

УДК 665.662.2

В. М. Мелкозеров, С. И. Васильев*, А. Я. Вельп, Л. Н. Горбунова,
Ю. Л. Гуревич, В. П. Ладыгина, И. В. Трусей

**ОЧИСТКА НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫХ ЗЕМЕЛЬ И ВОДОЕМОВ
СИБИРИ С ПРИМЕНЕНИЕМ АДСОРБЕНТОВ**

Приведены результаты исследования процентного содержания инертных компонентов на нефтеемкость сорбирующих материалов, выполнен анализ динамики снижения углеводородокисляющих микроорганизмов в нефтезагрязненной почве и воде при внесении сорбирующих веществ.

Ключевые слова: полимерный сорбент, нефтеемкость, кратность вспенивания, мезофильные микроорганизмы-деструкторы, статистика Пуассона, критерий Вилкоксона, микробиологический анализ.

Для очистки почв, водоемов, сточных и технологических вод, загрязненных нефтью, нефтепродуктами и другими органическими жидкостями, широко применяют адсорбенты на основе природных и синтетических материалов. Например, используются опилки, солома, торф, вспученный перлит и вермикулит [1], тонковолокнистые материалы из лавсана, акрилонитрила и полипропилена [2], [3] с емкостью от 4 до 30 весовых частей на одну весовую часть поглотителя. Особенностью волокнистых материалов

является многократное использование после извлечения поглощенных загрязняющих веществ в каландрах, центрифугах или других устройствах. Сравнительный анализ целой серии сорбентов из природных и синтетических материалов представлен в работе [21]. Авторы делают вывод в пользу синтетических материалов, в том числе на основе аминопластов.

В таблице 1 приведены данные сорбционных свойств некоторых известных сорбентов, используемых для очистки нефтезагрязненных вод.

Таблица 1

Эффективность сорбентов по критериям цена/нефтеемкость и степени готовности к применению согласно нормативам государственной экологической экспертизы

№ п/п	Сорбент (страна-производитель)	Цена (\$ США за 1 кг.)	Нефтеемкость КГ _{неф.} /КГ _{сорб.}	Коэффициент цена/нефтеемкость	Внесение в реестр согласно паспорту безопасности вещества (материала), по результатам государственной экологической экспертизы
1	2	3	4	5	6
1.	«Пит-Сорб» (Канада)	17	4	1,75	–
2.	«Турбо-Сорб» (Франция)	15,8	3,6	1,6	–
3.	«Эластек» (США)	19	10	0,9	–
4.	«Зорболайт» (Голландия)	28	30	0,93	–

* - автор, с которым следует вести переписку.

5.	«Праймсорб» (США)	25	27	0,92	–
6.	«Экосорб» (Россия)	18,7	22	0,57	Нет
7.	«Сорбоил» (Россия)	10,5	1,5 – 6	0,6	Нет
8.	«Лессорб экстра» (Россия)	11,2	8 – 11	0,23	Нет
9.	«СТРГ» (Россия)	15 – 18	50	0,2	Есть
10.	«Униполимер-М»	8 – 10	50 – 73	0,09 – 0,1	Разработан и внесен в реестр паспорт безопасности вещества (РПБ № 58171918 – 22 – 09074, г. Москва), срок действия 15.02.2002 г. – 15.02.2016 г.
	«Унисорб-М» (Россия)	9 – 12	41 – 50		
11.	«Униполимер- БИО» (Россия)	12 – 14	46 – 50	0,16	
12.	«Меном» (Россия)	10	50 – 60	0,16	

Сегодня трудно сказать, какой из этих материалов пользовался широким промышленным спросом. Однако известны также синтетические материалы, обладающие высокой сорбционной способностью и высоким водопоглощением. Они имеют воспроизводимые и точно определенные характеристики, постоянный состав, технологичны, дешевы и могут быть получены непосредственно на месте применения. Это различные полимерные материалы. Их физические свойства обеспечивают им определенные преимущества перед сорбирующими материалами природного происхождения.

Для сбора и ликвидации проливов летучих, пожароопасных и токсичных органических жидкостей коллективом авторов разработан полимерный сорбент [1] из модифицированной водорастворимой смолы. Благодаря технике вспенивания и отверждения сорбент имеет высокую пористость (84÷93 %), причем до 90 % пор являются сквозными или открытыми. Получаемая пена гидрофобна и не поддерживает горение. В товарном виде она представляет собой сухой порошок, состоящий из гранул неправильной формы с размерами до 10÷20 мм, или блоки

толщиной от 50 до 150 мм. Кажущаяся плотность полимера $0,0070 \div 0,014 \text{ г/см}^3$ при истинной плотности компактного полимера 1 г/см^3 . Свойства сорбента зависят от состава многокомпонентной композиции, которую создают при его получении. В частности, на кратность вспенивания существенное влияние оказывают поверхностно-активные вещества (ПАВ). С увеличением содержания ПАВ более чем 50,0 масс.ч кратность вспенивания растет (рис. 1).

При увеличении концентрации синтетической полимерной смолы (СПС) от 5,5 до 9 масс.ч. кратность вспенивания уменьшается до 3,8 %, а в области до 5,5 масс.ч кратность вспенивания увеличивается (рис. 2). ПАВ и СПС оказывают также значительное влияние на нефтеемкость получаемого сорбента. Нефтеемкость сорбента с увеличением доли ПАВ имеет параболический характер изменения (рис. 4), а увеличение содержания СПС приводит к нелинейному многократному возрастанию нефтеемкости (рис. 3). Добавление ПАВ от 31 до 41,5 масс.ч. увеличивает, а при дальнейшем увеличении до 51 масс.ч. уменьшает нефтеемкость (рис. 4).

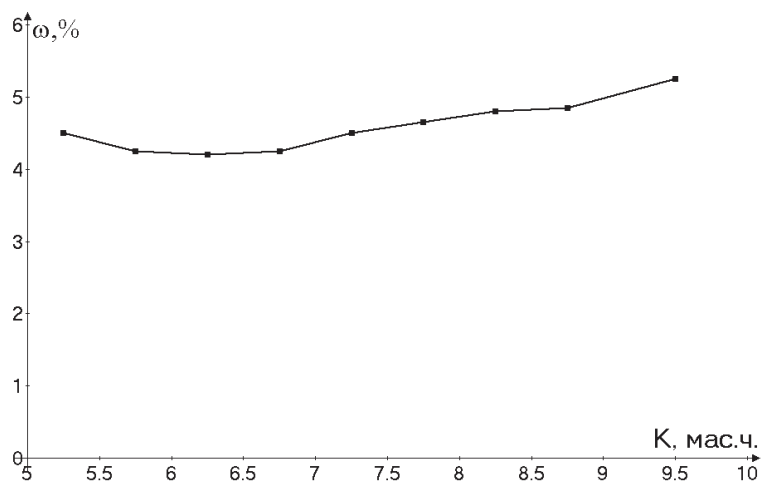


Рис. 1. Влияние поверхностно-активных веществ на кратность вспенивания композиций для получения сорбента.

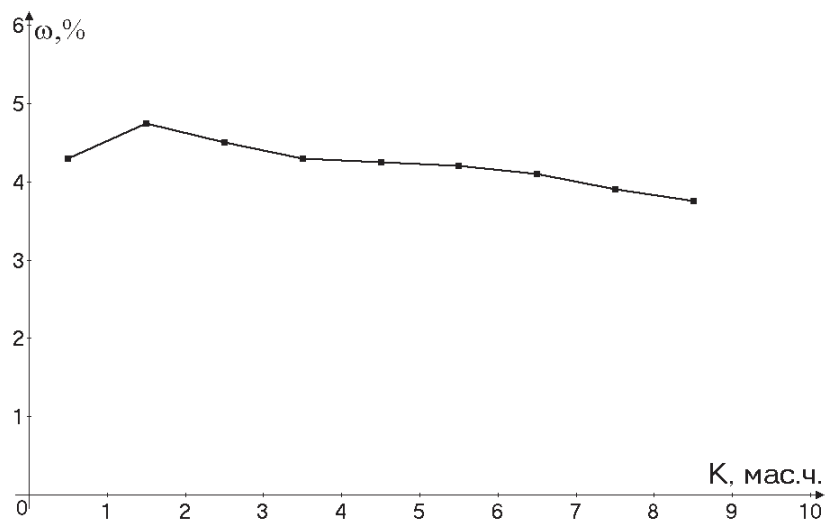


Рис. 2. Влияние водорастворимой полимерной смолы на кратность вспенивания композиций для получения сорбента.

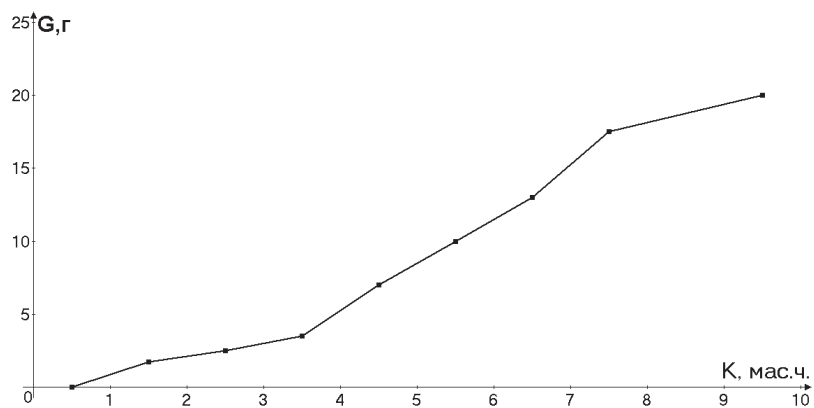


Рис. 3. Влияние синтезированной водорастворимой полимерной смолы на нефтеемкость сорбента.

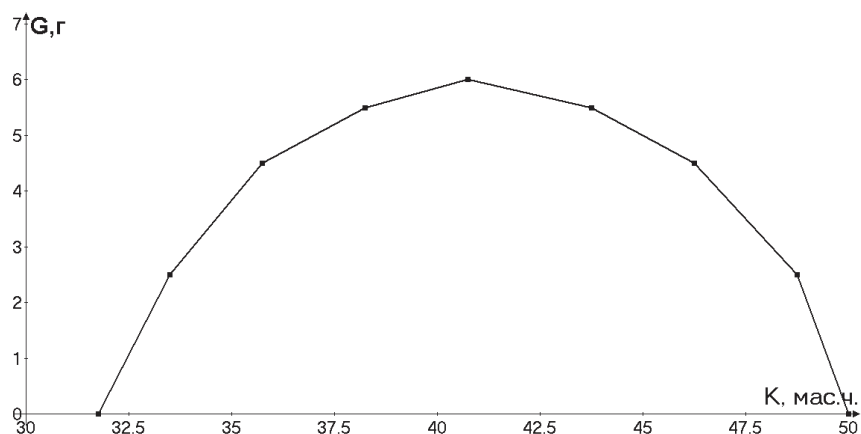


Рис. 4. Влияние поверхностно-активных веществ на нефтеемкость сорбента. На рисунках обозначены: w – кратность вспенивания, G – нефтеемкость, K – содержание поверхностно-активных веществ.

Таким образом, установлено влияние содержания (K) поверхностно-активных веществ и синтезированной водорастворимой смолы для получения полимерного сорбента наибольшей кратности вспенивания (w) и нефтеемкости (G) при наименьших экономических затратах.

Непрерывно регистрируемое изменение количества сорбируемой жидкости дает возможность вычислить параметры капиллярной пропитки и рассчитать условно-пикнометрическую плотность, порозность «П», сорбционную емкость, выраженную соотношением $m_{ж}/m_{с}$. Условно-пикнометрическая плотность вычисляется для каждой конкретной жидкости, т. к. является характеристикой ее сорбирования, учитывает объем замкнутых, тупиковых (невыпитывающих) пор, и дает возможность рассчитать значение порозности, характеризующее % пористого пространства сорбента.

Исследования сорбционных свойств разных модификаций полимерных сорбентов серии «Униполимер-М» проводились на нефти и нефтепродуктах: дизельное топливо (летнее), бензин АИ-92, бензин А-76 и сырая нефть Сургутского месторождения (плотность d_4^{20} 0,871-0,873 кг/см³; содержание солей 15,2 мг/л, воды 0,09 мг/л и серы, мас. % - 1,5).

Исследованы два типа образцов,

имеющих плотность в диапазоне 0,0067÷0,014 г/см³, порозностью 83,9% и пикнометрической плотностью в пределах 0,06 см³. Следует отметить, что пикнометрическая плотность и порозность образцов, исследованных для широкого спектра нефтепродуктов, близки по значениям, что свидетельствует о наличии в этих образцах открытых пор, проницаемых для всех видов нефтепродуктов и обеспечивающих значительную скорость сорбции.

Механические и физико-химические методы удаления загрязняющих окружающую среду нефти и нефтепродуктов не обеспечивают требуемую степень очистки [2]. Эта задача решается с помощью биотехнологических методов обработки загрязненных сред, которые получили название биоремедиации и фиторемедиации. Реализуются они с помощью микроорганизмов и растений. Практически все известные в настоящее время технологии биологической очистки нефтезагрязненных почв, грунтов и водоемов направлены на интенсификацию разложения загрязняющих соединений микроорганизмами. Достигается это путем внесения в почву и другие объекты коммерческих микробных препаратов (штаммов и ассоциаций активных углеводородокисляющих микроорганизмов) или посредством

использования различных приемов стимулирования аборигенных углеводородокисляющих микроорганизмов [3]. Чаще положительный результат дает второй подход. В обзорной работе [18] отмечается, что на бедных азотом и фосфором почвах на микробные препараты приходится всего 5-7 % успеха, а на богатых положительный эффект вовсе не наблюдается. Подобные выводы делают и другие авторы [9].

В случае загрязнения среды нефтью нужно учитывать, что естественная микрофлора с высокой вероятностью содержит микроорганизмы, которые окисляют загрязняющие вещества природного происхождения, например, углеводороды нефти. В первую очередь это относится к территориям с многолетней историей загрязнения. Отличительная характеристика аборигенных микроорганизмов состоит в том, что они адаптированы к условиям среды и, следовательно, имеют преимущества перед внедряемыми новыми видами. Кроме того, нужно учитывать, что для стимулирования роста микроорганизмов, вносимых с препаратами, применяются те же методы, которые необходимы и в случае использования микробных препаратов.

Эффективность мероприятий по стимулированию роста аборигенных углеводородокисляющих микроорганизмов подтверждают также наши данные, полученные при проведении исследований на участках аварийного разлива нефти и загрязнения грунтов нефтепродуктами [10], [17].

На загрязненные нефтью опытные и контрольный участки (всего 5) почвы вносили определенный набор минеральных источников азота, фосфора и калия для балансирования питания микроорганизмов. На опытных участках внесли сорбент марки «Униполимер-М» [2], [8], [14], [21] и микроорганизмы-деструкторы, выращенные в автономной установке. Обработку загрязненных участков провели через год после аварийного разлива нефти и удаления свободной

нефти механическими методами.

Обработка почвы оказала существенное влияние на рост углеводородокисляющих микроорганизмов. Например, на опытных площадках в период с 31 мая по 23 июля средняя численность мезофильных микроорганизмов-деструкторов увеличилась с $2,8 \times 10^5$ до $1,95 \times 10^8$ КОЕ/г. При этом их доля от общего числа гетеротрофных микроорганизмов достигла 28,5 % при начальном значении 0,8 % [17].

Численность микроорганизмов определяли общепринятыми методами по численности колоний образующих единиц (КОЕ). Обработку данных проводили с использованием статистики Пуассона, стандартных статистических методов для нормального распределения и непараметрического критерия Вилкоксона [11].

Внесение в почву сорбента способствовало быстрому и значительному увеличению численности мезофильных микроорганизмов как гетеротрофных, так и углеводородокисляющих (рис. 5) в течение теплого периода года (уровень достоверной вероятности 90 %). На участке, который не подвергался обработке, численность микроорганизмов достигла такого же порядка только в конце теплого периода года.

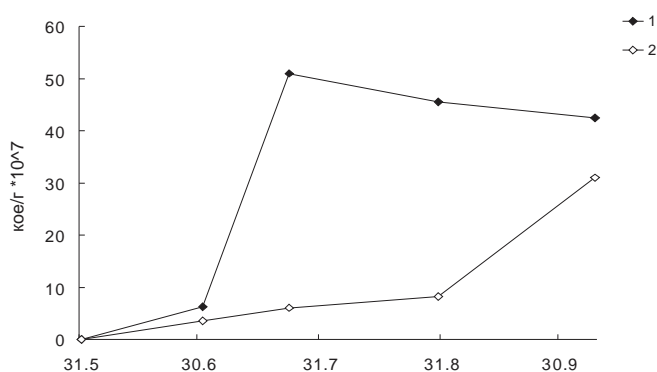


Рис. 5. Влияние сорбента «Униполимер-М» на динамику численности мезофильных углеводородокисляющих микроорганизмов в нефтезагрязненной почве.

1 — средняя численность на опытных площадках, обработанных сорбентом; 2 — численность на контрольной площадке

без сорбента.



Рис. 6. Динамика снижения растворенных нефтепродуктов в подземной воде после стимулирования роста аборигенных микроорганизмов, окисляющих углеводороды нефти.

Но после продолжительного зимнего периода, когда температура почвы была ниже 0°C , в начале следующего летнего периода она оказалась на 3-4 порядка ниже, чем на участках, обработанных сорбентом [17].

Положительный, но существенно меньший эффект получен за счет внесения дополнительно микроорганизмов – деструкторов загрязняющих веществ. Это отражает и уровень доверительной вероятности – 70%.

Концентрация нефти на опытных площадках варьировалась в диапазоне от 96,7 г/кг до 167,2 г/кг почвы в течение всего эксперимента. Это связано с тем, что площадки №№ 1÷5 расположены в нижней части (по высоте) загрязненной территории. Поэтому развитие микрофлоры происходило в условиях продолжающегося поступления нефти и сохранения ее большой концентрации на протяжении длительного периода времени, что часто имеет место. В этой ситуации концентрация нефти не может служить показателем идущих в почве процессов восстановления, поэтому более информативным является рост численности микроорганизмов.

Микробиологический анализ состава микрофлоры подземных вод (глубина залегания 4-10 м), загрязненных нефтепродуктами, показал, что в составе естест-

венной микрофлоры численность углеводородоокисляющих микроорганизмов была порядка $n \times 10^4 - 10^5$ КОЕ/мл. Данные получены на четырех объектах, расположенных на территории Красноярского края и Хакасии, при глубине залегания подземных вод 4 – 10 м. Доля углеводородоокисляющих микроорганизмов была высокой, достигала 95 % и существенно превышала их долю, характерную для ненарушенных грунтов (Шкидченко, Аринбасаров, 2002). Для подземных вод и грунтов характерным было увеличение доли психрофильных и психротрофных микроорганизмов. Однако общая численность микроорганизмов в подземных водах была низкой и, соответственно, естественные процессы разложения загрязняющих среду нефтепродуктов были заторможены. Это обусловлено неблагоприятными условиями для развития микроорганизмов. В первую очередь к ним относятся низкая температура, $7-10^{\circ}\text{C}$, ограниченный доступ кислорода и минеральных элементов питания.

В связи с этим на опытном участке были проведены испытания определенной схемы стимулирования аборигенных микроорганизмов подземных вод и грунтов. На участке внесения в подземные воды минеральных добавок (азота, фосфора и калия), балансирующих питание микроорганизмов, наблюдалось увеличение численности микроорганизмов, как общей, так и углеводородоокисляющих, а также снижение загрязнения их нефтепродуктами (рис. 6).

Измерения содержания в подземных водах микроорганизмов и нефтепродуктов проводились через 1 и 5 месяцев после введения стимулирующих добавок. Это говорит об их достаточно большом последствии. Численность микроорганизмов в подземной воде значительно выросла и составляла $3,8 \cdot 10^7$ КОЕ/мл. Одновременно наблюдалось появление простейших, причем их численность достигла в отдельных скважинах 10^4 для жгутиковых и 10^3 для ресничных. Это свидетельствует о снижении concentra-

ции контаминанта и начале восстановления сообщества организмов.

Результаты исследования свидетельствуют об эффективности синтетических сорбентов, полученных на основе поропластов, аминопластов, олигомеров а также о стимулировании роста и активности естественной микрофлоры грунтов в процессе очистки достаточно простыми и доступными методами агрохимии с применением композиционно-сорбирующего агрохимиката милиоранта-азранта «Меном».

Литература

1. Перспективные материалы технологии конструкции экономика : сб. науч. тр. Красноярск, 2005. С. 23-28.
2. Безопасность труда в нефтегазовом комплексе : справ. пособие / сост. С. П. Аржанов [и др.]. Красноярск : ИПК СФУ, 2008. 519 с.
3. Охрана окружающей среды и рациональное природопользование: справочник / авт.-сост. М. Г. Мелкозеров, [и др.] ; ред. В. М. Мелкозерова. Красноярск : СФУ, 2007. 198 с.
4. Гриценко А.И., Акопов Г.С., Максимов В.М. Экология, нефть и газ. М.: Наука, 1997. 598 с.
5. Баронин И.Е., Кислов А.И., Мелкозеров В.М. Ликвидация нефтезагрязнений с использованием сорбентов // Трубопроводный транспорт нефти, 2002. № 9, С. 20-23.
6. Белоусова Н.И., Барышникова Л.М., Шкидченко А.Н. Отбор микроорганизмов, способных к деструкции нефти и нефтепродуктов при пониженных температурах // Прикладная биохимия и микробиология. 2002 Т. 38, № 5, С. 513-517.
7. Коронелли Т.В. Принципы и методы интенсификации биологического разрушения углеводов в окружающей среде // Прикладная биохимия и микробиология. 1996. Т. 32. № 6. С. 579-585.
8. Кульман А. Искусственные структурообразователи почвы. М.: Колос, 1982. 157 с.
9. Седых В.Н. Парадоксы в решении экологических проблем Западной Сибири. Новосибирск.: Наука, 2005. 160 с.
10. Распределение микроорганизмов в загрязненном нефтепродуктами грунте зон аэрации и насыщения / И. В. Трусей [и др.] // Сиб. экол. журн. 2009. Т.16. Вып. 1. С. 29-35.
11. Шараф М.А., Иллман Д.Л., Ковальски Б.Р. Хемометрика. Л.: Химия, 1989.
12. Шкидченко А.Н., Аринбасаров М.У. Изучение нефтедеструктивной активности микрофлоры прибрежной зоны Каспийского моря // Прикладная биохимия и микробиология. 2002. 38. № 5. С. 509-512.
13. Создание и применение жидкого препарата на основе ассоциации нефтеокисляющих бактерий / В. А. Чугунов [и др.] // Прикладная биохимия и микробиология. 2000. Т. 36. № 6. С. 666-671.
14. Alexander A., Helm H.-U. Ureaform as a slow release fertilizer: a review // Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde. 1990. № 153. P. 249-255.
15. Atlas R. Petroleum biodegradation and oil spill bioremediation // Marine Pollution Bulletin. 1995. № 31. P. 178-182.
16. Cunningham C.J., Philp J.C. Land Contamination and Remediation. 2000. V. 8. N 4. P. 261-269.
17. Ladygina V.P., Trucey I.V., Gurevich Y.L. Bioremediation of the fuel oil contaminated subsurface // The 2nd International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering (iCBBE 2008), May 16-18, 2008 Shanghai, China. Vol V [Электронный ресурс]: Environmental Pollution and Public Health (2). URL : <http://www.icbbe.org>.
18. Margesin R., Schinner F. Biological decontamination of oil spills in cold environments. // J Chem Technol Biotechnol. 1999. V. 74. P. 381-389.
19. Margesin R & Schinner F (2001) Bioremediation (natural attenuation and biostimulation) of diesel-oil-contaminated soil in an alpine glacier skiing area // Appl Microbiol Biotechnol. 2001. V. 67. P. 3127-3133.

20. Johnson C.R., Scow K.M. Effect of nitrogen and phosphorus addition on phenanthrene biodegradation in four soils // Biodegradation. 1999. V. 10. P. 43-50.

21. Ro, K. S., Breitenbeck G. A., Ghalambor A. Composting technology for prac-

tical and safe remediation of oil spill residuals. Louisiana Oil Spill Coordinator's Office/Office of the Governor, Louisiana Applied Oil Spill Research and Development Program, Baton Rouge, Louisiana. 1998. Technical Report Series 97-009.

УДК 574.5; 572.1/4

Е.М. Рунова, И.И. Гаврилин*

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ УСТОЙЧИВОСТИ ДЕРЕВЬЕВ К ГАЗОВЫМ И ПЫЛЕСОДЕРЖАЩИМ ВЫБРОСАМ В УРБОЭКОСИСТЕМЕ г. БРАТСКА

Представлены результаты исследований реальной и потенциальной газопоглощающей способности различных видов растений в городе Братске. Выявлена адсорбция поверхностными тканями листьев древесных растений газообразных соединений фтора и серы вблизи алюминиевого завода. Установлено, что пылесаждающая способность древостоев урбоэко системы Братска используется лишь частично.

Ключевые слова: газопоглощающая способность, урбоэко система, алюминиевый завод, аэротехногенное загрязнение, растительность, газустойчивость.

Вопросы санитарно-гигиенической комфортности городской среды теснейшим образом связаны с газустойчивостью древесных растений и их главной экологической функцией – выполнением роли «зеленого фильтра», позволяющей осуществлять аккумуляцию загрязнителей из воздуха и почвы. Комплексные исследования газустойчивости, поглощающей и пылесаждающей способностей древесных растений в их взаимосвязи и в условиях города не проводились [1].

Древесные растения являются не только важнейшими компонентами урбоэко систем, но и осуществляют непрерывный газообмен с окружающим их воздухом. Тем самым они удовлетворяют свои потребности в биогенных газах и одновременно служат активным двигателем круговорота углекислоты, кислорода, водяного пара и тем самым стабилизируют химический состав атмосферы.

Листья растений имеют сложную геометрическую форму. Они обеспечива-

ют регулирование газообмена через устьица и кутикулярные покровы. Если до последнего времени считали, что устьичный газообмен является основным, то в последнее время получен ряд данных, свидетельствующих о важной роли в этом процессе эпидермальных тканей [2].

Кутикулярный и восковой покровы листьев представляют собой расчлененное образование, пронизанное глубоко разветвленной сетью микроканалцев. Благодаря такому строению листовых покровов многократно повышается поверхность взаимодействия их с атмосферным воздухом, расширяется объем поглощаемых ими газов и водяного пара. Следовательно, чем более глубоко расчленена поверхность листьев, при прочих равных условиях, тем выше ее газопоглощающая способность.

На поверхности листьев адсорбируются из окружающего воздуха молекулы воды, фтористого водорода, окислы серы, азота, фосфора и другие газы. Этот процесс протекает самопроизвольно и в каж-

* - автор, с которым следует вести переписку.