймазинское месторождение (средняя нефть)	8,7±0,38	<0,1	$(6 \pm 0,1) \cdot 10^5$
Образец 4	Нижне-Кармальское месторождение (тяжёлая нефть)	2,3±0,12	<0,1	$(4 \pm 0,2) \cdot 10^3$
Образец 5	АО «ИНХП» (топочный мазут)	3,6±0,20	< 0,1	$(5 \pm 0,1) \cdot 10^4$
Образец 6	ООО «Газпром добыча Оренбург» (нефтешлам)	4,5±0,21	0,7	$(4 \pm 0,1) \cdot 10^3$
Образец 7	Оренбургское нефтегазоконденсатное месторождение (нефтезагрязнённый почвогрунт с повышенной минерализацией)	3,2±0,18	4,3	$(2 \pm 0,3) \cdot 10^6$
	Контроль (незагрязнённая почва)	-	-	$(1 \pm 0,2) \cdot 10^9$

Установлено, что нефть и нефтепродукты оказывают угнетающее воздействие на микробиоценозы почв так, численность гетеротрофных

микроорганизмов в нефтезагрязнённых средах на 3–6 порядков ниже, чем в контрольных пробах, по причине ухудшения агрофизических, агрохимических свойств почвы, снижения активности окислительно-восстановительных и гидролитических ферментов, обеспеченности почвы подвижными формами азота и фосфора. Выявлено негативное воздействие нефтяных загрязнений на прирост микромицетов.

В ходе проведённой работы из нефтезагрязнённых образцов было выделено 7 родов углеводороддеградирующих бактерий – *Arthrobacter*, *Bacillus*, *Flavobacterium*, *Nocardia*, *Rhodococcus*, *Pseudomonas*, *Streptomyces*, 2 рода микроскопических грибов – *Aspergillus*, *Fusarium* и 1 род дрожжей – *Candida*. Также установлено, что в почвогрунтах, загрязнённых лёгкой и средней нефтью, доминирующие колонии микроорганизмов принадлежат к родам: *Rhodococcus*, *Pseudomonas*, *Arthrobacter*. Для нефтешламов (НШ) и образцов, которые загрязнены тяжёлой нефтью и топочным мазутом, наиболее свойственно наличие бактерий из родов *Rhodococcus*, *Bacillus*, *Streptomyces*, *Pseudomonas* и микромицетов *Fusarium* и *Aspergillus* sp. Состав микробиоценоза нефтезагрязнённого почвогрунта (НПГ) с повышенной минерализацией незначительный, в основном в ней присутствуют галофильные солеустойчивые культуры, а именно бактерии из рода *Bacillus*, *Arthrobacter* и микромицет *Fusarium*.

Данные, полученные в результате исследования микробиологического состава НПГ и нефтешламов, позволили разработать способ активации и наработки суспензии АНМ с их дальнейшей интродукцией в НПГ.

Данный способ включает следующие этапы:

- отбор образцов нефтезагрязнённых почвогрунтов и нефтешламов непосредственно на месте загрязнения;
- внесение отобранных образцов с присутствующими в них аборигенными микроорганизмами в специально подобранную жидкую питательную среду (ПС);
- наработка требуемого количества суспензии АНМ с титром клеток не менее 10^8 – 10^9 кл./мл;
- интродукция наработанной суспензии обратно в нефтезагрязнённый почвогрунт.

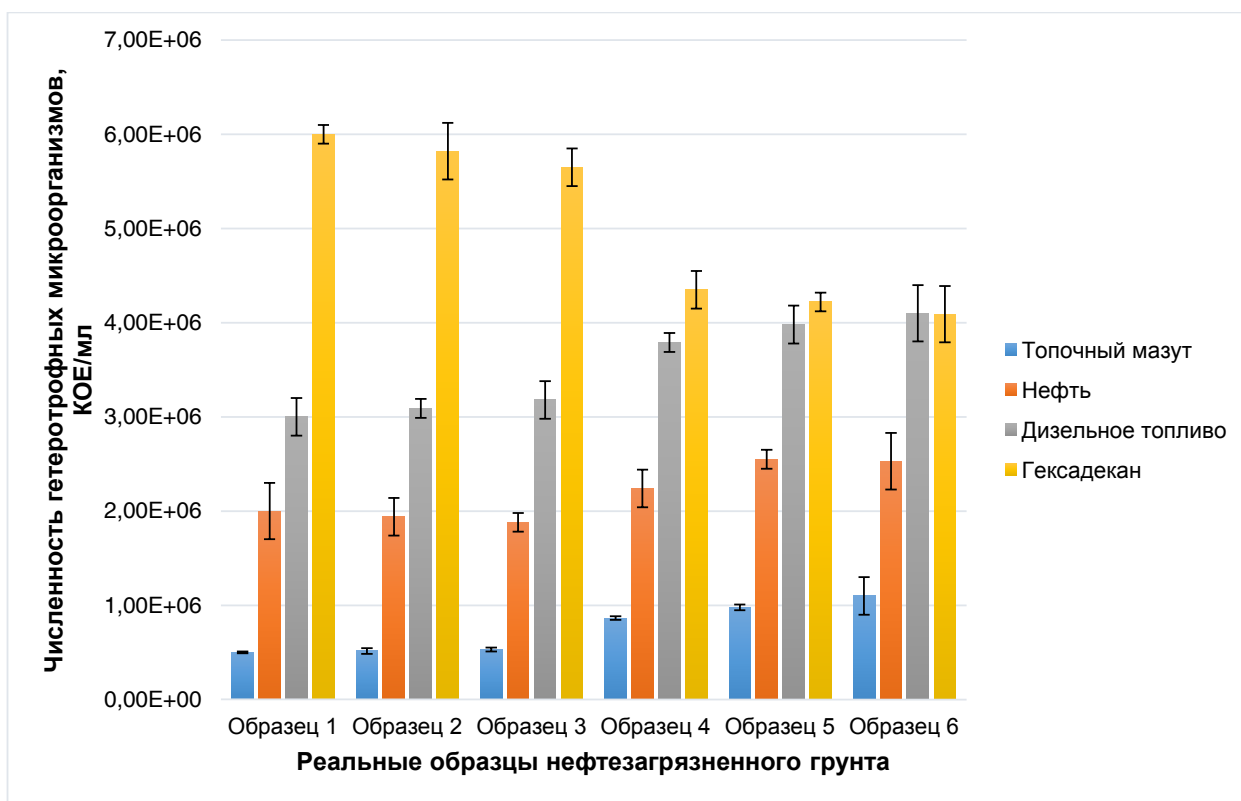
Поскольку от правильности подобранного состава ПС во многом зависит эффективность селективной наработки суспензии АНМ, следующим этапом работы был подбор и определение оптимального состава ПС.

В качестве основы для получения ПС использовали полную минеральную среду следующего состава, г/дм³ дистиллированной воды: KNO_3 – 2,0, MnSO_4 – 0,013, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 0,5, K_2HPO_4 – 1,0, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ – 0,001, ZnSO_4 – 0,002. В качестве источника углерода и энергии в среды вносили гексадекан, нефть,

дизельное топливо и мазут, из расчёта 1 % масс. В качестве фактора роста микроорганизмов использовали гуминовый препарат в количестве 0,05 % масс.

Образцы НПГ с присутствующими на них аборигенными нефтеокисляющими микроорганизмами вносили в питательные среды из расчёта 1 % масс. Культивирование проводили на термостатированной качалке при температуре 28 °С в течение 7 суток.

Количество органотрофных микроорганизмов в ПС оценивали путем посева на агаризованные питательные среды в конце 6 суток. Результаты исследования представлены на рисунке 1.



Образец содержит: 1 – лёгкую нефть, 2 и 3 – среднюю нефть, 4 – тяжёлую нефть, 5 – топочный мазут, 6 – нефтешлам

Рисунок 1 – Динамика численности органотрофных микроорганизмов в питательной среде (с 95 % доверительным интервалом)

Как видно из рисунка 1, наибольший прирост численности органотрофных микроорганизмов отмечается в ПС, где в качестве источника углерода и энергии добавляли гексадекан, наименьший – в ПС с мазутом.

Анализ микробиологического состава сред показал наличие в средах с гексадеканом, нефтью и дизельным топливом бактерий из рода *Rhodococcus*, *Pseudomonas*, *Arthrobacter*, в средах с топочным мазутом преимущественно – *Rhodococcus*, *Bacillus* и *Streptomyces*.

Таким образом, в ходе проведённого исследования было установлено, что консорциум аборигенных нефтеокисляющих микроорганизмов, выделенный из почвогрунтов, загрязнённых лёгкой и средней нефтью (образцы №№ 1–3), обладает малой нефтеокисляющей активностью в отношении компонентов тяжёлой нефти, что, по-видимому, связано с присутствием в тяжёлых нефтях полиароматических соединений и асфальтосмолистых соединений. В то же время в средах с дизельным топливом, нефтью и мазутом интенсивнее растут АНМ, выделенные из почвогрунтов, загрязнённых тяжёлой нефтью и нефтешламами (образцы №№ 4–6). Полученные данные свидетельствуют о присутствии в консорциумах, выделенных из почвогрунтов, загрязнённых различными типами нефтей, специфичных микроорганизмов, способных, в силу особенностей своего метаболизма, ассимилировать преимущественно соответствующие им типы углеводов.

С целью установления устойчивости нефтеокисляющих микроорганизмов к радиационным излучениям, исходящих из нефтезагрязнённых отходов, а также отложений и окалин насосно-компрессорных труб, **изучено влияние гамма-излучения на АНМ в зависимости от временного диапазона и расстояния.**

Для определения влияния гамма-излучения в зависимости от времени выдержки был выбран следующий диапазон, мин.: 1, 5 и 60. Установлено, что количество микроорганизмов после облучения при мощности дозы 1,55 мкЗв/ч в интервале времени 1 и 5 минут практически не изменилось относительно контрольного образца, тогда как после 60 минут облучения наблюдалось некоторое подавление роста микроорганизмов, при этом в колониях преобладали штаммы *Rhodococcus erythropolis*, *Pseudomonas putida* и микромицет *Aspergillus species*. Необходимо отметить, что в образце после облучения в течении 60 минут «дикие» штаммы *Aspergillus species* сформировали нетипичные, морфологически измененные колонии.

Согласно фундаментальным исследованиям М.Н. Мейселя ионизирующее излучение влияет на морфологию микроорганизмов. Первоначально при облучении поражаются не только ядерные структуры клетки, но также различные биологические структуры и биохимические субстраты, происходят нарушения в белках, фосфорных соединениях и в энзимных (ферментных) системах микробов.

Для оценки влияния радиационного материала на АНМ в зависимости от расстояния, учитывались результаты предыдущего исследования, поэтому опыты проводили во временном диапазоне 60 минут.

В результате исследования установлено, что с увеличением расстояния наблюдается снижение уровня облучения, так при расстоянии от источника излучения 1 см мощность дозы проходящей через слой почвы снижалось до 0,40 мкЗв/ч, а при расстоянии 25 и 50 см составляла 0,14 и 0,11 мкЗв/ч

соответственно. Также необходимо отметить, что с увеличением расстояния до 50 см практически не наблюдается подавление роста исследуемых АНМ.

Косвенно о влиянии радиации судили по ферментативной активности – дегидрогеназы. Ферментативную активность оценивали по известной методике А.Ш. Галстяна в миллиграммах формазана на 10 г почвы за 24 часа.

В результате исследования установлено, что на активность дегидрогеназы влияет расстояние от источника радиации, так при расстоянии 1 см от источника радиационного излучения активность дегидрогеназы составила 0,09 мг формазана/10 г почвы за 24 часа, при 25 и 50 см – 0,17 и 0,20 мг формазана/10 г почвы за 24 часа соответственно. Активность дегидрогеназы в контрольном образце почвы без радиации составила 0,23 мг формазана/10 г почвы за 24 часа.

Таким образом, проведённое исследование позволяет сделать вывод об определённой устойчивости отдельных видов почвенных микроорганизмов, входящих в состав микробиоценоза нефтезагрязнённых почв, в частности *Rhodococcus erythropolis*, *Pseudomonas putida* и микромицета *Aspergillus species*, к гамма-излучению при дозе облучения до 1,55 мкЗв/ч и времени экспозиции до 60 минут.

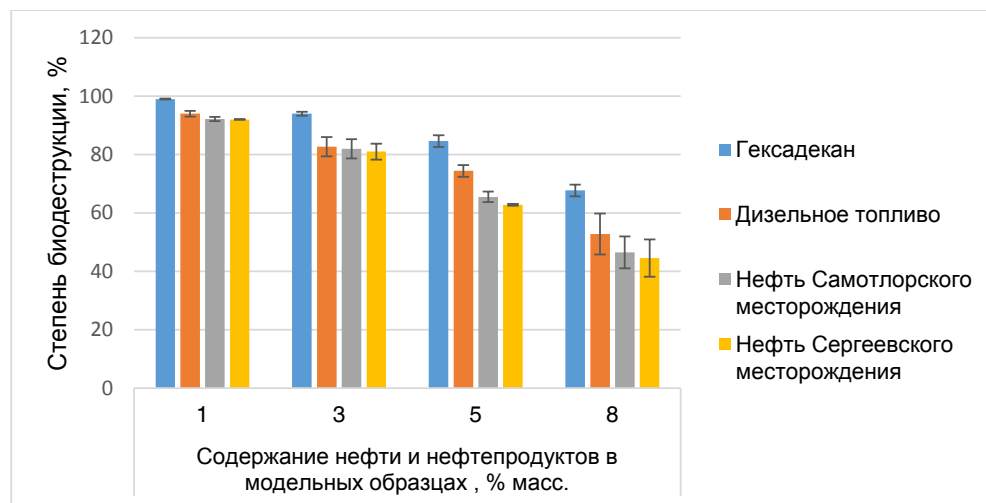
Также является актуальной проблемой биоремедиация почвогрунтов, загрязненных нефтью и нефтепродуктами, в том числе топочным мазутом, с высоким содержанием минеральных солей. Возникает необходимость поиска галофильных нефтеокисляющих микроорганизмов. С этой целью был проведен **подбор питательной среды для активации галофильных нефтеокисляющих микроорганизмов** следующего состава, г/дм³ дистиллированной воды: K₂HPO₄ – 1,0; KNO₃ – 2,0; MnSO₄ – 0,013, ZnSO₄ – 0,002; MgSO₄·7H₂O – 0,5; NaCl – 30; Fe₂(SO₄)₃ – 0,001; гексадекан – 10; гуминовые вещества – 0,5 (абсолютно сухого вещества);.

В четвертой главе представлены данные по исследованию процесса деструкции нефтяных загрязнений консорциумом АНМ.

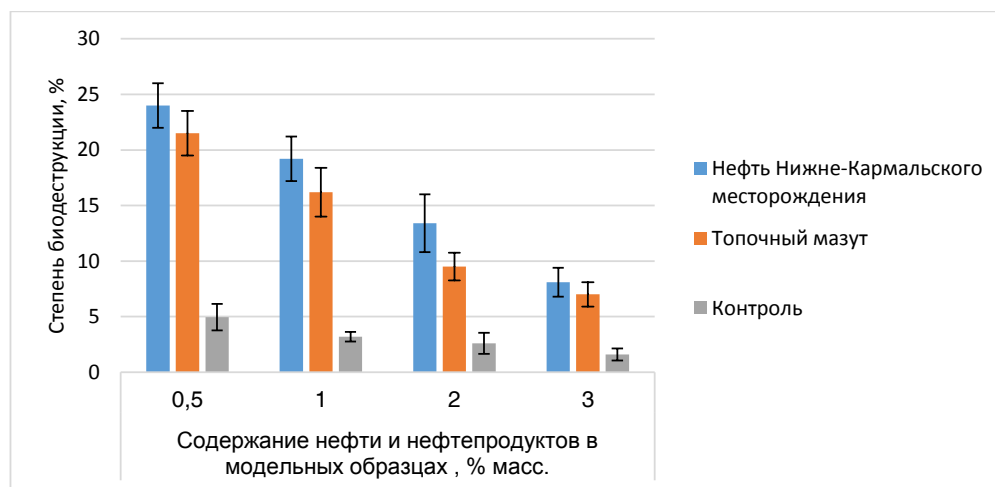
Для исследования процессов деструкции светлых нефтепродуктов, а также лёгкой и средней нефти использовали суспензии АНМ, полученных из образцов №№ 1–3 (грунты, загрязнённые лёгкой и средней нефтью). Нарботку суспензии АНМ осуществляли в специально подобранной жидкой среде. В качестве исследуемых нефтепродуктов в почвы вносили гексадекан, дизельное топливо, а также нефть Самотлорского и Сергеевского месторождений с плотностью 830 кг/м³ и 890 кг/м³ соответственно. Содержание нефти и нефтепродуктов в модельных образцах соответствовало, % масс.: 1, 3, 5, 8. Результаты представлены на рисунке 2а.

Для исследования процессов деструкции тёмных нефтепродуктов, а также тяжёлой нефти использовали суспензии АНМ, полученных из образцов №№ 4–6 (грунты, загрязнённые тяжёлой нефтью, топочным мазутом, а также НШ из

амбаров). Для исследований использовали суспензию с титром клеток 10^8 кл./мл. В качестве исследуемых нефтепродуктов в почвы вносили топочный мазут и тяжёлую нефть Нижне-Кармальского месторождения с плотностью 953 кг/м^3 . Содержание нефти и нефтепродуктов в модельных образцах соответствовало, % масс.: 0,5; 1; 2 и 3. Контролем служили чашки без внесения микроорганизмов. Результаты представлены на рисунке 2б.



а



б

а) деструкция светлых нефтепродуктов, а также лёгкой и средней нефти;

б) деструкция тёмных нефтепродуктов, а также тяжёлой нефти

Рисунок 2 – Степень деструкции нефти и нефтепродуктов в модельных образцах консорциумом АНМ (с 95 % доверительным интервалом)

Как видно из рисунка 2, консорциум АНМ проявляет высокую нефтеокисляющую активность как в отношении лёгких и средних фракций нефти, так и в отношении тяжёлых фракций. При этом наибольшая интенсивность процесса деградации отмечается в образцах с содержанием лёгких и средних углеводородов до 5 % масс, тяжёлых до 2 % масс.

Для исследования процессов деструкции углеводородов лёгкой и средней нефти использовали ранее отобранные образцы №№ 1 и 3. В качестве деструктора использовали суспензии АНМ, полученных из образцов №№ 1–3.

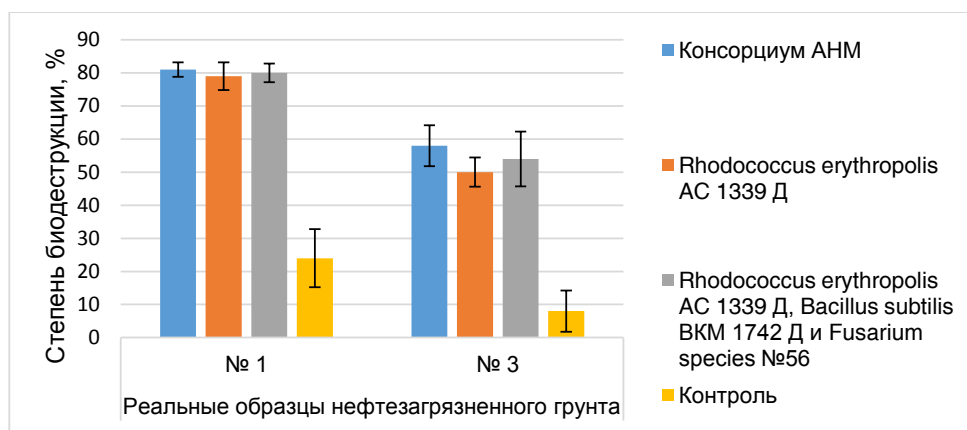
Для исследования процессов деструкции углеводородов тяжёлой нефти использовали нефтезагрязнённые образцы №№ 4–6. В качестве деструктора использовали суспензии АНМ, полученных из образцов №№ 4–6. Содержание поллютантов в образцах представлено в таблице 1.

Дополнительно, для сравнения, исследовали процесс деградации углеводородов известными штаммами нефтеокисляющих микроорганизмов, в качестве которых использовали монокультуру *Rhodococcus erythropolis* AC 1339 Д, а также консорциум микроорганизмов *Rhodococcus erythropolis* AC 1339 Д, *Bacillus subtilis* ВКМ 1742 Д и *Fusarium species* №56, взятых в соотношении 1:1:1. Контролем служили чашки без внесения микроорганизмов. Результаты представлены на рисунке 3.

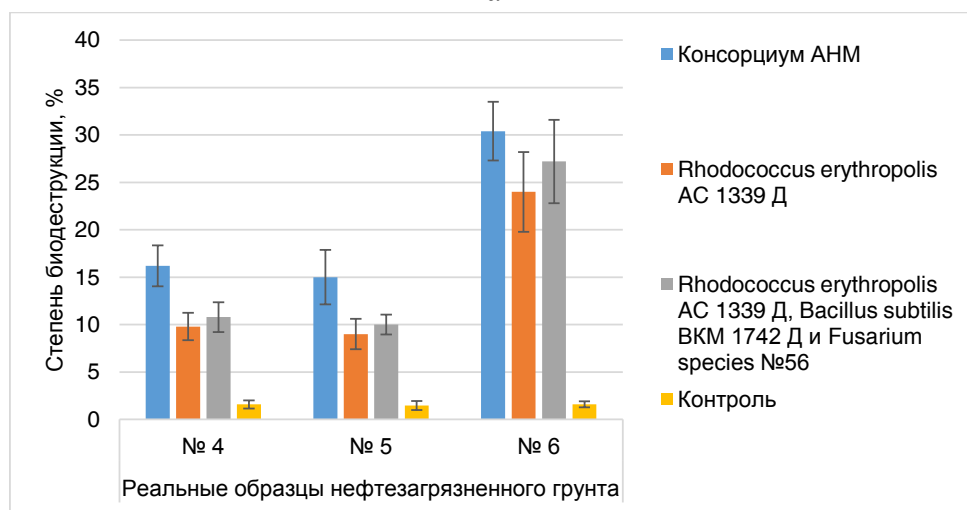
Данные, представленные на рисунке 3, свидетельствуют о том, что использование консорциума АНМ позволяет достичь высокой степени очистки реальных НПГ. При этом степень деструкции нефти и нефтепродуктов консорциумом АНМ на 8–10 % выше, чем в опытах с монокультурой.

Следующим этапом работы было **исследование фракционного состава исходной и деградированной нефти**. Исследование проводили с использованием высоковязкой высокосернистой нефти Нижне-Кармальского месторождения.

С этой целью в полную жидкую минеральную среду Маккланга вносили вышеуказанную нефть из расчёта 1 % масс. В качестве деструктора в среды вносили консорциум АНМ. Культивирование проводили на термостатированной качалке при температуре 25 °С. Отбор проб производили через 15 и 30 суток. Анализ фракционного состава исследованных проб проводили методом жидкостно-адсорбционной хроматографии на хроматографе «Градиент-М» в аккредитованной лаборатории АО «Институт нефтехимпереработки» РБ (г.Уфа). Косвенно о деструкции судили по показателю рН, содержанию серы, а также по приросту гетеротрофных микроорганизмов, растущих на МПА и нефтеокисляющих, растущих на среде Раймонда (таблица 2). Результаты хроматографического анализа приведены в таблице 3.



а



б

а) деструкция углеводородов лёгкой (образец №1) и средней нефти (образец №3);

б) деструкция углеводородов тяжёлой нефти (образец №4),
топочного мазута (образец №5) и нефтешамов (образец №6)

Рисунок 3 – Сравнительная оценка процессов деструкции нефти и нефтепродуктов консорциумом АНМ, монокультурой *Rhodococcus erythropolis* AC 1339 Д и консорциумом микроорганизмов *Rhodococcus erythropolis* AC 1339 Д, *Bacillus subtilis* BKM 1742 Д и *Fusarium* species № 56 (с 95 % доверительным интервалом)

Таблица 2 – Количество органотрофных микроорганизмов, которые растут на среде Раймонда и МПА (с 95 % доверительным интервалом)

Наименование образца	Количество микроорганизмов, кл./мл		
	исходное	на 15 сутки	на 30 сутки
Среда МПА + АНМ + 1 % масс. высоковязкой нефти	$(2 \pm 0,1) \cdot 10^6$	$(3 \pm 0,3) \cdot 10^7$	$(5 \pm 0,1) \cdot 10^7$
Среда Раймонда + АНМ + 1 % масс. высоковязкой нефти	$(2 \pm 0,1) \cdot 10^6$	$(1 \pm 0,1) \cdot 10^7$	$(2 \pm 0,3) \cdot 10^7$
Контроль (без внесения нефти)	$(2 \pm 0,3) \cdot 10^6$	$(3 \pm 0,1) \cdot 10^6$	$(5 \pm 0,2) \cdot 10^6$

Таблица 3 – Фракционный состав исходной и деградированной тяжёлой нефти (с 95 % доверительным интервалом)

Наименование	Содержание, г			Остаточное содержание фракций, %	
	контроль	15 суток	30 суток	15 суток	30 суток
Парафины + нафтенy	1,92	0,72±0,028	0,05±0,0009	37,5	2,6
Легкая ароматика	0,80	0,21±0,008	0,01±0,0003	26,0	1,3
Средняя ароматика	0,26	0,19±0,006	0,01±0,0004	72,7	2,2
Тяжёлая ароматика	1,26	0,39±0,005	0,34±0,0099	31,3	26,7
Смолы I	0,21	0,14±0,004	0,02±0,0007	67,6	9,8
Смолы II	0,46	0,39±0,007	0,02±0,0006	86,3	4,6
Асфальтены	0,09	0,05±0,001	0,04±0,0012	56,8	42,4
ИТОГО	5,0	2,09	0,48		

Рост микроорганизмов на среде Раймонда и МПА свидетельствует о деструкции тяжёлой нефти. Так, на начало эксперимента содержание титра клеток составляло $2 \cdot 10^6$, тогда как на 15 и 30 сутки в среде МПА – $3 \cdot 10^7$ и $5 \cdot 10^7$, а в среде Раймонда – $1 \cdot 10^7$ и $2 \cdot 10^7$ соответственно. Содержание серы уменьшилось с 4,23 до 2,1 % масс.

Таким образом, обобщая результаты, приведённые в таблице 3, можно сделать вывод о том, что АНМ способны использовать в качестве источника углерода и энергии не только алканы, нафтенy и ароматические соединения, но и более тяжёлые фракции, такие как смолы и асфальтены.

Для исследования деструкции фенола и полиароматических соединений использовали суспензию АНМ, полученных из загрязнённых образцов Нижне-Кармальского месторождения. Нарботку культуральной жидкости проводили по известной методике, в качестве источника углерода и энергии использовали соответствующие полиароматические соединения и фенол, из расчета 1 г/л.

Исследование процессов деструкции полиароматических соединений и фенола проводили в полной жидкой минеральной среде Маккланга с добавлением полиароматических соединений (нафталина, фенантрена и антрацена) и фенола соответственно. Результаты деструкции полиароматических соединений и фенола оценивали через 30 суток. О деструкции полиароматических соединений и фенола судили методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) и ЯМР-спектроскопии.

В ходе проведённых исследований было установлено, что фенол количественно подвергается трансформации с помощью консорциума АНМ в течение 30 суток. В качестве продуктов распада были идентифицированы алканы.

Из исследуемых полиароматических соединений более детально была изучена трансформация фенантрена в присутствии ростового субстрата (косубстрат). В качестве косубстратов использовали н-гескадекан, сахарозу и глюкозу из расчета 0,1 г/л.

Согласно полученным результатам, из исследуемых соединений полиароматических углеводородов наибольшей деструкции подвергается фенантрен. После 30 суток культивирования степень деструкции фенантрена составляет 39 %, нафталина – 15 %, антрацена < 5 %. Таким образом, на биодеструкцию полиароматических соединений влияет не только число колец, но и их расположение. Косубстраты способствуют значительному повышению биодеструкции, в среде с сахарозой более чем на 20 %.

Для исследования процесса деградации нефтяных загрязнений в условиях повышенной минерализации использовали суспензию солеустойчивых АНМ с титром клеток 10^8 кл./мл, наработку которой осуществляли в подобранный жидкой среде.

Исследование процесса деградации нефтяных загрязнений проводили на реальных образцах НПГ с повышенной минерализацией (образец № 7). Среднее содержание токсичных поллютантов в образцах было на уровне: нефти и нефтепродуктов – 3,2 % масс., хлоридов – 4,3 % масс.

Также, для сравнения, исследовали процесс биodeградации углеводородов известными штаммами нефтеокисляющих микроорганизмов, в качестве которых использовали монокультуру *Rhodococcus erythropolis* AC 1339 Д и консорциум микроорганизмов *Rhodococcus erythropolis* AC 1339 Д, *Bacillus subtilis* BKM 1742 Д и *Fusarium species* №56, взятых в соотношении 1:1:1.

Согласно полученным результатам, консорциум галофильных АНМ обладает высокой деструктирующей активностью в отношении нефти и нефтепродуктов, при этом степень биодеструкции нефти и нефтепродуктов при использовании АНМ в среднем на 9–18 % превышает аналогичные показатели известных штаммов нефтеокисляющих микроорганизмов, даже в условиях повышенной минерализации, в частности при избытке в почве хлорид-ионов (более 4 % масс.).

С целью прогнозирования негативного влияния нефти и нефтепродуктов на окружающую среду была разработана математическая модель, описывающая зависимость деградации нефтепродуктов в почвогрунте при внесении АНМ от времени.

В данной работе были получены две модели, описывающие динамику численности АНМ и деградацию тяжёлой нефти в почве (защищена

Свидетельством о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2019616457).

В модельных опытах, результаты которых были использованы при математическом моделировании, были проведены исследования процесса деструкции нефти и нефтепродуктов на реальных образцах НПП. Для этого использовали ранее отобранные образцы грунта, загрязнённого тяжёлой нефтью из Нижне-Кармальского месторождения Республики Татарстан. Среднее содержание поллютантов в образцах составляло 10 г/кг почвы.

Для проведения эксперимента готовили ёмкость (высота – 40 см, длина – 50 см, ширина – 30 см). НПП укладывали на глубину 30 см, взрыхляли и вносили суспензии АНМ, полученных из данных образцов, с титром клеток 10^8 кл./мл. Контролем служила ёмкость без внесения микроорганизмов. Эксперимент проводили в течение 18 месяцев. Эффективность процесса деструкции оценивали по изменению концентрации нефти и нефтепродуктов. Остаточное содержание нефти и нефтепродуктов определяли методом ИК-спектрометрии после экстракции четырёххлористым углеродом. Косвенно об интенсивности процесса деградации судили по приросту численности гетеротрофных микроорганизмов.

В результате исследований было выявлено, что уже после 12 месяцев очистки содержание нефти и нефтепродуктов снизилось в НПП в 5 раз. А через 18 месяцев – достигло допустимого уровня. При этом отмечено снижение в первые 100 суток численности гетеротрофных микроорганизмов на 3 порядка, что связано, возможно, с адаптационным периодом, с последующим увеличением до $3 \cdot 10^8$ кл./г загрязнённого грунта. Доверительный интервал результатов в эксперименте составляет 95 %.

Процесс изменения количества микроорганизмов в нефтезагрязнённой почве включает 5 этапов: массовая гибель (взрывообразное отмирание), адаптация, линейный и экспоненциальный рост, стабилизация. Естественно, продолжительность стадий и их уровней зависит от рассматриваемого типа микроорганизмов, концентрации загрязнения и химических свойств нефти. При низких концентрациях нефти первая стадия может отсутствовать, а стадия стабилизации практически никогда не совпадает с уровнем численности микроорганизмов в незагрязнённой почве. В течение многих лет идет сближение этих уровней. Диффузионные процессы оказывают влияние как на нефтяное загрязнение, так и сопровождают деятельность микробиоты почвы – хемотаксис.

Математические модели хемотаксиса изучались во многих работах, а в дальнейшем получили название моделей Келлера-Сигала. На основе данной модели были построены модели динамики численности АНМ и деградации нефти в почве (формула 1).

$$\begin{cases} \frac{\partial M(t,x)}{\partial t} = M(t,x) \left[\frac{S(t)+M_0-kM(t,x)}{K_M+M(t,x)} \left(\alpha - \beta \frac{C(t,x)}{K_C+C(t,x)} \right) \right] + k_1 \frac{\partial^2 M}{\partial x^2} \\ \frac{\partial Y(t,x)}{\partial t} = \frac{Y(t,x)}{Y(t,x)+K_{YY}} \left(\nu C(t,x) - \eta \frac{Y(t,x)}{Y(t,x)+K_{YY}} \right) + k_2 \frac{\partial^2 Y(t,x)}{\partial x^2} \\ \frac{\partial C(t,x)}{\partial t} = -C(t,x) \left[\mu_C \frac{C(t,x)}{K_{SC}+C(t,x)} \frac{Y(t,x)}{K_{MM}+Y(t,x)} \right] + \delta \frac{\partial^2 C(t,x)}{\partial x^2} \\ S(t) = \alpha_S \cdot e^{-t^4} \end{cases} \quad (1)$$

где $M(t)$ – численность микроорганизмов;

$Y(t)$ – численность нефтеоокисляющих микроорганизмов (НМ);

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

$S(t)$ – функция, определяющая количество НМ, внесённых в почву;

t – время, в днях.

Полученные результаты хорошо согласовывались с экспериментальными данными. Результаты представлены на рисунке 4. Также были заданы граничные условия: условие непроницаемости на границе и условие гладкости. Схема имеет второй порядок точности с погрешностью аппроксимации $O(\Delta t^2, \Delta x^2)$.

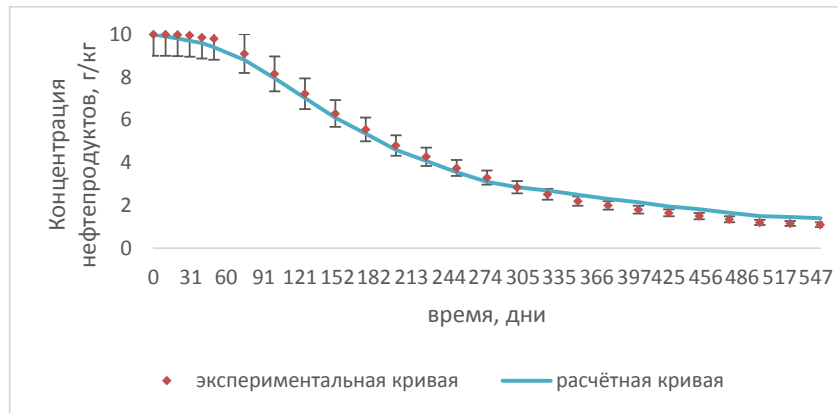


Рисунок 4 – Количество гетеротрофных микроорганизмов (а) и результаты процесса деструкции нефти (б) после внесения АНМ (с 95 % доверительным интервалом)

Разработанная математическая модель дает возможность прогнозировать деградацию почвы в результате нефтяного загрязнения и принимать управленческие решения по предотвращению нефтяных загрязнений.

В пятой главе представлены данные по исследованию факторов дополнительного воздействия, обеспечивающие повышение эффективности деструкции нефтяных загрязнений. В частности, по поиску и подбору эффективных стимуляторов, сорбентов структураторов, а также фитомелиорантов.

Из литературных источников известно, что при загрязнении нефтью почвы наблюдается деградация ее биоценоза, в том числе и по причине уменьшения содержания доступных форм органических соединений и подвижных форм минеральных солей. Увеличить их содержание и повысить скорость роста АНМ возможно путем добавления различных стимуляторов, поэтому следующим этапом исследований являлся **поиск и подбор эффективных и недорогих стимуляторов**. С этой целью в качестве биостимулятора исследовали:

- крупнотоннажные отходы пищевой промышленности, в частности, спиртовую барду, свекловичный жом и мелассу;
- подсушенную биомассу избыточного активного ила, который в больших количествах образуется на биологических очистных сооружениях (БОС) нефтехимических предприятий, а также выделенный из него водный органосодержащий экстракт;
- органические отходы птицефабрик;
- гуминовый препарат «Гумиком», получаемый путём щелочной обработки бурых углей.

В ходе проведённых исследований установлено, что из всех исследуемых стимуляторов наибольшие значения деградации нефти и нефтепродуктов отмечены при использовании гуминосодержащего препарата «Гумиком» и водного органического экстракта активного ила, степень деструкции которых превышает на 4–10 % по сравнению со спиртовой бардой, свекловичным жомом, мелассой и органическими отходами птицефабрик, что, по-видимому, объясняется детоксицирующими свойствами гуминовых веществ в отношении токсичных поллютантов.

Следующим этапом работы был **поиск и исследование сорбентов-структураторов**. Известно, что внесение сорбентов-структураторов улучшает агрофизические свойства НПП и в первую очередь его структуру. В результате повышается водопроницаемость загрязнённого почвогрунта, его аэрация, создаются оптимальные условия для жизнедеятельности микроорганизмов.

В качестве основных критериев для оценки сорбционных свойств использовали показатели нефтеёмкости и влагоёмкости, которые определяли

гравиметрическим методом, в соответствии с ТУ 214-10942238-03-95. Для определения нефтеёмкости использовали нефть с плотностью 890 кг/м³.

Не менее интересным является исследование процесса иммобилизации АНМ на поверхности исследуемых сорбентов, что обеспечило бы более равномерное и качественное распределение микробных клеток в толще НППГ. В результате совместной метаболической активности АНМ, по-видимому, синтезируется достаточно эффективный для деструкции нефти и нефтепродуктов ферментативный комплекс. С этой целью также производили определение оптимального сорбента-носителя иммобилизованных клеток микроорганизмов.

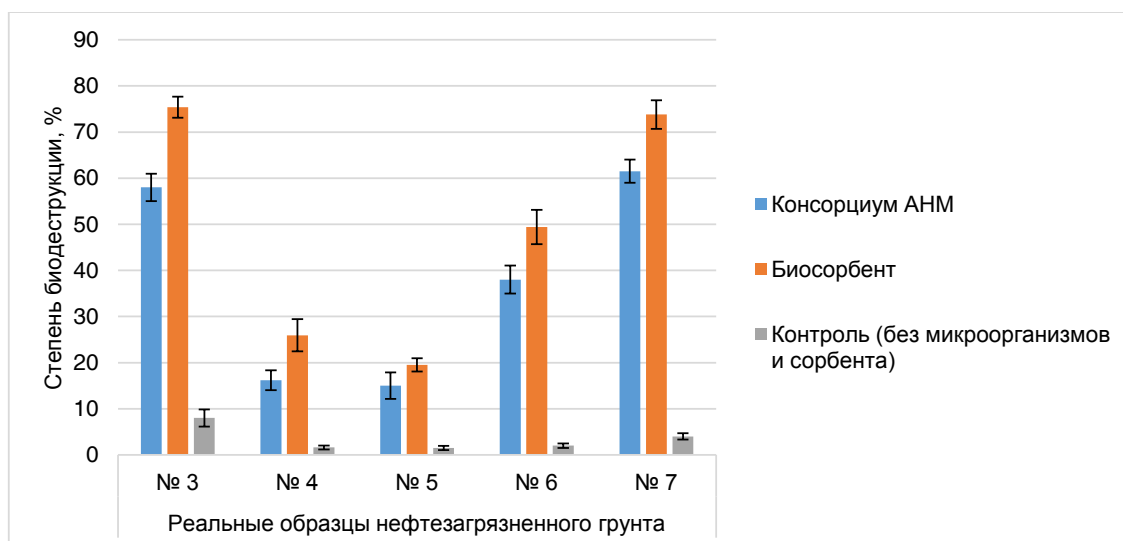
В качестве исследуемых образцов были выбраны сорбенты растительного происхождения: торф, лузга подсолнечника, соломенная сечка, опилки лиственных пород деревьев. Сорбенты оценивали по основным сорбционным характеристикам и по способности сорбента удерживать в своих порах клетки микроорганизмов.

Полученные результаты показывают, что наиболее эффективным сорбентом являются опилки лиственных пород деревьев.

Для обеспечения АНМ питательными веществами древесные опилки предварительно обрабатывали гуминовым препаратом. Для повышения гидрофобности сорбента, опилки обрабатывали жидкими парафинами (гексадекан).

Для исследования эффективности полученного сорбента использовали реальные образцы почвогрунтов, загрязнённых средней, тяжёлой нефтью и топочным мазутом, НШ и НППГ с повышенным содержанием ионов солей (образцы № 3, 4, 5, 6 и 7). Результаты исследования представлены на рисунке 5.

Как видно из рисунка 5, совместное внесение консорциума АНМ и опилок лиственных пород деревьев (сорбент) позволяет значительно повысить степень деструкции нефтяных загрязнений, в среднем от 20 до 60 %. При этом наибольший прирост показателя деградации наблюдается в образцах грунта, загрязнённого тяжёлой нефтью (61,2 %).



Образец содержит: 3 – среднюю нефть, 4 – тяжёлую нефть, 5 – топочный мазут, 6 – нефтешлам, 7 – НПГ с повышенным содержанием ионов солей

Рисунок 5 – Интенсивность процесса трансформации нефти и нефтепродуктов в реальных нефтезагрязнённых пробах за 40 суток культивирования (с 95 % доверительным интервалом)

С целью повышения эффективности биоремедиации нефтяных загрязнений был проведен **подбор нефтетолерантных растений**. По результатам проведенных исследований установлено, что наиболее устойчивыми оказались сорго суданское, люцерна посевная, пырей ползучий, которые отличаются высокой скоростью роста и продуктивностью фитомассы.

Шестая глава посвящена анализу полученных результатов и разработке на их основе технологии ремедиации НПГ и обезвреживания НШ.

На основании результатов проведённого исследования была разработана технология наработки суспензии АНМ и получения сорбента на основе опилок лиственных пород деревьев.

Технология наработки суспензии АНМ включает ряд основных мероприятий:

- анализ состояния нефтезагрязнённого почвогрунта (отбор проб, определение содержания нефтепродуктов, определение основных физико-химических показателей, микробиологический анализ проб почвогрунта);
- наработка биопрепарата в лабораторных условиях: 1) культивирование в колбах, 2) на лабораторном ферментёре;
- приготовление препарата на производственном уровне – на промышленном ферментёре.

Для активации присутствующих в НПГ и шламах штаммов микроорганизмов-деструкторов нефти и нефтепродуктов используют жидкую минеральную среду. Состав жидкой минеральной среды, г/дм³ дистиллированной воды: KNO₃ – 2,0, K₂HPO₄ – 1,0, Fe₂(SO₄)₃ – 0,001, MgSO₄·7H₂O – 0,5, ZnSO₄ –

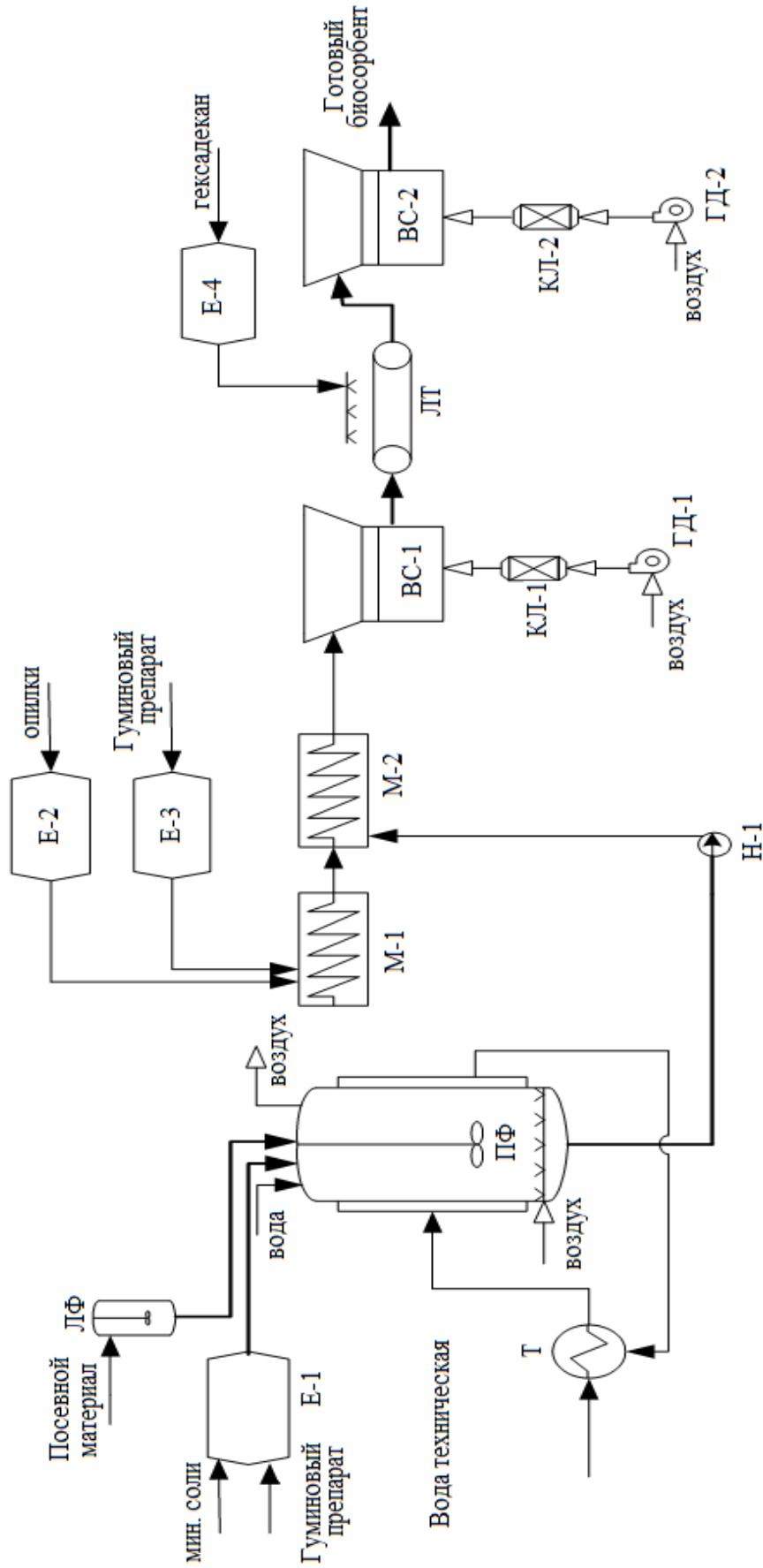
0,002, MnSO_4 – 0,013. В качестве единственного источника углерода и энергии добавляют 1 % масс. гексадекана. Для стимуляции роста микроорганизмов и в качестве фактора роста используют гуминовый препарат, в количестве 0,03–0,05 % масс. Нефтезагрязнённые среды вносят в питательную среду в количестве 1 г на 100 мл. Нарботка суспензии полученной ассоциации углеводородокисляющих микроорганизмов до титра порядка 10^6 КОЕ/мл осуществляется в автоклавируемом лабораторном ферментёре. Затем суспензия препарата переносится в промышленный ферментёр. Концентрация микроорганизмов в готовом препарате составляет порядка 10^8 КОЕ/мл. Способ активации и наработки суспензии АНМ защищен патентом РФ № 2352630.

Принципиальная схема производства сорбента на основе опилок лиственных пород деревьев и суспензии АНМ представлена на рисунке 6.

На основе проведённых исследований деградации различных типов нефти разработаны способы ремедиации грунтов, загрязнённых средней, тяжёлой нефтью, топочным мазутом, а также НШ и НПГ с повышенной минерализацией. Использование консорциума АНМ в качестве деструкторов нефти и нефтепродуктов позволяет в 1,5–2 раза сократить сроки адаптации нефтеокисляющих микроорганизмов в нефтезагрязнённом грунте.

Способ ремедиации НПГ с использованием консорциума АНМ, включает следующие стадии:

- анализ состояния нефтезагрязнённого почвогрунта (отбор проб, определение содержания нефтепродуктов, определение основных физико-химических показателей почвогрунта, микробиологический анализ);
- наработка суспензии АНМ и получение сорбента;
- внесение сорбента в нефтезагрязнённый почвогрунт (рассчитывается исходя из исходного содержания нефти и нефтепродуктов в почвогрунте, а также глубины проникновения нефтепродуктов в толщу почвогрунта и составляет ориентировочно 30 кг на 1 м^3 почвогрунта, загрязнённого нефтью и нефтепродуктами);
- обработка загрязнённого почвогрунта минеральными добавками с целью снижения дефицита подвижных форм азота, фосфора и калия. Дозы определяются исходя из потребности нефтеокисляющей микрофлоры в данных элементах и рассчитываются с запасом на 1 месяц;
- рыхление с целью равномерного распределения сорбента и улучшения структурных показателей почвогрунта. Рыхление проводится на всю глубину проникновения загрязнителя;
- на заключительной стадии производят засев подобранной смеси нефтотолерантных растений: сорго суданское, пырей ползучий, люцерна посевная, взятых в равном соотношении 1:1:1.



Е-1 – ёмкость для компонентов питательной среды, ЛФ – лабораторный ферментёр, ПФ – промышленный ферментёр,
 Т – теплообменник, Е-2 – ёмкость для опилок, Е-3 – ёмкость для гуминового препарата, М-1, М-2 – перемешивающий аппарат,
 ЛТ – ленточный транспортер, Е-4 – ёмкость для гексадекана, ВС-1, ВС-2 – вибрационная сушилка,
 Н-1, Н-2 – насос, КЛ-1, КЛ-2 – калорифер, ГД-1, ГД-2 – газодувка

Рисунок 6 – Принципиальная схема производства сорбента

Через 30 суток проводится отбор почвенных проб на остаточное содержание нефти и нефтепродуктов, а также биогенных элементов в грунте. Данный анализ позволяет определить необходимость проведения повторной обработки грунта сорбентом и минеральными добавками. Кратность обработок зависит от степени загрязнённости и климатических показателей. При благоприятных погодных условиях – оптимальной температуре (20–25 °С) и влажности (отсутствие осадков) – процессы разложения нефтепродуктов протекают интенсивно, и за один вегетационный период возможно снижение содержания токсичных поллютантов до уровня предельно допустимой концентрации (ПДК).

Если за один вегетационный период содержание нефтепродуктов в нефтезагрязнённом почвогрунте не уменьшилось до экологически безопасного уровня (1 г/кг), то в следующем вегетационном периоде необходимо провести повторную обработку биопрепаратом и минеральными добавками.

Ремедиация НПГ с повышенной минерализацией. С целью снижения повышенного содержания солей осуществляется дополнительная промывка НПГ, насыщенного солями, пресной водой по следующей схеме.

Первоначально на загрязнённом участке под уклоном на глубину 20–30 см делают борозды, которые удалены друг от друга на расстояние 0,3–0,4 м. На углубления сверху накладывают гидроизоляционный материал. Поверх гидроизоляции укладывается система перфорированных труб радиусом 0,05 м (отверстия размером 5 мм, шаг – 40–50 мм) для вывода в специальную ёмкость промывной воды (рисунок 7).



Рисунок 7 – Принципиальная схема промывки НПГ с повышенным содержанием ионов солей

С целью снижения щёлочности нефтезагрязнённой почвы, а также уменьшения повышенного содержания ионов Na, в неё вносят гипс в количестве 50–100 г/м². Далее промывают водой в количестве 20–25 л/м². Затем в почву

вносят сорбент и осуществляют посев рекомендуемой смеси нефтетолерантных растительных культур.

Следующим этапом работы было **исследование процесса очистки НШ от нефти и нефтепродуктов в условиях экспериментального полигона.**

Эксперимент осуществляли с применением ранее отобранных образцов почвогрунта, загрязнённого средней и тяжёлой нефтью, нефтезагрязнённых почвогрунтов с повышенным содержанием ионов солей, а также нефтешламов, содержащих широкий спектр нефтепродуктов, в том числе топочный мазут (образцы №№ 3, 4, 6 и 7).

Для проведения эксперимента готовили земляные ёмкости (высота – 80 см, длина – 80 см, ширина – 60 см) с забетонированными стенками, которые размещали на открытом полигоне. Сорбент вносился в НПГ и НШ из расчёта 3 % масс. Смесь тщательно перемешивалась и послойно закладывалась в ёмкость вместе с почвой и песком. Ёмкость сверху закрывалась плёнкой из полиэтилена высокого давления, предотвращающей испарение влаги и углеводородов, а также попадание в систему атмосферных осадков. Для подвода воздуха в нижнем слое НШ размещалась система перфорированных труб диаметром 50×2,5 мм с вертикальными отводами в атмосферу (рисунок 8).

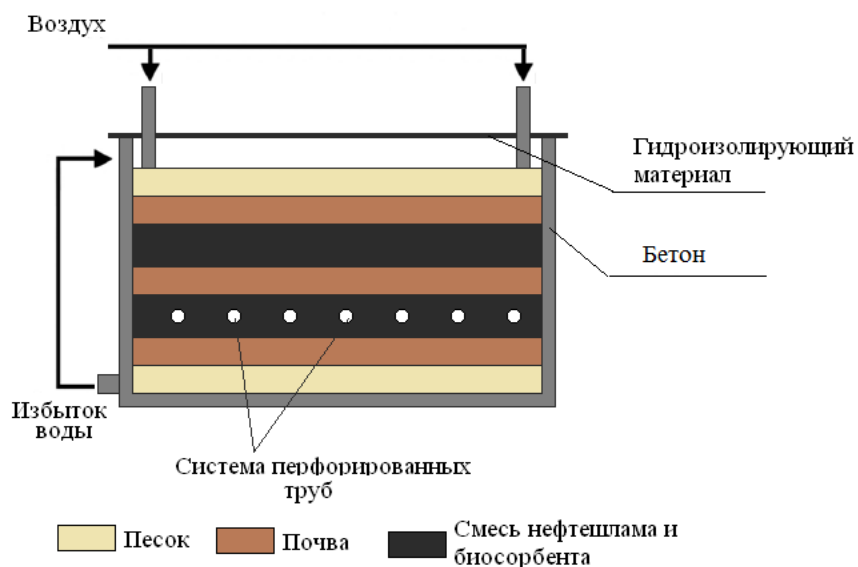


Рисунок 8 – Схема послойного расположения НШ на открытом полигоне

Опыт проводили в течение 3 вегетационных периодов. Эффективность процесса деструкции оценивали по изменению концентрации нефти и нефтепродуктов в верхнем и нижнем слоях НШ. Остаточное содержание нефти и нефтепродуктов определяли методом ИК-спектроскопии после экстракции четырёххлористым углеродом. Косвенно об интенсивности процесса деградации судили по приросту численности гетеротрофных микроорганизмов.

Контролем являлась ёмкость, в которой НШ не смешивался с сорбентом, а также не осуществлялось послойное расположение НШ, почвы и песка. Результаты исследования представлены на рисунке 9.

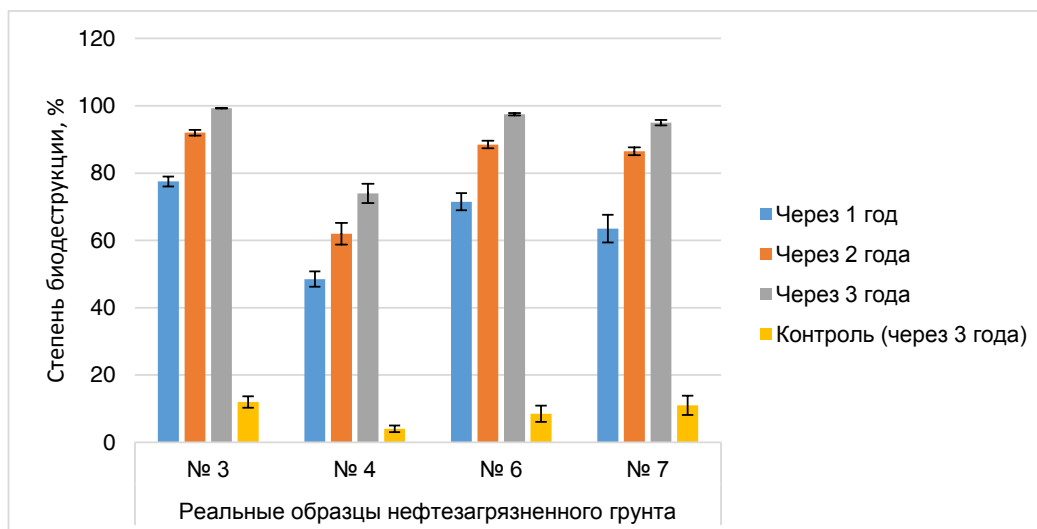


Рисунок 9 – Степень трансформации нефти и нефтепродуктов АНМ при послойном расположении за 3 года (с 95 % доверительным интервалом)

В результате исследований было выявлено, что разработанные практические меры позволяют уже после первого года очистки снизить содержание нефти и нефтепродуктов в НШГ и шламах в 2,5–4,0 раза. А через 24 месяца – до допустимого уровня. При этом отмечено увеличение численности гетеротрофных микроорганизмов на 5 порядков с 2×10^2 до 5×10^7 кл./г загрязнённого грунта. Таким образом, послойное расположение НШ с сорбентом, почвы и песка в ёмкости позволяет эффективно очистить НШГ и шламы от нефти и нефтепродуктов по всей глубине его размещения.

Восстановление почвогрунтов, загрязненных топочным мазутом. Технология включает два этапа. На первом этапе производится срез и сбор наиболее загрязненного почвогрунта (содержание мазута более 5 % масс.), и дальнейшая его очистка методом реагентного капсулирования. С этой целью были проведены эксперименты по подбору реагента капсулирования. В качестве реагента капсулирования был использован оксид кальция, для его гидрофобизации был выбран продукт переработки отходов животного происхождения – технический пищевой жир специального назначения (ГОСТ 1045-73). Для увеличения эффективности отвердевания почвогрунта, загрязненного мазутом предлагается использовать отход ТЭЦ – золу уноса. Для повышения дополнительной защиты реагентного материала от негативного воздействия факторов окружающей среды образцы обрабатывали полимерным материалом Гаммаксан.

В результате полученных результатов было определено наиболее эффективное соотношение выбранных компонентов, % масс.:

реагент капсулирования 20–30;

зола уноса 15–30;

полимерный материал Гаммаксан 1–2;

почвогрунт, загрязнённый топочным мазутом остальное.

С целью определения экобезопасности получаемых материалов, были проведены исследования на их водоустойчивость и токсичность, которые проводились по стандартным методикам.

Результаты исследования, проведённые на водоустойчивость в течении 5 суток, показали, что наименьшая потеря массы наблюдается у капсулированного материала, обработанного полимерным составом, в среднем на 6–9 % по сравнению с исходным капсулированным материалом. Исследования на токсичность и фитотоксичность показали, что полученный капсулированный материал является экологически безопасным (индекс токсичности составил 0,22).

Для промышленного применения способа реагентного капсулирования предлагается технология, разработанная Мелкозёровым В.М. и Васильевым С.И. на основании заявки 2012109428 РФ, в основу которой взята мобильная многофункциональная установка для очистки грунтов и рекультивации почв и пахотных земель от нефтяных загрязнений.

Второй этап восстановления почвогрунта, загрязнённого мазутом (содержание мазута менее 5 % масс.) на месте разлива, основывается на использовании консорциума аборигенных нефтеокисляющих микроорганизмов согласно следующей схеме:

- анализ состояния почвогрунта, загрязнённого мазутом (отбор проб, определение содержания мазута, определение основных физико-химических показателей почвогрунта, микробиологический анализ);

- наработка суспензии АНМ и получение сорбента с иммобилизованными на его поверхности АНМ;

- внесение сорбента в почвогрунт, загрязнённый мазутом (рассчитывается исходя из исходного содержания мазута в почвогрунте, а также глубины проникновения мазута в толщу почвогрунта, и составляет ориентировочно 30 кг на 1 м³ загрязнённого почвогрунта);

- обработка загрязнённого почвогрунта минеральными добавками с целью снижения дефицита подвижных форм азота, фосфора и калия. Дозы определяются исходя из потребности нефтеокисляющей микрофлоры в данных элементах и рассчитываются с запасом на 1 месяц;

– рыхление с целью равномерного распределения сорбента и улучшения структурных показателей почвогрунта. Рыхление проводится на всю глубину проникновения загрязнителя;

– на заключительной стадии производят засев подобранной смеси нефтетолерантных растений: сорго суданское, пырей ползучий, люцерна посевная, взятых в равном соотношении 1:1:1. Для более эффективного роста растений и закрепления их на поверхности почвогрунта при необходимости возможно внесение дополнительного слоя незагрязнённого почвогрунта толщиной 5–10 см.

Через 30 суток проводится отбор почвенных проб на остаточное содержание нефти и нефтепродуктов, а также биогенных элементов в почвогрунте. Данный анализ позволяет определить необходимость проведения повторной обработки грунта сорбентом и минеральными добавками.

Если за один вегетационный период содержание нефтепродуктов в нефтезагрязнённом почвогрунте не уменьшилось до 1000 мг/кг, то в следующем вегетационном периоде необходимо провести повторную обработку биопрепаратом и минеральными добавками.

Предлагаемая технология по восстановлению почвогрунтов, загрязнённых топочным мазутом, была испытана в период с мая по сентябрь 2021 г. на территории АО «ИНХП» (г. Уфа). Испытание проводили на участке площадью 25 м². Объём собранного загрязнённого грунта составил 5 м³ с содержанием мазута 9 % масс. Установлено, что после 120 суток биоремедиации оставшегося грунта, загрязнённого топочным мазутом, уровень загрязнения снизился до экологически безопасного уровня и степень очистки составила 99 %.

Таким образом, предлагаемая технология обеспечивает экологически и экономически эффективную переработку материалов, загрязненных мазутом, а также утилизацию других крупнотоннажных промышленных отходов – золы уноса ТЭЦ. Образующийся в результате процесса реагентного капсулирования материал может быть использован в качестве компонента в дорожном строительстве, а также для отсыпки неровностей территорий.

Учитывая, что при превышении содержания нефти и нефтепродуктов в почвогрунте свыше 10–11 % масс. биологические методы малоэффективны, в седьмой главе рассмотрен способ переработки нефтесодержащих отходов (содержание нефти и нефтепродуктов свыше 10–11 % масс.) с получением вторичного сырья.

Для прогнозирования влияния нефти и нефтепродуктов, в том числе топочного мазута на окружающую среду была разработана математическая модель описывающая изменение численности нефтеокисляющих микроорганизмов и деградации нефтепродуктов в почвогрунте при внесении АНМ от времени.

Для разработки математической модели, были поставлены модельные опыты для оценки степени восстановления почвогрунтов, загрязнённых топочным мазутом. Для этого использовали ранее отобранные образцы почвогрунта, загрязнённого топочным мазутом с территории АО «ИНХП» (г.Уфа), а также образцы грунта, загрязнённого тяжёлой нефтью из Нижне-Кармальского месторождения Республики Татарстан. Среднее содержание топочного мазута в образцах составляло 5 и 10 г/кг почвы, и тяжёлой нефти – 10 г/кг почвы.

Для проведения эксперимента готовились ёмкости (высота – 40 см, длина – 50 см, ширина – 30 см). Почвогрунт, загрязнённый нефтью и топочным мазутом укладывали на глубину 30 см, взрыхляли и вносили суспензии АНМ, полученных из данных образцов, с титром клеток 10^9 кл./мл, а для опытов с тяжёлой нефтью вносили сорбенты, на основе лиственных пород деревьев, с иммобилизованными на их поверхности АНМ из расчета 4–4,5 кг/м². Контролем служили ёмкости без внесения микроорганизмов. Эксперимент проводили в течение 8 месяцев (для опытов с топочным мазутом) и 18 месяцев (для опыта с тяжёлой нефтью). Эффективность процесса деструкции оценивали по изменению концентрации нефти и нефтепродуктов. Остаточное содержание нефти и нефтепродуктов определяли методом ИК-спектрометрии после экстракции четырёххлористым углеродом. Косвенно об интенсивности процесса деградации судили по приросту численности гетеротрофных микроорганизмов.

Анализ математических моделей, описывающих процессы, происходящие с нефтеокисляющими микроорганизмами (НМ) и АНМ при их взаимодействии с углеводородами, оказавшимися в почве, привёл к выводу об ограниченной применимости этих моделей в зависимости от состава поллютанта, внешних условий и состояния почвы.

В мировой практике математического моделирования микробиологических процессов наибольшее распространение получила модель Моно и её аналоги. Однако применение моделей типа модели Моно целесообразно для сравнительно небольших промежутков времени, так как присущий им предел для скорости изменения численности микроорганизмов допускает неограниченный рост популяции с установившейся максимальной скоростью. С другой стороны, нами экспериментально установлено: в случае биодеструкции топочного мазута аборигенными нефтеокисляющими микроорганизмами их численность регулируется ограниченностью экологической ниши в почве. Для устранения данного противоречия в ряде работ предлагается введение логистических функций в уравнения соответствующих математических моделей в качестве дополнительных сомножителей. Но в этом случае, использование математических моделей типа модели Моно может привести к неоправданному усложнению уравнений и

увеличению числа коэффициентов. При этом известно, что математические модели с избыточным числом «подгоночных» параметров не могут одновременно удовлетворять принципам адекватности, простоты и универсальности.

В данной работе предложена новая пороговая математическая модель, базирующаяся на уравнениях кинетики взаимодействия микроорганизмов и жидких углеводов, следующих из анализа совокупности экспериментальных данных:

1. Ёмкость почвенной экологической ниши для микроорганизмов ограничена.

2. После внесения в почву загрязнения происходит взрывная гибель микроорганизмов, кинетика которой описывается функцией Гаусса.

3. Нефть в почве медленно разлагается под действием физико-химических факторов (не микроорганизмов) с постоянной скоростью β .

4. Рост численности микроорганизмов и деструкции ими нефти зависит от уровня загрязнения почвы. В частности, существует критический уровень загрязнения почвы, превышение которого принципиально меняет активность микроорганизмов.

5. При уровне загрязнения больше критического:

- микроорганизмы деструктируют нефть с постоянной скоростью β_{N1} ;
- рост численности микроорганизмов происходит по логистическому закону с постоянной скоростью α .

6. При уровне загрязнения меньше критического:

- скорость деструкции нефти микроорганизмами увеличивается на величину β_{N2} пропорционально некоторой квадратичной функции, зависящей от концентрации нефти;

- скорость роста численности микроорганизмов также увеличивается пропорционально квадратичной функции с коэффициентом α_N , упомянутой выше в п. 4.

7. Скорость биотрансформации нефти микроорганизмами уменьшается линейно при увеличении их численности. Максимальная скорость достигается при малом числе микроорганизмов и обращается в ноль, когда достигается максимально возможная численность.

Таким образом новая модель основана на идее о существовании критических или пороговых значений численности микроорганизмов, и концентрации нефти или нефтепродуктов, в том числе топочного мазута, загрязняющих почву.

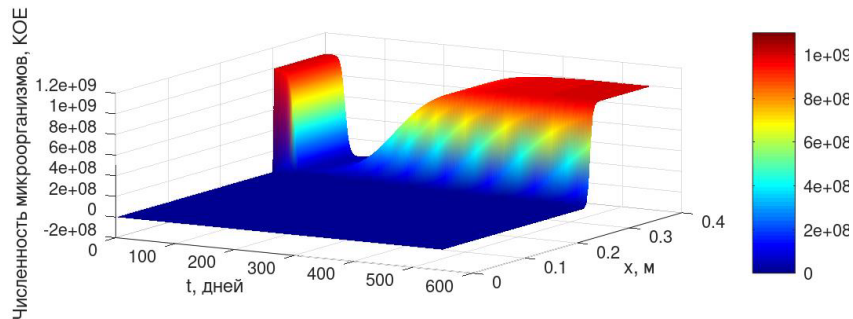
С учётом диффузии микроорганизмов в почве, математическая модель может быть записана в виде трёх уравнений в частных производных (формула 2):

$$\begin{aligned}
\frac{\partial N(x,t)}{\partial t} &= (\alpha + \alpha_N \cdot K_N(S)) \left(1 - \frac{N(x,t)}{N_{\max}} \right) N(x,t) - \tau_N J(t) S(x,t) N(x,t) \\
\frac{\partial H(x,t)}{\partial t} &= (\alpha + \alpha_H \cdot K_H(S)) \left(1 - \frac{H(x,t)}{H_{\max}} \right) H(x,t) - \tau_H J(t) S(x,t) H(x,t) + D_H \frac{\partial^2 H(x,t)}{\partial x^2} \\
\frac{\partial S(x,t)}{\partial t} &= -\beta S(x,t) - \left[(\beta_{N1} + \beta_{N2} K_N(S)) \left(1 - \frac{N(x,t)}{N_{\max}} \right) + (\beta_{H1} + \beta_{H2} K_H(S)) \left(1 - \frac{H(x,t)}{H_{\max}} \right) \right] S(x,t)
\end{aligned} \quad (2)$$

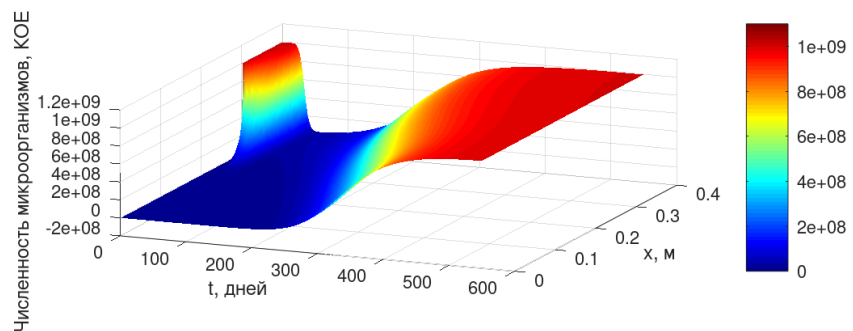
где $N(t)$ – численность НМ, $H(t)$ – численность АНМ, $S(t)$ – концентрация загрязнителя, α – скорость размножения микроорганизмов, β – скорость разложения загрязнителя, τ – интенсивность взрывной гибели микроорганизмов, $N_{\max}$ и $H_{\max}$ – емкость экологической ниши для НМ и АНМ, D_H – коэффициент диффузии АНМ. Нижние индексы N и H относятся к НМ и АНМ, соответственно.

Влияние диффузионных механизмов распространения микроорганизмов в почве представлено на рисунке 10, из которого видно, что благодаря диффузии нефтеокисляющие микроорганизмы охватывают больший участок пространства, участвуя в процессе биодеструкции загрязнителя.

На рисунке 11 приведено сравнение результатов расчётов с экспериментальными данными, полученными в лабораторных условиях в случае введения топочного мазута в количестве 10 г/кг.



а



б

Рисунок 10 – Численность АНМ по высоте загрязненного слоя в различные моменты времени при отсутствии диффузии (а) и с учётом диффузии (б)

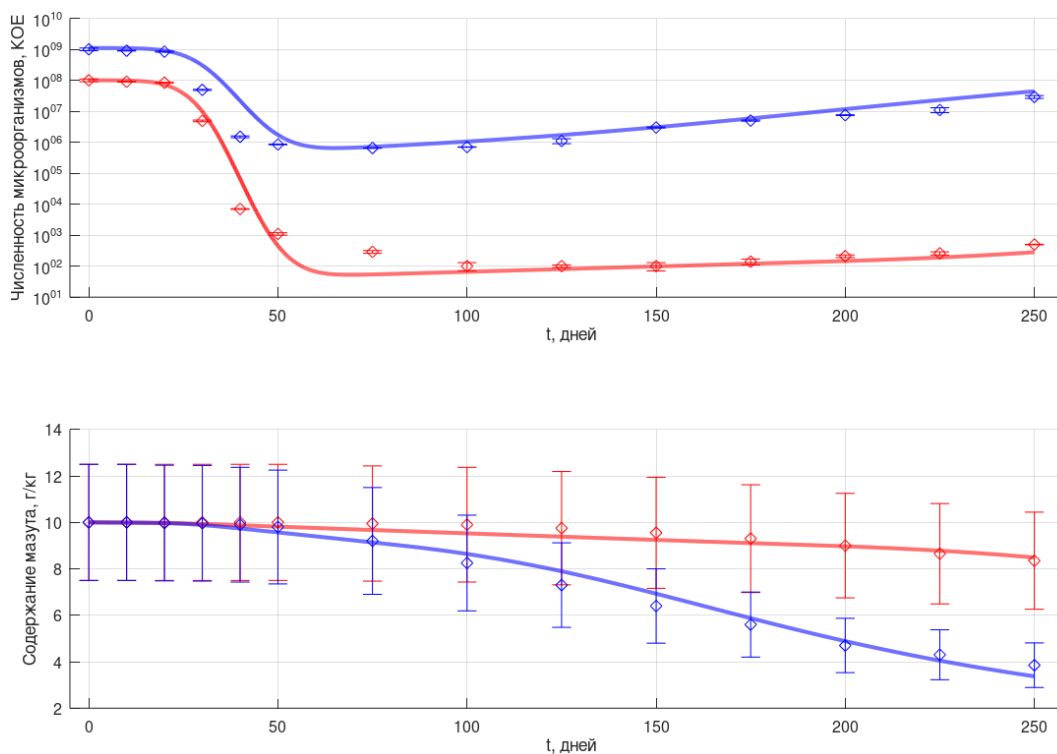


Рисунок 11 – Сравнение результатов численного моделирования с экспериментальными данными для контрольной группы микроорганизмов (красный цвет) и с внесёнными АНМ без добавления биосорбента (синий цвет). Концентрация топочного мазута 10 г/кг (с 95 % доверительным интервалом)

На основании проведённых исследований была сформулирована и обоснована новая математическая модель для описания процессов биodeградации тяжёлой нефти и топочного мазута в почве аборигенными нефтеокисляющими микроорганизмами. К достоинствам математической модели следует отнести её относительную простоту и способность описать пороговые явления, характерные для взаимодействия микроорганизмов и загрязняющих почву углеводородов. С помощью представленной пороговой модели удалось описать серию экспериментальных данных, полученных в лабораторных исследованиях при различных условиях.

Новая математическая модель учитывает пороговые явления, к которым относятся функция, определяющая диапазон активности микроорганизмов в зависимости от концентрации поллютанта; кинетика взрывной гибели микроорганизмов, происходящей после внесения в почву загрязнения, описываемая функцией Гаусса; критическое число микроорганизмов, определяющее ёмкость экологической ниши.

Таким образом, впервые была разработана пороговая математическая модель биодеструкции поллютантов, в том числе топочного мазута, базирующаяся на уравнениях кинетики взаимодействия микроорганизмов и жидких углеводородов с учётом критических значений изменения

динамических параметров системы, определяемых данными экспериментальных исследований.

С точки зрения решения проблем охраны окружающей среды новым представляется подход, основанный на совместном экспериментально-теоретическом исследовании, позволяющий адекватно описать опытные данные и прогнозировать динамику биотрансформации поллютантов, в том числе в долговременной перспективе.

В седьмой главе определен компонентный состав и основные физико-химические свойства образцов отходов, содержащих нефть и нефтепродукты, в том числе топочный мазут. Разработана рецептура асфальтобетонной смеси на основе дорожного битума с добавлением тяжёлого газойля, полученного в результате переработки нефтесодержащих отходов.

Изучение процесса пиролиза нефтесодержащих отходов проводилось на опытно-промышленной установке по переработке НШ. При низкотемпературном пиролизе НШ из различных шламонакопителей получены следующие продукты: тяжёлый газойль, газ, бензиновая и дизельные фракции, минерализованный кокс и вода. В зависимости от места отбора отходов из шламонакопителей содержание перечисленных продуктов низкотемпературного пиролиза несколько отличается.

Полученные результаты исследования углеводородных фракций, выделенных из нефтесодержащих отходов после низкотемпературного пиролиза, показывают, что основные показатели тяжёлого газойля, такие как условная вязкость, массовая доля воды, плотность, температуры вспышки и размягчения, соответствуют требованиям, предъявляемым к сырью битумному СБ 20/40 по ТУ 0258-113-00151807-2002.

В результате проведенных испытаний на соответствие тяжёлого газойля требованиям, предъявляемым к дорожным битумам БНД 90/130 по ГОСТ 22245-90, был выявлен ряд несоответствий. Поэтому с целью улучшения физико-химических свойств тяжёлого газойля была проведена его модификация с использованием полимеров. В качестве полимерных добавок использовался отход производства полиэтилентерефталата (ПЭТФ), который вносили в тяжёлый газойль из расчета 0,15 % масс.

Добавка модификатора (отхода производства ПЭТФ) позволяет улучшить характеристики тяжёлого газойля, однако наблюдается несоответствие по показателям растяжимости при 0 °С, согласно ГОСТ 2224-90, поэтому с целью получения битумов, соответствующих стандартам, было проведено компаундирование модифицированного тяжёлого газойля с битумом марки БНД 90/130 производства ОАО «Орский НПЗ», в соотношении 1:1.

Полученная битумная смесь была использована для получения асфальтобетона. В качестве минеральных добавок были взяты отходы нефтедобывающей отрасли – отработанный проппант и газохимии –

отработанный цеолит. Характеристика полученной дорожной смеси представлена в таблице 4.

Таблица 4 – Показатели полученных дорожных смесей

Наименование смеси	Наименование показателей						
	Средняя плотность, г/см³	Предел прочности при сжатии, при °С:			Водонасыщение, %	Коэффициент водостойкости	Морозостойкость после 20 циклов замораживания
		0	20	50			
Асфальто-бетон ГОСТ 9128	2,45	13,0	2,5	1,3	1,5—4,0	0,85	0,70
Получаемая дорожная смесь	2,17	14,8	6,21	3,8	1,6	0,94	0,81

Установлено, что наибольшие значения предела прочности, коэффициентов водо- и морозостойкости наблюдаются при содержании проппанта в диапазоне от 40 до 50 % масс., при этом оптимальное соотношение компонентов дорожной смеси: битумная смесь – 1; отработанный проппант – 4; регенерированный цеолит – 5.

Определение токсичности разработанного дорожного покрытия осуществляли путем биотестирования с использованием тест-объекта инфузорий (*Paramecium caudatum*). Полученные результаты испытаний показали, что индекс токсичности для дорожных смесей составил 0,27, что соответствует пятому классу опасности «Практически неопасные вещества». Оценку фитотоксичности водных вытяжек образцов дорожной смеси осуществляли с помощью тест-растений (кресс-салат, овес). В результате исследования установлено, что дорожная смесь не оказывает токсического воздействия на проростки исследуемых семян.

Таким образом, разработанный состав дорожной смеси предлагается использовать при строительстве автодорог IV–V категории, асфальтирования производственных площадок на предприятиях и для укладки дорожного полотна на отсыпанных дорогах к буровым установкам.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты исследования позволяют установить наличие специфичных аборигенных нефтеокисляющих микроорганизмов в зависимости от типа нефтяного загрязнения и выявить их устойчивость к гамма-излучениям при мощности дозы до 1,55 мкЗв/ч. Результаты исследований подтвердили способность аборигенных нефтеокисляющих микроорганизмов разрушать не только компоненты лёгкой и средней фракции, но и тяжёлой, содержащей полиароматические соединения (нафталин, фенантрен, антрацен и др.), а также смолы и асфальтены.

По результатам проведённых исследований можно сделать следующие выводы:

1. Установлено, что выделенные нефтеокисляющие микроорганизмы специфичны для различных типов нефти и нефтепродуктов. Доказано, что в лёгких и средних нефтях доминируют микроорганизмы рода *Rhodococcus*, *Pseudomonas*, *Arthrobacter* (более 80 %), в тяжёлых нефтях, топочном мазуте и нефтешламе – *Bacillus*, *Rhodococcus*, *Pseudomonas*, *Streptomyces* и микромицеты *Fusarium* и *Aspergillus* (более 85 %), в нефтезагрязнённом почвогрунте с повышенной минерализацией – *Arthrobacter*, *Bacillus* и микромицет *Fusarium* (более 80 %). Установлено, что выделенные штаммы микроорганизмов *Rhodococcus erythropolis*, *Pseudomonas putida* и микромицет *Aspergillus* sp. устойчивы к гамма-излучениям при мощности дозы до 1,55 мкЗв/ч.

2. Разработанный способ активации и интродукции аборигенных нефтеокисляющих микроорганизмов в почвогрунт, загрязнённый нефтью и нефтепродуктами, позволяет исключить идентификацию нефтеокисляющих микроорганизмов и в 1,5–2 раза сократить сроки их адаптации.

3. Аборигенные нефтеокисляющие микроорганизмы, выделенные из грунта, загрязнённого высоковязкой нефтью и нефтепродуктами, разрушают полиароматические соединения (нафталин, фенантрен, антрацен и др.), а также смолы и асфальтены, входящие в состав тяжёлых фракций нефти и нефтепродуктов. Установлено, что на биодеструкцию полиароматических соединений влияет не только число бензольных колец, но и их расположение. Более биостойким из изученных соединений является антрацен, менее биостойким – фенантрен.

4. Разработанная и экспериментально апробированная математическая модель позволяет адекватно прогнозировать биодеструкцию нефти при использовании аборигенных нефтеокисляющих микроорганизмов. Модель имеет второй порядок точности с погрешностью аппроксимации $O(\Delta t^2, \Delta x^2)$.

5. Сорбент из опилок лиственных пород деревьев с иммобилизованными на их поверхности аборигенными микроорганизмами, смешанных с сухим избыточным илом или гуминовым препаратом «Гумиком», а также обработанных гидрофобизирующим препаратом (жидкий парафин), позволяет ускорить скорость окисления нефти и нефтепродуктов, повысить показатели нефтеёмкости сорбента в 1,5 раза и уменьшить показатели влагоёмкости более чем в 2 раза.

6. Метод обезвреживания нефтесодержащих отходов, предусматривающий послойное расположение обработанного сорбентом нефтешлама, почвогрунта и песка, позволяет эффективно очищать нефтезагрязнённый почвогрунт и нефтешлам с содержанием нефтепродуктов до 11 % масс. за 2–3 вегетационных периода.

7. Технология ремедиации почвогрунтов, загрязнённых топочным мазутом, методом реагентного капсулирования с последующей биоремедиацией на месте разлива консорциумом аборигенных нефтеокисляющих микроорганизмов позволяет сократить срок восстановления грунта, загрязненного топочным мазутом, в 1,5–2 раза по сравнению с технологиями на основе углеводородокисляющих биопрепаратов.

8. Пороговая математическая модель, базирующаяся на уравнениях кинетики взаимодействия микроорганизмов и жидких углеводородов с учётом критических значений изменения физико-химических параметров загрязнённого нефтепродуктами грунта, позволяет прогнозировать с достоверностью 95 % деградацию почвы в результате нефтяного загрязнения и предпринимать управленческие решения по охране окружающей среды.

9. Доказано, что рецептура приготовления асфальтобетона из отходов углеводородного сырья в соотношении: битумная смесь – 10 %; отработанный проппант – 40 %; регенерированный цеолит – 50 % – позволяет использовать его при строительстве автодорог IV–V категории и производственных площадок. Установлено, что качество дорожного полотна отвечает требованиям, предъявляемым к соответствующим типам дорог (предел прочности при сжатии – 7,9, коэффициент морозостойкости – 0,87). Экономическая эффективность в 1,5 раза превышает традиционный асфальтобетон по ГОСТ 9128.

Результаты диссертационного исследования могут быть применены в нефтяных компаниях при восстановлении загрязнённых почвогрунтов при аварийных разливах нефти, а также при ликвидации амбаров накопителей экологически безопасным способом, путём использования аборигенных нефтеокисляющих микроорганизмов. Применение дорожной смеси на основе углеводородсодержащих отходов, а также крупнотоннажных отходов (проппант и цеолит) в качестве минерального наполнителя позволяет уменьшить нагрузку на окружающую среду и снизить себестоимость её производства.

Дальнейшие исследования могут быть направлены на разработку математической модели временной динамики численности гетеротрофных аборигенных нефтеокисляющих микроорганизмов и концентрации нефтепродуктов, учитывающей также влияние температуры на процесс биодеструкции.

Благодарности. Автор выражает глубокую благодарность научному консультанту профессору кафедры прикладной экологии ФГБОУ ВО «УГНТУ» доктору технических наук, профессору Г. Г. Ягафаровой за научные консультации и содействие на всех этапах исследования, а также доцентам кафедры прикладной экологии ФГБОУ ВО «УГНТУ» кандидатам технических наук Л. Р. Акчуриной и Ю. А. Валиахметовой за помощь в проведении лабораторных исследований.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ РАБОТ

Статьи в журналах, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук, в том числе статьи в изданиях, входящих в Scopus:

1. Ягафарова Г. Г. Полигон для утилизации нефтесодержащих отходов / Г. Г. Ягафарова, Ю. А. Федорова, **А. Х. Сафаров**, И. Р. Ягафаров, А. В. Московец // Безопасность в техносфере. – 2010. – № 3 (24). – С. 45–47. – 0,19 / 0,09 а.л.

2. Ягафарова Г. Г. Способ очистки нефтезагрязненных земель путем использования аборигенных нефтеокисляющих микроорганизмов / Г. Г. Ягафарова, С. В. Леонтьева, Я. И. Гросберг, **А. Х. Сафаров**, И. Р. Ягафаров // Экология и промышленность России. – 2010. – № 12. – С. 20–21. – 0,13 / 0,06 а.л.

3. Ягафарова Г. Г. Новые дорожные смеси на основе крупнотоннажных отходов нефтегазовой промышленности / Г. Г. Ягафарова, В. М. Латыпов, А. В. Московец, Л. Р. Акчурина, **А. Х. Сафаров**, И. Р. Ягафаров // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2012. – Т. 14, № 5 (3). – С. 872–874. – 0,19 / 0,09 а.л.

4. Ягафарова Г. Г. Отходы нефтегазового комплекса в дорожном строительстве / Г. Г. Ягафарова, **А. Х. Сафаров**, А. В. Московец, Л. Р. Акчурина, Д. Х. Акчурина // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2014. – № 8. – С. 9–11. – 0,19 / 0,09 а.л.

5. Ягафарова Г. Г. Прогнозирование прочностных свойств дорожных смесей с помощью математической модели / Г. Г. Ягафарова, У. Р. Урманцев, Л. Р. Акчурина, Ю. А. Федорова, Д. Х. Акчурина, **А. Х. Сафаров** // Экология и промышленность России. – 2014. – № 3. – С. 54–57. – 0,25 / 0,13 а.л.

6. **Сафаров А. Х.** Изучение влияния органического отхода птицефабрики на очистку нефтезагрязненных почв / А. Х. Сафаров, Г. Г. Ягафарова, Е. Н. Пушкарь, И. У. Габитова, В. В. Микулик, Г. М. Кузнецова // Вестник ПНИПУ. Прикладная экология. Урбанистика. – 2016. – № 2 (22). – С. 177–189. – DOI: 10.15593/2409-5125/2016.02.11. – 0,81 / 0,5 а.л.

7. **Сафаров А. Х.** Экологически безопасный состав серобетона / А. Х. Сафаров, А. В. Московец, Ю. А. Федорова, Г. Г. Ягафарова, Л. Р. Акчурина // Вестник технологического университета. – 2016. – Т. 19, № 11. – С. 199–200. – 0,13 / 0,06 а.л.

8. Ягафарова Г. Г. Особенности процесса активации аборигенной микрофлоры для очистки почвы от экотоксикантов / Г. Г. Ягафарова, С. В. Леонтьева, **А. Х. Сафаров**, Ю. А. Фёдорова, Э. М. Зайнутдинова // Вестник технологического университета. – 2016. – Т. 19, № 11. – С. 205–207. – 0,19 / 0,09 а.л.

9. Ягафарова Г. Г. Математическая модель для прогнозирования прочностных свойств дорожных материалов / Г. Г. Ягафарова, **А. Х. Сафаров**, Е. Г. Ильина // Вестник технологического университета. – 2017. – Т. 20, № 12. – С. 90–96. – 0,44 / 0,25 а.л.

10. **Сафаров А. Х.** Сорбент для очистки почвы и воды от нефтяных загрязнений / А. Х. Сафаров // Вестник технологического университета. – 2018. – Т. 21, № 1. – С. 177–180. – 0,25 а.л.

11. **Сафаров А. Х.** Способ восстановления нефтесоленых грунтов / А. Х. Сафаров, Ю. А. Валиахметова, Г. Г. Ягафарова // Экология и промышленность России. – 2018. – Т. 22, № 10. – С. 44–47. – DOI: 10.18412/1816-0395-2018-10-44-47. – 0,25 / 0,13 а.л.

Scopus: **Safarov A. H.** Method of remediation of oil-saline soils / A. H. Safarov, Yu. A. Valiakhmetova, G. G. Yagafarova // Ecology and Industry of Russia. 2018. Vol. 22, № 10. – P. 44–47. – DOI: 10.18412/1816-0395-2018-10-44-47.

12. **Сафаров А. Х.** Прогнозирование биodeградации тяжелой нефти ассоциацией аборигенных нефтедеструктирующих микроорганизмов / А. Х. Сафаров, В. В. Водопьянов, Г. Г. Ягафарова, Я. М. Дусаева, Л. Р. Акчурина // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2019. – Т. 330, № 12. – С. 111–118. – DOI: 10.18799/24131830/2019/12/2407. – 0,5 / 0,25 а.л.

Scopus: **Safarov A. H.** Prediction of heavy oil biodegradation by association of aboriginal petrodestructive microorganisms / A. H. Safarov, V. V. Vodopyanov, G. G. Yagafarova, I. M. Dusaeva, L. R. Akchurina // Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering. – 2019. – Vol. 330, № 12. – P. 111–118. – DOI: 10.18799/24131830/2019/12/2407.

13. **Сафаров А. Х.** Перспективные сорбенты на основе отходов агропромышленного комплекса / А. Х. Сафаров, Д. А. Нурисламова, Г. Г. Ягафарова, Л. Р. Акчурина, Д. И. Микулик // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. – 2022. – Вып. 2 (136). – С. 129–138. – DOI: 10.17122/ntj-oil-2022-2-129-138. – 0,63 / 0,38 а.л.

14. Ягафарова Г. Г. Биоремедиация грунтов, загрязненных тяжелой нефтью / Г. Г. Ягафарова, А. К. Мазитова, С. В. Леонтьева, **А. Х. Сафаров**, Д. Р. Вахитова // SOCAR Proceedings. – 2016. – № 3. – С. 75–80. – DOI: 10.5510/OGP20160300292. – 0,38 / 0,19 а.л.

Scopus: Yagafarova G. G. Bioremediation of heavy oil contaminated soils / G. G. Yagafarova, A. K. Mazitova, S. V. Leonteva, **A. Kh. Safarov**, D. R. Vakhitova // SOCAR Proceedings. – 2016. – № 3. – P. 75–80. – DOI: 10.5510/OGP20160300292.

15. **Сафаров А. Х.** Перспективные направления рекультивации грунтов, загрязненных высоковязкой тяжелой нефтью / А. Х. Сафаров, Г. Г. Ягафарова, Л. Р. Акчурина, Н. С. Минигазимов, Д. И. Ягафарова // SOCAR Proceedings. – 2020. – № 2. – С. 119–123. – DOI: 10.5510/OGP20200200438. – 0,31 / 0,19 а.л.

Scopus: **Safarov A. Kh.** Promising directions of soil reclamation contaminated with high-viscosity heavy oil / A. Kh. Safarov, G. G. Yagafarova, L. R. Akchurina, N. S. Minigazimov, D. I. Yagafarova // SOCAR Proceedings. – 2020. – № 2. – P. 119–123. – DOI: 10.5510/OGP20200200438.

16. **Сафаров А. Х.** Очистка почвогрунтов, загрязненных тяжелыми нефтепродуктами, методом реагентного капсулирования / А. Х. Сафаров, Г. Г. Ягафарова, А. И. Мустаева, Л. Р. Акчурина, Ф. Ш. Вильданов // Экология и промышленность России. – 2022. – Т. 26, № 5. – С. 32–36. – DOI: 10.18412/1816-0395-2022-5-32-36. – 0,31 / 0,19 а.л. (*Scopus*)

в том числе статья в специальном выпуске журнала, входящего в Scopus:

17. Ягафарова Г. Г. Исследование устойчивости нефтеокисляющих микроорганизмов к действию ионизирующего излучения / Г. Г. Ягафарова, **А. Х. Сафаров**, И. Г. Мигранова, Л. Р. Акчурина, Д. И. Микулик // SOCAR Proceedings. – 2022. – № 1 (Специальный выпуск). – С. 1–5. – 0,31 / 0,19 а.л.

Yagafarova G. Research on resistance of oil-oxidizing microorganisms to the action of ionizing radiation / G. Yagafarova, A. Kh. Safarov, I. G. Migranova, L. R. Akchurina, D. I. Mikulik // SOCAR Proceedings. – 2022. – № 1 (Sp. is.). – P. 1–5. – DOI: 10.5510/OGP2022SI100652.

Патенты:

18. Пат. 2332362 Российская Федерация, МПК C02F 3/34, C12S 1/00, C12N 1/26. Способ очистки нефтешламов от нефти и нефтепродуктов / Ягафарова Г. Г., Ильина Е. Г., Леонтьева С. В., Ягафаров И. Р., **Сафаров А. Х.**; патентообладатель ГОУ ВПО УГНТУ. – Заявка № 2005104086/13; заявл. 15.02.2005; опубл. 27.08.2008, Бюл. № 24. – 9 с.

19. Пат. 2352630 Российская Федерация, МПК C12N 1/20, C12N 1/26. Способ выделения и активации консорциума аборигенных микроорганизмов-деструкторов нефти и нефтепродуктов / Ягафарова Г. Г., Головцов М. В., Леонтьева С. В., **Сафаров А. Х.**, Ягафаров И. Р., Барахнина В. Б.; патентообладатель ГОУ ВПО УГНТУ (RU). – Заявка № 2007135592/13; заявл. 25.09.2007; опубл. 20.04.2009, Бюл. № 11. – 12 с.

20. Пат. 2351410 Российская Федерация, МПК B09C 1/00. Состав для очистки нефтешлама и почвы от нефтяных загрязнений / Ягафарова Г. Г., Акчурина Л. Р., Барахнина В. Б., **Сафаров А. Х.**, Ягафаров И. Р.; патентообладатель ГОУ ВПО УГНТУ (RU). – Заявка № 2006144648/15; заявл. 14.12.2006; опубл. 10.04.2009, Бюл. № 10. – 10 с.

21. Пат. 2458092 Российская Федерация, МПК C08L 95/00, C04B 26/26, C08J 11/00. Дорожная смесь / Ягафарова Г. Г., Акчурина Л. Р., Федорова Ю. А., Ягафаров И. Р., Московец А. В., Фоменко В. В., Латыпов В. М., **Сафаров А. Х.**; патентообладатель ГОУ ВПО УГНТУ. – Заявка № 2011115961/05, заявл. 21.04.2011; опубл. 10.08.2012, Бюл. № 22. – 6 с.

Свидетельство о государственной регистрации программ для ЭВМ:

22. Свидетельство о государственной регистрации программ для ЭВМ № 2019616457 Прогнозирование биodeградации тяжелой нефти ассоциацией

аборигенных нефтеструктурирующих микроорганизмов / Дусаева Я. М., Водопьянов В. В., **Сафаров А. Х.**, Ягафарова Г. Г. ; правообладатели Дусаева Я. М., Водопьянов В. В., Сафаров А. Х., Ягафарова Г. Г. – Заявка № 2019614929, заявл. 02.05.2019; дата регистрации 22.05.2019.

Статьи в прочих научных журналах:

23. Ягафарова Г. Г. Прогнозирование биодеструкции нефтяных загрязнений с помощью математической модели / Г. Г. Ягафарова, Л. Р. Акчурина, Е. Г. Ильина, **А. Х. Сафаров**, И. Р. Ягафаров // Башкирский химический журнал. – 2010. – Т. 17, № 3. – С. 89–91. – 0,19 / 0,09 а.л.

24. Федорова Ю. А. Прогнозирование биодеструкции нефти в процессе рекультивации техногеннозасоленных почв / Ю. А. Федорова, Л. Р. Акчурина, Е. Г. Ильина, **А. Х. Сафаров**, Г. Г. Ягафарова // Нефтегазовое дело. – 2011. – Т. 9, № 3. – С. 83–85. – 0,19 / 0,09 а.л.

25. Ягафарова Г. Г. Повышение эффективности рекультивации нефтезагрязненных грунтов / Г. Г. Ягафарова, Л. Р. Акчурина, Ю. А. Федорова, И. Р. Ягафаров, **А. Х. Сафаров** // Башкирский химический журнал. – 2011. – Т. 18, № 2. – С. 72–74. – 0,19 / 0,09 а.л.

26. Ягафарова Г. Г. Рекультивация почв, загрязненных высокоминерализованными нефтепромысловыми сточными водами / Г. Г. Ягафарова, Ю. А. Федорова, Л. Р. Акчурина, **А. Х. Сафаров**, И. Р. Ягафаров // Нефтегазовое дело. – 2012. – Т. 10, № 2. – С. 137–139. – 0,19 / 0,09 а.л.

27. Акчурина Л. Р. Биостимулятор на основе крупнотоннажных отходов нефтехимической промышленности / Л. Р. Акчурина, **А. Х. Сафаров**, Ю. А. Федорова, Г. Г. Ягафарова // Нефтегазовое дело. – 2013. – Т. 11, № 3. – С. 123–127. – 0,31 / 0,19 а.л.

28. Ягафарова Г. Г. Установка анаэробной очистки сточных вод производства терефталевой кислоты / Г. Г. Ягафарова, С. В. Леонтьева, Ф. Г. Вержбицкая, **А. Х. Сафаров** // Вестник технологического университета. – 2015. – Т. 18, № 9. – С. 251–253. – 0,19 / 0,06 а.л.

29. Федорова Ю. А. Подбор фитомелиорантов для рекультивации нефtezасоленных почв / Ю. А. Федорова, Н. Н. Чиглинцева, Г. Г. Ягафарова, Д. И. Ягафарова, **А. Х. Сафаров** // Вестник ПНИПУ. Прикладная экология. Урбанистика. – 2015. – № 3 (19). – С. 60–68. – 0,56 / 0,38 а.л.

30. Насырова Л. А. Новый экологически безопасный состав дорожной смеси на основе трудноутилизуемых отходов нефтегазового комплекса / Л. А. Насырова, Г. Г. Ягафарова, А. В. Московец, Л. Р. Акчурина, Ю. А. Федорова, М. А. Хусаинов, Д. И. Ягафарова, В. В. Микулик, **А. Х. Сафаров** // Нефтегазовое дело. – 2016. – Т. 15, № 2. – С. 204–208. – 0,31 / 0,19 а.л.

31. **Сафаров А. Х.** Изучение биотрансформации компонентов тяжелой нефти / А. Х. Сафаров, Л. Р. Акчурина, Г. Г. Ягафарова // Башкирский химический журнал. – 2019. – Т. 26, № 2. – С. 66–69. – 0,25 / 0,13 а.л.

Публикации в сборниках материалов конференций:

32. Федорова Ю. А. Активация аборигенных нефтеокисляющих микроорганизмов / Ю. А. Федорова, Г. Г. Ягафарова, С. В. Леонтьева, **А. Х. Сафаров**, И. Р. Ягафаров, С. М. Лавренчук // Экология. Риск. Безопасность : материалы международной научно-практической конференции. Курган, 20–21 октября 2010 г. – Курган, 2010. – С. 117–118. – 0,06 / 0,03 а.л.

33. **Сафаров А. Х.** Новые дорожные смеси на основе крупнотоннажных отходов нефтегазовой промышленности / А. Х. Сафаров, А. В. Московец, Л. Р. Акчурина, Г. Г. Ягафарова // Проблемы строительного комплекса России : материалы XVII Международной научно-технической конференции. Уфа, 13–15 марта 2013 г. – Уфа, 2013. – С. 168–169. – 0,06 / 0,03 а.л.

34. Ягафарова Г. Г. Рекультивация нефtezасоленных грунтов / Г. Г. Ягафарова, Ю. А. Федорова, **А. Х. Сафаров**, Л. Р. Акчурина, Д. Х. Акчурина // Сервисные услуги в добыче нефти : материалы XVIII Международной научно-технической конференции. Уфа, 12–14 марта 2014 г. – Уфа, 2014. – С. 412–415. – 0,25 / 0,19 а.л.

35. Пушкаръ Е.Н. Восстановление земель, нарушенных органическими отходами птицефабрик / Е. Н. Пушкаръ, **А. Х. Сафаров** // Актуальные проблемы науки и техники – 2015 : материалы VIII международной научно-практической конференции молодых ученых. Уфа, 16–18 ноября 2015 г. – Уфа, 2015. – Т. 2. – С. 269–271. – 0,13 / 0,06 а.л.

36. Федорова Ю. А. Экологически безопасный состав дорожной смеси / Ю. А. Федорова, **А. Х. Сафаров**, Г. Г. Ягафарова, А. Е. Захарова, А. Т. Гильмутдинов, А. В. Московец // Модернизация и научные исследования в транспортном комплексе : материалы международной научно-практической конференции. Пермь, 09–10 ноября 2017 г. – Пермь, 2017. – С. 151–154. – 0,25 / 0,13 а.л.

37. **Сафаров А. Х.** Исследование микробиологического состава нефтезагрязнённых грунтов / А. Х. Сафаров, Л. Р. Акчурина, Г. Г. Ягафарова, Д. Х. Минимухаметов // Экологические проблемы нефтедобычи : материалы VII Международной конференции с элементами научной школы для молодежи. Уфа, 21 декабря 2018 г. – Уфа, 2018. – С. 116–117. – 0,13 / 0,06 а.л.

38. Проскурякова Е. А. Использование биологических сорбентов для очистки сточных вод / Е. А. Проскурякова, **А. Х. Сафаров** // Экологические проблемы нефтедобычи : материалы VII Международной конференции с элементами научной школы для молодежи. Уфа, 21 декабря 2018 г. – Уфа, 2018. – С. 164–166. – 0,13 / 0,06 а.л.

39. **Сафаров А. Х.** Современные направления рекультивации грунтов, загрязненных высоковязкой тяжелой нефтью / А. Х. Сафаров, Л. Р. Акчурина, Г. Г. Ягафарова // Актуальные проблемы науки и техники – 2019 : сборник материалов XII Международной научно-практической конференции молодых ученых. Уфа, 01 июня 2019 г. – Уфа, 2019. – Т. 2. – С. 58–60. – 0,13 / 0,06 а.л.

40. Сафаров А. Х. Влияние нефти на микробиоценоз почвогрунтов / **А. Х. Сафаров**, Г. Г. Ягафарова, И. В. Бурханова, Д. Х. Минимухаметов // Приоритетные направления развития науки и технологий : доклады XXVIII Международной научно-практической конференции. – Тула, 16 октября 2020 г. – Тула, 2020. – С. 9–11. – 0,13 / 0,06 а.л.

41. Мустаева А. И. Очистка нефтезагрязненного почвогрунта с помощью капсулированного материала / А. И. Мустаева, Г. Г. Ягафарова, **А. Х. Сафаров** // Защита окружающей среды от экотоксикантов: международный опыт и российская практика – 2021 : сборник статей, докладов и выступлений III Международной научно-технической интернет-конференции. – Уфа, 14 апреля 2021 г. – Уфа, 2021. – С. 119–122. – 0,25 / 0,19 а.л.

42. Ягафарова Г. Г. Перспективные направления рекультивации грунтов, загрязненных тяжелой нефтью / Г. Г. Ягафарова, Л. Р. Акчурина, **А. Х. Сафаров** // Актуальные проблемы и направления развития энергоресурсноэффективных технологий органического и неорганического синтеза : сборник материалов международной научно-практической конференции. Уфа, 19–20 мая 2021 г. – Уфа, 2021. – С. 99–102. – 0,19 / 0,13 а.л.

43. Ахметова Э. И. Очистка малых рек от донных отложений (на примере реки Шугуровка, республика Башкортостан) / Э. И. Ахметова, Г. Г. Ягафарова, **А. Х. Сафаров** // Защита окружающей среды от экотоксикантов: международный опыт и российская практика – 2022 : сборник статей, докладов и выступлений IV Международной научно-практической интернет-конференции. – Уфа, 30 марта 2022 г. – Уфа, 2022. – С. 5–7. – 0,19 / 0,06 а.л.

44. Нурисламова Д. А. Применение отходов производства пшеницы в качестве сорбента для очистки почвогрунтов от загрязнений нефтью и нефтепродуктами / Д. А. Нурисламова, **А. Х. Сафаров**, Г. Г. Ягафарова // Защита окружающей среды от экотоксикантов: международный опыт и российская практика – 2022 : сборник статей, докладов и выступлений IV Международной научно-практической интернет-конференции. – Уфа, 30 марта 2022 г. – Уфа, 2022. – С. 66–68. – 0,19 / 0,13 а.л.

Монографии:

45. Ягафарова Г. Г. Современные методы переработки нефтешламов / Г. Г. Ягафарова, С. В. Леонтьева, **А. Х. Сафаров**, И. Р. Ягафаров. – М. : Химия, 2010. – 190 с. – 11,88 / 3,75 а.л.

46. Ягафарова Г. Г. Экологические аспекты при строительстве скважин на суше и на море / Г. Г. Ягафарова, Х. И. Акчурин, В. Р. Рахматуллин, **А. Х. Сафаров**, Д. В. Рахматуллин, Д. Х. Акчурина, И. Р. Ягафаров. – Уфа : Нефтегазовое дело, 2014. – 112 с. – 7 / 2,19 а.л.

47. Ягафарова Г. Г. Микробная трансформация экотоксикантов / Г. Г. Ягафарова, С. В. Леонтьева, Ю. А. Федорова, **А. Х. Сафаров**. – Уфа : Изд-во УГНТУ, 2015. – 254 с. – 15,88 / 4,38 а.л.

Учебные пособия:

48. Ягафарова Г. Г. Инженерная экология в нефтегазовом комплексе : учебное пособие / Г. Г. Ягафарова, Л. А. Насырова, Ф. А. Шахова, С. В. Балакирева, В. Б. Барахнина, **А. Х. Сафаров**. – Уфа : Изд-во УГНТУ, 2007. – 334 с. (*Допущено Научно-методическим советом по экологии Министерства образования и науки Российской Федерации в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по техническим направлениям и специальностям*). – 20,88 / 6,88 а.л.

49. Ягафарова Г. Г. Очистка водных объектов от экотоксикантов : учебное пособие под грифом УМО РAE / Г. Г. Ягафарова, Ю. А. Валиахметова, С. В. Леонтьева, **А. Х. Сафаров**. – Уфа : УГНТУ, 2018. – 266 с. (*Рекомендовано УМО РAE по классическому университетскому и техническому образованию в качестве учебного пособия высших учебных заведений, обучающихся по направлению подготовки 18.04.02 – «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии»*). – 16,63 / 5,63 а.л.

50. Насырова Л. А. Альтернативные источники энергии : учебное пособие / Л. А. Насырова, С. В. Леонтьева, Р. Р. Фасхутдинов, Г. Г. Ягафарова, А. М. Сафаров, **А. Х. Сафаров**. – Уфа : УГНТУ, 2019. – 122 с. (*Допущено федеральным учебно-методическим объединением в сфере высшего образования по укрупненной группе специальностей и направлений подготовки 18.00.00 «Химические технологии» в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению бакалавриата 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии»*). – 7,63 / 2,5 а.л.

Подписано в печать 21.10.2022. Формат 60×84/16.

Тираж 100 экз. Заказ 155.

Отпечатано с готового электронного файла.

Учебный научно-производственный центр
«Издательство Уфимского государственного
нефтяного технического университета»

Адрес учебного научно-производственного центра

«Издательство Уфимского государственного
нефтяного технического университета»:

450064, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1