

На правах рукописи



САФАРОВ АЛЬБЕРТ ХАМИТОВИЧ

**СНИЖЕНИЕ ТЕХНОГЕННОЙ НАГРУЗКИ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ
ОТХОДОВ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА**

Специальность 03.02.08 – «Экология»

(в химии и нефтехимии)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

доктора технических наук

Уфа – 2019

Работа выполнена на кафедре «Прикладная экология» ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»

Научный консультант: доктор технических наук, профессор
Ягафарова Гузель Габдулловна

Официальные оппоненты: **Гонопольский Адам Михайлович**,
доктор технических наук, профессор,
ФГАОУ ВО «РГУ нефти и газа (НИУ)
имени И.М. Губкина» / кафедра «Промышленная
экология», профессор

Свергузова Светлана Васильевна,
доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Белгородский государственный
технологический университет им. В.Г. Шухова» /
кафедра «Промышленная экология», заведующий
кафедрой

Ольшанская Любовь Николаевна,
доктор химических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Саратовский государственный
технический университет имени Гагарина Ю.А.» /
кафедра «Природная и техносферная
безопасность», профессор

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Казанский национальный
исследовательский технологический
университет» (г. Казань)

Защита диссертации состоится 18 декабря 2019 года в 14.00 на заседании диссертационного совета Д 212.289.03 при ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» по адресу: 450062, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» и на сайте www.rusoil.net.

Автореферат диссертации разослан «___» _____ 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Абдульминев Ким Гимадиевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследований

Нефтехимический комплекс относится к одному из основных источников как образования, так и накопления токсичных загрязнителей в окружающей среде. Восстановление почвогрунтов, загрязнённых нефтью, в том числе тяжёлой, переработка нефтешламов, являются актуальной проблемой. Компоненты, которые входят в состав нефтешламов (НШ) и нефтезагрязнённых почвогрунтов (НПГ), в том числе ионы минеральных солей, оказывают отрицательное влияние на местные живые организмы и приводят к деградации земли сельскохозяйственного назначения.

Проведённый анализ научно-технической литературы показал, что на сегодня только по одному Ханты-Мансийскому автономному округу уже накоплены десятки тыс. т нефтесодержащих отходов, свыше 3 тысяч гектаров территорий загрязнены нефтью и на сегодняшний день не очищены.

Различные методы восстановления нефтезагрязнённых почвогрунтов, а также шламов, такие как механические, физико-химические и биологические, не всегда эффективны, ввиду отсутствия универсальности их применения. Так, известные физико-химические способы переработки нефтехимических отходов не всегда экономически рентабельны при ремедиации локальных, удалённых объектов, а также при относительно невысоком исходном содержании нефти и нефтепродуктов в загрязнённых почвогрунтах и шламах (до 10 – 11 % масс.) ввиду высоких эксплуатационных затрат, а также дополнительных затрат на транспортировку. Биологические методы, основанные на применении известных препаратов, обладают малой эффективностью в отношении тяжёлых нефтепродуктов, в частности полиароматических и асфальтосмолистых соединений, а также малоэффективны 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, загрязненные нефтью.

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

Степень разработанности темы

До начала работы над диссертацией в российских и зарубежных изданиях присутствовали сведения о различных способах ремедиации НПГ и шламов, в том числе биологических. Известно использование нефтеокисляющих микроорганизмов в составе различных препаратов, таких как «Путидойл», «Деворойл», «Ленойл» и др., однако в указанных работах вопросы деградации тяжёлых фракций нефти, в том числе ароматических и полиароматических соединений, а также асфальтосмолистых соединений, практически не изучены. Также не рассмотрены вопросы ремедиации НПГ с повышенным содержанием ионов солей.

Соответствие паспорту заявленной специальности

Тема и содержание диссертационной работы соответствуют паспорту специальности 03.02.08 «Экология» (в химии и нефтехимии): исследования в области экологической безопасности производственных объектов лёгкой, текстильной, химических и нефтехимических отраслей промышленности (п. 4.2).

Цель работы

Экспериментальное и теоретическое исследование нового метода снижения техногенной нагрузки на окружающую среду путём использования аборигенных нефтеокисляющих микроорганизмов и сорбентов для ремедиации грунтов, загрязнённых лёгкой, средней и тяжёлой нефтью, и отходов нефтехимического производства с получением вторичных материалов.

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

1 Разработка методов ремедиации, наработки и последующей интродукции в нефтезагрязнённые среды биопрепаратов на основе АНМ, в том

числе и галофильных, обладающих высокой окислительной активностью в отношении нефти и нефтепродуктов, включая ароматические соединения, смолы и асфальтены.

2 Разработка методик ремедиации и применения наиболее эффективных консорциумов аборигенных нефтеокисляющих микроорганизмов (АНМ) на модельных и реальных образцах, загрязнённых как лёгкой и средней, так и тяжёлой высоковязкой нефтью.

3 Разработка математической модели, описывающей прирост численности гетеротрофных микроорганизмов в НПП, а также убыли нефтепродуктов в зависимости от времени.

4 Научно обоснованный метод выбора экологичного сорбента с возможностью последующей иммобилизации на его поверхности АНМ, а также стимулятора, обеспечивающих повышение эффективности применения консорциума АНМ.

5 Выдача практических рекомендаций по проведению фиторемедиации НПП, в том числе с повышенным содержанием ионов солей.

6 Разработка технологии ремедиации почвогрунтов, загрязнённых лёгкой, средней и тяжёлой нефтью, в том числе с повышенной минерализацией, а также способа обезвреживания НШ в условиях открытого полигона.

7 Разработка рецептуры дорожной смеси на основе трудноутилизируемых нефтехимических отходов, отработанного пропанта и цеолита, отходов производства полиэтилентерефталата (ПЭТФ).

Научная новизна

1 Впервые проведена идентификация АНМ в НПП и НШ по степени их воздействия и типам нефтяного загрязнения (почвогрунты загрязнённые, лёгкой, средней, тяжёлой нефтью, НПП с повышенным содержанием ионов солей, а также НШ).

2 Доказана зависимость микробиологического состава консорциума АНМ нефтезагрязнённых сред от типа нефтяного загрязнения.

3 Разработан способ активации интродукции АНМ для эффективного ускоренного восстановления НПП, селективно, в зависимости от состава НПП.

4 Впервые изучены особенности трансформации ациклических, ароматических углеводородов, (таких как нафталин, фенантрен, антрацен и кислородсодержащие соединения) в процессе деструкции углеводородов тяжёлых нефтей консорциумом АНМ.

5 Разработана и экспериментально апробирована математическая модель, описывающая прирост численности гетеротрофных микроорганизмов в НПП, а также убыль нефтепродуктов в зависимости от времени.

6 Разработан новый высокоэффективный сорбент, представляющий собой опилки лиственных пород деревьев, обработанные специальным гидрофобизирующим препаратом, с иммобилизованной на их поверхности АНМ.

Положения, выносимые на защиту

1 Способ активации АНМ и последующей их интродукции в НПП, загрязнённых лёгкой и средней нефтью, а также тяжёлой нефтью.

2 Способ обезвреживания нефтесодержащих отходов в условиях открытого полигона, позволяющий обезвредить НШ, содержащий менее 10 – 11 % масс. нефти и нефтепродуктов, до нормативных показателей за 1 – 2 вегетационных периода.

3 Состав питательной среды, позволяющий активировать и наработать галофильные АНМ.

4 Сорбент, полученный из опилок лиственных пород деревьев с иммобилизованными на их поверхности галофильными АНМ, способствующими значительному улучшению сорбционных характеристик.

5 Рецепт экологичной смеси для дорожного строительства на основе компаундированной битумной смеси, полимерной добавки, отработанного пропанта и цеолита, позволяющая снизить себестоимость производства асфальтобетонной смеси в 1,5 раза.

Теоретическая и практическая значимость работы

1 Разработан препарат на основе АНМ (защищен патентом РФ № 2352630), обладающих высокой окислительной активностью в отношении

нефти и нефтепродуктов, включая полиароматические соединения, смолы и асфальтены.

2 Разработан сорбент на основе опилок лиственных пород деревьев и иммобилизованных на их поверхности галофильных АНМ, обработанный препаратом на основе сухого избыточного ила, очистных сооружений нефтехимических предприятий (защищен патентом РФ № 2351410) или гуминового препарата, гидрофобизированный жидким парафином, например, гексадеканом. Разработана принципиальная схема производства сорбента.

3 Разработан комплекс мер по ремедиации грунтов, загрязнённых лёгкой, средней и тяжёлой нефтью, а также НПГ с повышенной минерализацией, включающих обработку НПГ сорбентом на основе АНМ, внесения минеральных добавок и последующий засев подобранной смесью нефтетолерантных растений: сорго суданское (*Sorghum drummondii*), люцерна посевная (*Medicago satival.*), пырей ползучий (*Elytrigia repens*), взятых в соотношении 1:1:1. При ремедиации НПГ с повышенным содержанием ионов солей осуществляются их предварительная обработка гипсом из расчета 50 г/м² и промывка пресной водой из расчета 20 – 25 л/м².

4 Предложены рекомендации по очистке НШ, которые предусматривают послойное расположение НШ, обработанного сорбентом, почвогрунта и песка. Предложенный способ позволяет эффективно очищать НПГ и НШ с содержанием нефтепродуктов до 10 – 11 % масс. Способ защищен патентом РФ № 2332362.

5 Разработана рецептура дорожной смеси на основе полученного битума (отход нефтехимической промышленности), отработанного пропанта (отход нефтедобывающей промышленности) и отработанного цеолита (отход газохимии) для приготовления асфальтобетона, используемого при строительстве автодорог IV – V категории и асфальтирования производственных площадок на предприятиях. Испытания экологичной дорожной смеси проводили на площадке для парковки автотранспорта УПНГ «Газпромнефть Оренбург». Было установлено, что качество дорожного полотна отвечает требованиям, предъявляемым к соответствующим типам дорог

(предел прочности при сжатии – 7,9; коэффициент морозостойкости – 0,87). Способ защищен патентом РФ № 2458092. Произведен экономический расчет получения новой дорожной смеси, который по себестоимости ниже, чем традиционный асфальтобетон по ГОСТ 9128.

6 Разработана технологическая модель, описывающая прочностные свойства асфальтобетонной смеси при изменении соотношений входящих компонентов: соотношения содержания цеолита к проппанту (z_1), отхода производства полиэтилентерефталата к битуму (z_2) в органическом вяжущем и минеральном наполнителе соответственно, а также установлены непосредственно отношения содержания органического вяжущего к минеральному наполнителю (z_3) и температура (z_4) с помощью математической модели.

Педагогическая значимость работы

Материалы диссертационной работы используются при чтении лекций по дисциплинам: «Экологическая биотехнология», «Промышленная экология» и «Оценка воздействия на окружающую среду нефтехимических и химических предприятий и экологическая экспертиза» 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 исследований

Использованы стандартные методики определения физико-химических свойств углеводородных фракций, загрязнённых грунтов, лёгкой, средней, тяжёлой нефтью и НШ, а также методики исследования прочностных характеристик и токсичности асфальтобетонных смесей с применением современного оборудования. Проведены лабораторные и опытно-промышленные исследования.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность полученных результатов подтверждается значительным объемом проведенных лабораторных и опытно-промышленных исследований по определению основных физико-химических свойств отходов, состава тяжёлой нефти, НПГ 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» (г. Уфа, 2006 г.); Международной научно-практической конференции «Нефтепереработка – 2008» (г. Уфа, 2008 г.); I Международной конференции молодых ученых «Актуальные проблемы науки и техники» (г. Уфа, 2009 г.); Международной научно-практической конференции «Экология. Риск. Безопасность» (г. Курган, 2010 г.); Международной научно-технической конференции памяти В.Х. Хамаева «Актуальные проблемы технических, естественных и гуманитарных наук», 7 декабря 2012 г. (г. Уфа, 2012 г.); Международной научно-практической конференции «Стратегические направления и инструменты повышения эффективности сотрудничества стран-участников Шанхайской организации сотрудничества: экономика, экология, демография», (г. Уфа, 2013 г.); XVII Международной научно-технической конференции «Проблемы строительного комплекса России», (г. Уфа, 2013 г.); XVIII Международной научно-технической конференции «Сервисные услуги в добыче нефти» (г. Уфа, 2014 г.); VIII Международной научно-практической конференции молодых ученых «Актуальные проблемы науки и техники» (г. Уфа, 2015 г.); Международной научно-практической конференции 9 - 10 ноября 2017 г. «Модернизация и научные исследования в транспортном комплексе» (г. Пермь, 2017 г.); VII Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Экологические проблемы нефтедобычи» (г. Уфа, 2018 г.); XII Международной научно-практической конференции молодых ученых «Актуальные проблемы науки и техники-2019» (г. Уфа, 2019 г.).

Объем и структура работы

Диссертационная работа изложена на 303 страницах машинописного текста, состоит из введения, семи глав, заключения, списка литературы, включающего 232 наименования, содержит 30 рисунков, 44 таблицы, 8 приложений.

Публикации

Основные положения работы изложены в 39 печатных трудах, включая 3 монографии, 4 патента и 1 свидетельство о регистрации программы для ЭВМ, 12 статей в изданиях, рекомендованных ВАК России, 3 статьи, входящие в международные реферативные базы данных и системы цитирования. Издано 2 учебных пособия, в том числе одно пособие с грифом Минобразования и науки РФ, второе – с грифом УМО РАЕ.

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 сведения о составе и свойствах отходов нефтехимических предприятий, источниках поступления их в окружающую среду; показаны влияние нефти и нефтепродуктов на экосистемы и экологические аспекты производства терефталевой кислоты; дан анализ существующих методов обезвреживания и утилизации отходов нефтехимического комплекса и 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.

Работа базируется на разработках таких российских ученых как профессор Н.С. Минигазимов, профессор Н.А. Киреева, профессор Л.В. Рудакова, академик РАН И.Б. Ившина и зарубежных – профессоров Г. Дженет и Р.М. Атлас, специализирующихся в области очистки почвогрунтов, загрязнённых нефтью и нефтепродуктами, использования нефтесодержащих и других отходов нефтехимического комплекса в дорожном строительстве, и является их логическим продолжением.

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 трудноутилизуемых отходов нефтехимической отрасли – НШ, нефтедобывающей отрасли – отработанного пропанта и газохимии – отработанного цеолита.

В **третьей главе** представлены данные по исследованию процесса активации и наработке суспензии АНМ для дальнейшего изучения способностей этих микроорганизмов деградировать различные типы нефтей и нефтепродуктов.

С этой целью проведены исследования, анализ и сравнение микробиологического состава грунтов, загрязнённых лёгкой, средней и тяжёлой нефтью, НПГ с повышенной минерализацией, а также НШ из амбаров.

Образцы НПГ (лёгкая и средняя нефть) отбирали на территории месторождений Республики Башкортостан (РБ) и Западной Сибири: Саматлорское (образец № 1), Сергеевское (образец № 2); Туймазинское (образец № 3). Отбор грунтов, загрязнённых тяжёлой нефтью (образец № 4), производили на территории Нижне-Кармального месторождения в Республике

Татарстан. Пробы нефтесодержащих отходов и НШ отбирали из технологических ёмкостей Е-18 (образец № 5) и Е-19 (образец № 6) на территории газоперерабатывающего завода ООО «Газпромдобыча Оренбург». Пробы НПГ с повышенной минерализацией (образец № 7) отбирали на территории Оренбургского нефтегазоконденсатного месторождения (г. Соль-Илецк, Оренбургская область).

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 посева на агаризованные питательные среды (МПА). Результаты исследования представлены в Таблице 1.

Таблица 1 – Исходная концентрация поллютантов в грунте

№ образца	Место отбора нефтезагрязненных проб	Среднее содержание поллютантов, % масс.		Численность м/о, кл./г абс. сух. почвы
		Нефте-продуктов	хлорид-ионов	
Образец 1	Саматлорское месторождение	3,6	<0,1	$(9 \pm 0,1) \cdot 10^6$
Образец 2	Сергеевское месторождение	6,8	<0,1	$(2 \pm 0,3) \cdot 10^6$
Образец 3	Туймазинское месторождение	8,7	<0,1	$(6 \pm 0,1) \cdot 10^5$
Образец 4	Нижне-Кармальское месторождение	2,3	<0,1	$(4 \pm 0,2) \cdot 10^3$
Образец 5	ООО «ГазпромдобычаОренбург»	4,5	0,4	$(5 \pm 0,1) \cdot 10^4$
Образец 6	ООО «ГазпромдобычаОренбург»	5,8	0,7	$(4 \pm 0,1) \cdot 10^3$
Образец 7	Оренбургское нефтегазоконденсатное месторождение	3,2	4,3	$(2 \pm 0,3) \cdot 10^6$
	Контроль (незагрязненная 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.

Предварительную идентификацию присутствующих в образцах микроорганизмов осуществляли по культурально-морфологическим и физиолого-биохимическим признакам. Определение культуральных, морфологических и физиолого-биохимических свойств культур проводили с использованием микроскопа МИКМЕД-1, по стандартным методикам («Определитель бактерий Берджи», 1997 г.), путем посева микроорганизмов на специализированные жидкие и твердые питательные среды. Выявление спор проводили путем дифференциального окрашивания цитоплазмы и спор.

В ходе проведенной работы из нефтезагрязнённых образцов было выделено 7 родов углеводороддеградирующих бактерий, 2 рода микроскопических грибов и 1 род дрожжей. В их числе: бактерии (*Arthrobacter*, *Bacillus*, *Flavobacterium*, *Nocardia*, *Rhodococcus*, *Pseudomonas*, *Streptomyces*), микромицеты (*Aspergillus*, *Fusarium*), дрожжи (*Candida*). Также установлено, что в грунтах, загрязнённых лёгкой и средней нефтью, доминирующие колонии микроорганизмов принадлежат к родам: *Rhodococcus*, *Pseudomonas*, *Arthrobacter*. Для образцов, загрязнённых тяжёлой нефтью и НШ, более характерно присутствие бактерий из родов *Bacillus*, *Rhodococcus*, *Pseudomonas*, *Streptomyces* и микромицета *Fusarium*. Состав микробиоценоза НПГ с повышенной минерализацией относительно скудный: отмечено наличие в основном солеустойчивых галофильных культур (бактерий из рода *Arthrobacter*, *Bacillus* и микромицета *Fusarium*).

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

Данный способ включает следующие этапы:

- отбор образцов НПГ и шламов непосредственно на месте загрязнения;
- внесение отобранных образцов с присутствующими в них аборигенными микроорганизмами в специально подобранную жидкую питательную среду;
- наработка необходимого количества суспензии аборигенной микрофлоры с титром клеток не менее $10^8 - 10^9$ кл/мл;

– интродукция наработанной суспензии обратно в НПГ.

Поскольку от правильности подобранного состава питательной среды во многом зависит эффективность селективной наработки суспензии АНМ, следующим этапом работы были подбор и определение оптимального состава питательных сред.

В качестве основы для получения питательной среды использовали полную минеральную среду следующего состава, г/дм³ дистиллированной воды: KNO₃ – 2,0, K₂HPO₄ – 1,0, MnSO₄ – 0,013, MgSO₄·7H₂O – 0,5, ZnSO₄ – 0,002, Fe₂(SO₄)₃ – 0,001. В качестве источника углерода и энергии в среды вносили гексадекан, нефть, дизельное топливо и мазут, из расчета 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 расчета 1 % масс. Культивирование проводили на термостатированной качалке при температуре 30 °С в течение 7 суток.

Прирост численности гетеротрофных микроорганизмов в питательных средах определяли чашечным методом Коха путем посева на агаризованные питательные среды через 5 суток. Результаты исследования представлены на Рисунке 1.

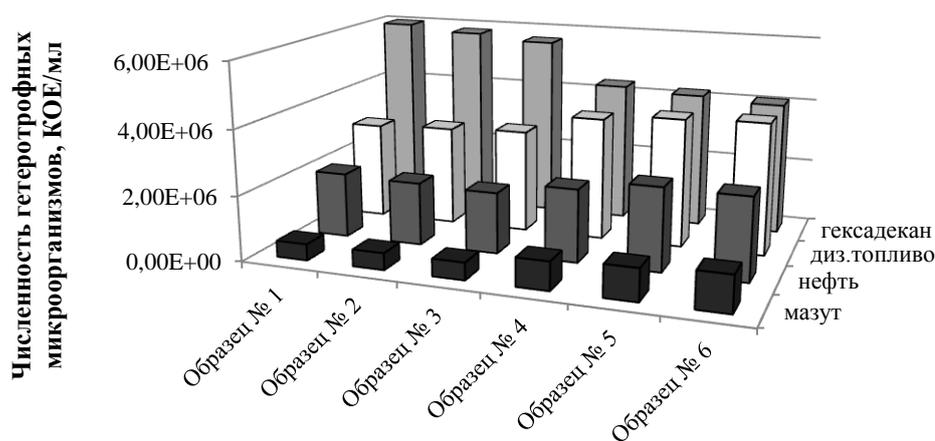


Рисунок 1 – Прирост численности гетеротрофных микроорганизмов в питательных средах

Как видно из Рисунка 1, наибольший прирост численности гетеротрофных микроорганизмов отмечается в средах, где в качестве источника углерода и энергии использовали гексадекан, наименьший в средах 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 мазутом преимущественно – *Rhodococcus sp.*, *Bacillus sp.* и *Streptomyces sp.*

Таким образом, в ходе проведённых исследований было установлено, что консорциум АНМ, выделенный из грунтов, 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 лучше растут АНМ, выделенные из грунтов, загрязнённых тяжёлой нефтью и НШ (образцы №№ 4 - 6). Полученные данные свидетельствуют о присутствии в консорциумах, выделенных из грунтов, загрязнённых различными типами нефтей, специфичных микроорганизмов, способных, в силу особенностей своего метаболизма, ассимилировать преимущественно только соответствующие им типы углеводов.

В ходе проведённых исследований по подбору питательной среды для активации галофильных нефтеокисляющих микроорганизмов было установлено, что максимальный прирост численности микроорганизмов отмечается в питательной среде следующего состава, г/л дистиллированной воды: KNO_3 – 2,0; K_2HPO_4 – 1,0; MnSO_4 – 0,013, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 0,5; ZnSO_4 – 0,002; $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ – 0,001; NaCl – 30; гуминовые вещества – 0,5 (а.с.в.); гексадекан – 10.

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

Начальным этапом исследования было изучение процессов деструкции нефти и нефтепродуктов консорциумом АНМ на модельных образцах.

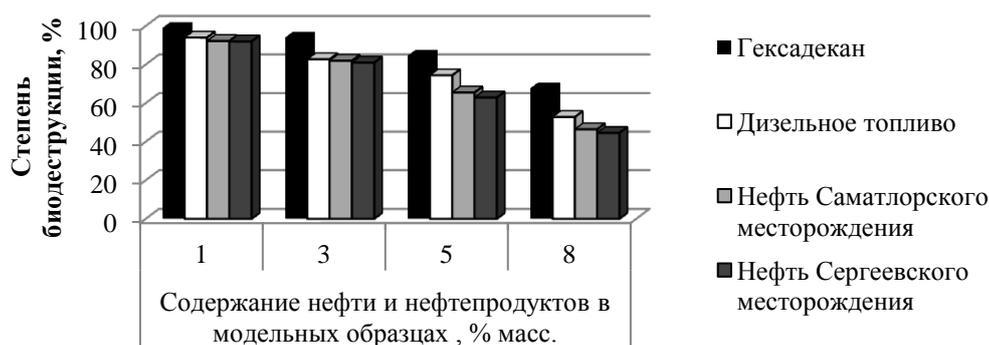
Для исследования процессов деструкции светлых нефтепродуктов, а также лёгкой и средней нефти использовали суспензии АНМ, полученных из образцов №№ 1-3 (грунты, загрязнённые лёгкой и средней нефтью). Нарботку суспензии АНМ осуществляли в специально подобранной жидкой среде. В качестве исследуемых нефтепродуктов в почвы вносили гексадекан, дизельное топливо, а также нефть Саматлорского и Сергеевского месторождений с плотностью 0,83 и 0,89 г/см³ соответственно. Содержание нефти и нефтепродуктов в модельных образцах составляло, % масс.: 1, 3, 5, 8.

Для исследования процессов деструкции тёмных нефтепродуктов, а также тяжёлой нефти использовали суспензии АНМ, полученных из образцов №№4 – 6 (грунты, загрязнённые тяжёлой нефтью, а также НШ из амбаров). Для исследований использовали суспензию с титром клеток 10⁸ кл/мл. В качестве исследуемых тяжёлых нефтепродуктов в почвы вносили лёгкий газойль, а также нефть Нижне-Кармальского месторождения с плотностью 0,953 г/см³. Содержание нефти и нефтепродуктов в модельных образцах составляло, % масс.: 0,5; 1; 2 и 3. Контролем служили чашки без внесения микроорганизмов. Результаты представлены на Рисунке 2.

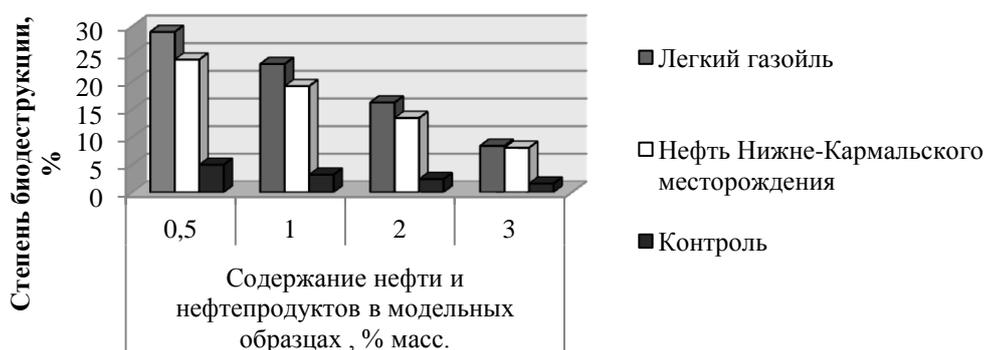
Как видно из Рисунка 2, консорциум АНМ проявляет высокую нефтеокисляющую активность как в отношении лёгких и средних фракций нефти, так и в отношении тяжёлых фракций. При этом наибольшая интенсивность процесса дегградации отмечается в образцах с содержанием лёгких и средних углеводородов до 5 % масс,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

Следующим этапом работы было исследование процесса деструкции нефти и нефтепродуктов на реальных образцах НПП.

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.



а)



б)

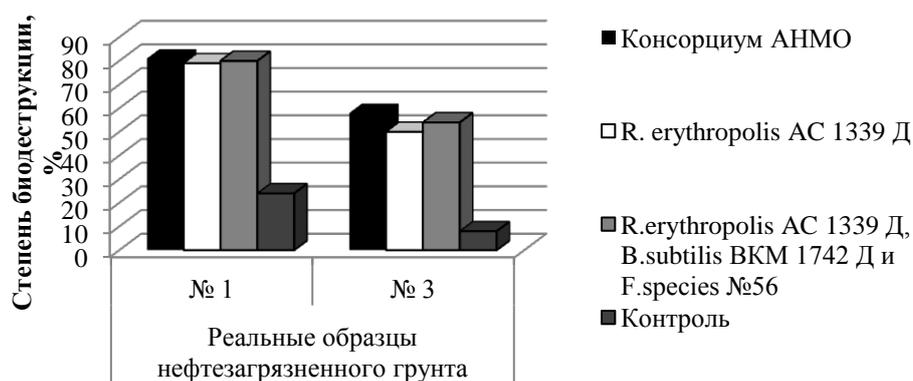
а) деструкция светлых нефтепродуктов, а также лёгкой и средней нефти;

б) деструкция тёмных нефтепродуктов, а также тяжёлой нефти

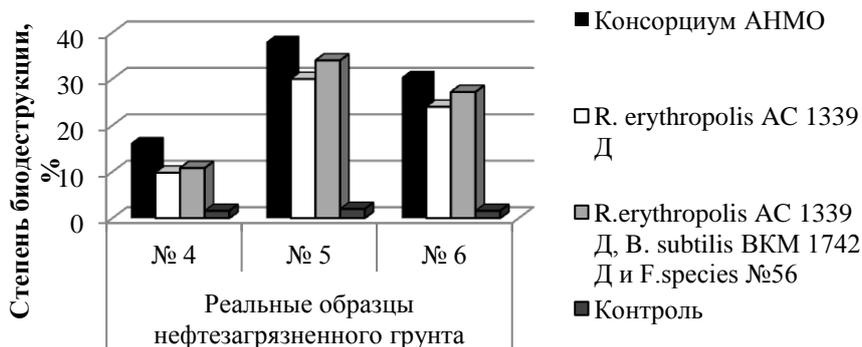
Рисунок 2 – Степень деструкции нефти и нефтепродуктов в модельных образцах консорциумом АНМ

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.



а)



б)

а) деструкция углеводородов лёгкой и средней нефти;

б) деструкция углеводородов тяжёлой нефти

Рисунок 3 – Сравнительная оценка процессов деструкции нефти и нефтепродуктов консорциумом АНМ, монокультурой *R. erythropolis* AC 1339 и консорциумом микроорганизмов *R. erythropolis* AC 1339 Д, *B. subtilis* BKM 1742 Д и *F. species* №56

Как видно из Рисунка 3, 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 расчета 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. 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.

Таблица 2 – Численность микроорганизмов, растущих в среде с высоковязкой нефтью

Наименование образца	Численность микроорганизмов, кл/мл		
	исходное	На 15 суток	На 30 суток
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	$(2 \pm 0,1) \cdot 10^6$	$(4 \pm 0,1) \cdot 10^6$	$(8 \pm 0,3) \cdot 10^6$
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

Наименование	Содержание, г			Биодеструкция, %	
	контроль	15 суток	30 суток	15 суток	30 суток
Парафины + нафтены	1,92	0,72	0,05	62,3	97,4
Легкая ароматика	0,82	0,21	0,01	74,0	98,7
Средняя ароматика	0,26	0,19	0,01	27,3	97,8
Тяжёлая ароматика	1,26	0,39	0,34	68,7	73,3
Смолы I	0,21	0,14	0,02	32,4	90,2
Смолы II	0,46	0,39	0,02	13,7	95,4
Асфальтены	0,09	0,05	0,04	43,2	57,6

Рост микроорганизмов на среде Раймонда и МПА свидетельствует о деструкции тяжёлой нефти: 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 – $4 \cdot 10^6$ и $8 \cdot 10^6$ соответственно. Содержание серы уменьшилось с 4,23 до 2,1 % масс.

Таким образом, как видно из результатов Таблицы 3, АНМ способны использовать в качестве источника углерода и энергии не только алканы, нафтены и ароматические соединения, но и более тяжёлые фракции, такие как смолы и асфальтены.

Известно, что в состав лёгкой ароматики входит бензол и его гомологи, в состав средней – нафталин и его гомологи, тяжёлой – фенантрен и антрацен, в смолистых фракциях содержится фенол. С целью доказательства протекающих процессов деструкции ароматических соединений были проведены исследования по деструкции индивидуальных компонентов нефти. С этой целью изучалась деструкция полиароматических соединений (нафталина, фенантрена и антрацена) и фенола.

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 40 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 40 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-гексадекан, 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 подобранной жидкой среде.

Исследование процесса деградации нефтяных загрязнений проводили на реальных образцах НПГ с повышенной минерализацией (образец № 7). Среднее содержание токсичных поллютантов в образцах составляло: 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, а также консорциум микроорганизмов *Rhodococcus erythropolis* AC 1339 Д, *Bacillus subtilis* ВКМ 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 10 – 15 % 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.

Для построения моделей, которые учитывали бы основные биологические процессы, протекающие в нефтезагрязнённых почвах, необходимы исследования на основе экспериментальных данных. 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 НПГ. 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). НПГ 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-спектроскопии, после экстракции четырёххлористым углеродом. Косвенно об интенсивности процесса деградации судили по приросту численности гетеротрофных микроорганизмов. Результаты представлены на Рисунке 4.

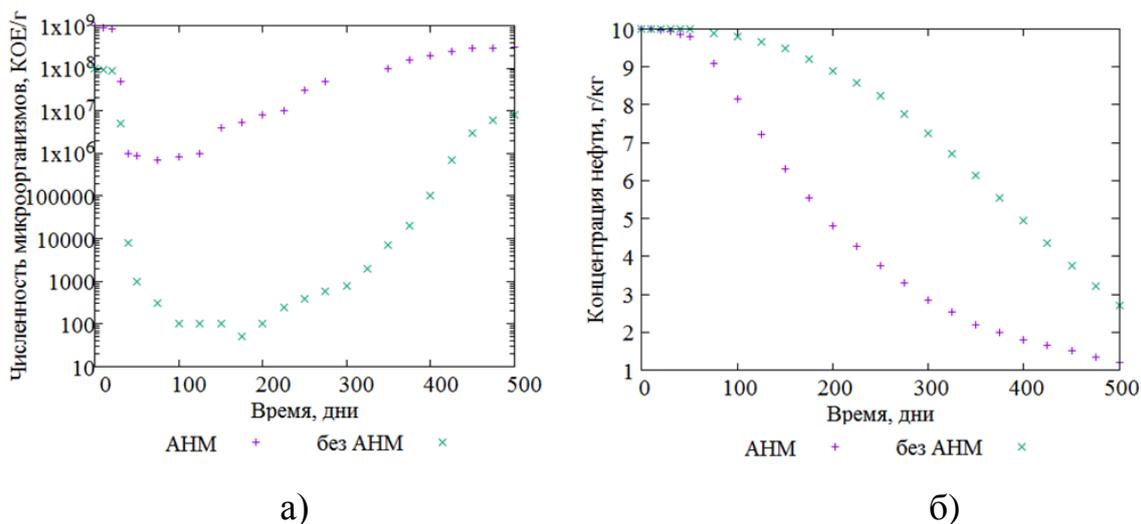


Рисунок 4 – Количество гетеротрофных микроорганизмов (а) и результаты процесса деструкции нефти АНМ (б)

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 очистки содержание нефти в грунте, загрязнённом тяжёлой нефтью, 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 3×10^8 кл/г загрязнённого грунта.

Процесс изменения количества микроорганизмов в нефтезагрязнённой почве имеет пять стадий: взрывообразного отмирания, адаптации, линейного и экспоненциального роста, стабилизации. 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.

Первая модель (1) была посвящена контрольному эксперименту:

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

где $M(t)$ – численность микроорганизмов;

$Y(t)$ – численность УОМ;

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

t – время, в днях.

Значение коэффициентов подбирались методами вариации:

$$\begin{aligned} k &= 0,9, \alpha = 10, \beta = 10000, K_M = 10^9, K_C = 50, k_1 = 0,1 \\ \nu &= 30, \eta = 50, K_{YY} = 2 \cdot 10^8, k_2 = -0,1 \\ \lambda_C &= 40, K_{SC} = 1, K_{MM} = 10^7, \delta = 0,1, \mu_C = 10. \end{aligned}$$

Система уравнений решалась численно, для чего была написана программа на языке Python. Решение осуществлялось методом предиктор-корректор. Схемы «предиктор-корректор» – семейство методов, относящихся к классу алгоритмов, предназначенных для интегрирования обыкновенных дифференциальных уравнений.

Численные расчёты показали хорошую сходимость с экспериментальными данными. Результаты приведены на Рисунке 5.

При построении математической модели (2) изменения численности микроорганизмов и динамики деградации нефти с внесением АНМ в предыдущую модель (1) была добавлена функция $S(t)$, которая учитывает добавление в почву аборигенных микроорганизмов в начальные моменты времени:

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

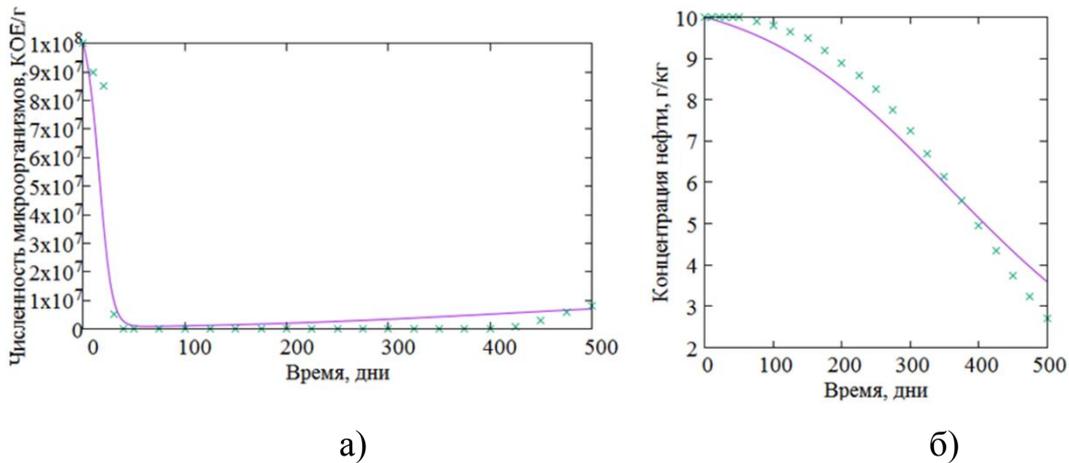
где $M(t)$ – численность микроорганизмов;

$Y(t)$ – численность УОМ;

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

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

t – время, в днях.



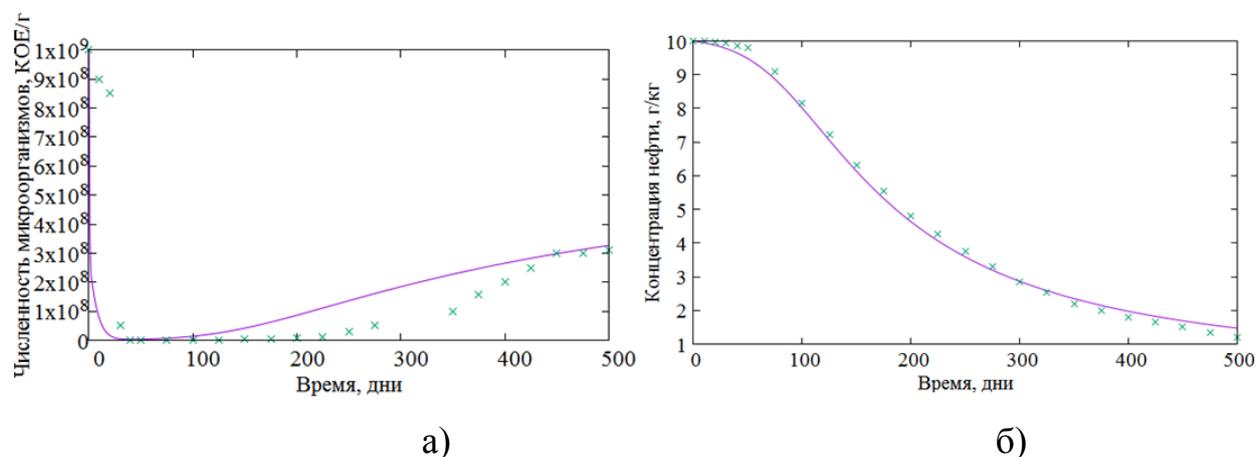
(— – расчётная кривая, x – экспериментальная кривая)

Рисунок 5 – Численность микроорганизмов (а) и концентрация нефти (б)

Данная система уравнений также решалась с помощью метода «предиктора-корректора». Результаты приведены на Рисунке 6. Коэффициенты для данной модели получились следующими:

$$\begin{aligned} k &= 0,9, \alpha = 5, \beta = 5000, K_M = 5 \cdot 10^9, K_C = 50, k_1 = 0.1 \\ \nu &= 150, \eta = 80, K_{YY} = 2 \cdot 10^8, k_2 = -0,1 \\ \lambda_C &= 250, K_{SC} = 6, K_{MM} = 9 \cdot 10^6, \delta = -0,1, \mu_C = 20, \alpha_S = 100. \end{aligned}$$

Разработанная математическая модель дает возможность прогнозировать деградацию почвы в результате нефтяного загрязнения и предпринимать меры по его недопущению.



(— — расчётная кривая, x — экспериментальная кривая)

Рисунок 6 – Численность микроорганизмов (а) и концентрация нефти (б) после внесения АНМ

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 являлись **поиск и подбор эффективных и недорогих стимуляторов**. С этой целью, в качестве стимулятора, исследовали:

– крупнотоннажные отходы пищевой промышленности, в частности, спиртовую барду, свекловичный жом и мелассу;

– подсушенную массу избыточного активного ила, образующегося на биологических очистных сооружениях нефтехимических предприятий, а также выделенный из него водный органический экстракт;

– органические отходы птицефабрик;

– гуминовый препарат «Гумиком», получаемый из бурых углей.

Исследования проводили на реальных образцах грунтов, загрязнённых лёгкой и тяжёлой нефтью, НПП с повышенной минерализацией и НШ (образцы № 3, 4, 5 и 7). Суспензию АНМ вносили из расчета 3 % об. Стимуляторы вносили из расчета 0,05 % масс. Культивирование проводили при комнатной температуре в течение 40 суток. Контролем служили чашки без внесения стимуляторов. Об эффективности стимуляторов судили по убыли нефти, а также косвенно по приросту численности гетеротрофных микроорганизмов, растущих на МПА. Результаты исследования представлены в Таблице 4.

Таблица 4 – Влияние биостимуляторов на степень деградации нефти и нефтепродуктов консорциумом АНМ

Биостимулятор	Деградация нефтепродуктов, %			
	Образец № 3	Образец № 4	Образец № 5	Образец № 7
Консорциум АНМ	58,12	16,2	38,24	60,5
Консорциум АНМ + спиртовая барда	64,51	23,32	45,62	63,09
Консорциум АНМ + свекловичный жом	62,64	20,95	41,04	62,97
Консорциум АНМ + меласса	65,24	16,41	41,42	61,91
Консорциум АНМ + биомасса изб. актив. ила	62,06	24,09	40,66	62,06
Консорциум АНМ + водный экстракт	68,44	20,95	44,21	67,09
Консорциум АНМ + препарат «Гумиком»	68,22	22,11	43,91	68,28
Консорциум АНМ + орг. отходы птицефабрик	60,23	17,12	41,42	61,9

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, что, по-видимому, объясняется

детоксицирующими свойствами гуминовых веществ в отношении токсичных поллютантов.

Ввиду больших затрат времени на получение экстракта из избыточного ила дальнейшие исследования проводили с использованием препарата «Гумиком», так как эффективность экстракта и «Гумикома» практически идентичны.

Следующим этапом работы был **поиск и исследование сорбентов - структураторов**. Известно, что внесение сорбентов-структураторов улучшает агрофизические свойства НПП и в первую очередь их 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 НПП. Из литературных источников известно, что наиболее активной будет ассоциация АНМ, состоящая из нескольких активных нефтедеструкторов (ориентированных на разные фракции) и нескольких гетеротрофных микроорганизмов. В наших исследованиях роль гетеротрофных микроорганизмов могут выполнять микромицеты, например, *Fusarium*, которые, благодаря мицелиям, способствуют более эффективной иммобилизации на поверхности сорбентов. 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. Иммобилизацию АНМ осуществляли путем смешивания концентрированной суспензии микроорганизмов с титром 10^8 кл/мл с сорбентом-носителем в

соотношении 1:1 (1 мл суспензии : 1 см³ сорбента). Эффективность процесса иммобилизации оценивали по количеству микроорганизмов, закрепившихся на поверхности изучаемых сорбентов. Численность микроорганизмов определяли путем смыва по известной методике.

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, поэтому они были взяты для дальнейших исследований в качестве сорбента-структуратора.

Для обеспечения АНМ питательными веществами древесные опилки предварительно обрабатывали гуминовым препаратом. Насыщение опилок гуминовым препаратом (содержание сухого вещества 150 г/л) осуществляли в мешалке с частотой вращений 150 об/мин в течение 15 мин, из расчета 0,5 мл/(г опилок). Затем обработанные опилки высушивали в потоке воздуха при температуре 35 – 40 °С в течение 2 часов. Для повышения гидрофобности сорбента, опилки обрабатывали жидкими парафинами (гексадекан), из расчета 15 г/кг.

Для исследования эффективности полученного сорбента использовали реальные образцы почвогрунтов, загрязнённых лёгкой и тяжёлой нефтью, НПП с повышенным содержанием ионов солей и НШ (образцы № 3, 4, 5 и 7). В чашки с НПП вносили полученный биосорбент из расчета 3 % масс. Культивирование проводили при комнатной температуре в течение 40 суток. Остаточное содержание нефти и нефтепродуктов определяли методом ИК-спектromетрии, после экстракции ССl₄. Результаты исследования представлены на Рисунке 7.



Рисунок 7 – Степень деградации нефти и нефтепродуктов в реальных нефтезагрязнённых образцах за 40 суток культивирования

Как видно из Рисунка 7, 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 %).

На основании результатов проведённых исследований была разработана технология производства сорбента на основе суспензии АНМ и опилок лиственных пород деревьев.

Технология наработки суспензии АНМ включает ряд основных мероприятий:

- анализ состояния НПГ (отбор проб, определение содержания нефтепродуктов, определение основных физико-химических показателей, микробиологический анализ проб грунта);
- наработка препарата в лабораторных условиях: культивирование в колбах, в лабораторном ферментере;
- приготовление препарата в промышленном ферментере.

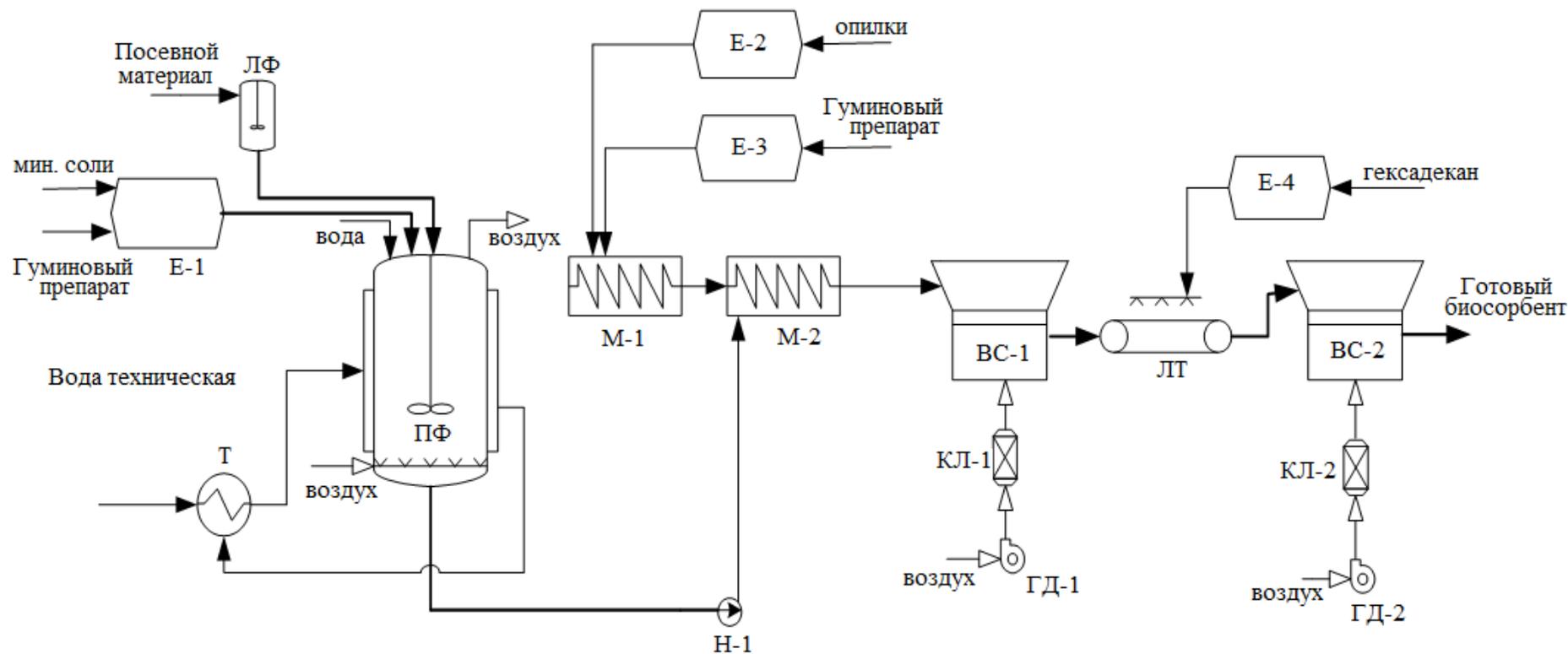
Для активации присутствующих в НПГ и шламах штаммов микроорганизмов-деструкторов нефти и нефтепродуктов используют жидкую минеральную среду. Состав жидкой минеральной среды, г/л дистиллированной воды: NaNO_3 – 2,0; KH_2PO_4 – 1,0; MnSO_4 – 0,013; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 0,5; ZnSO_4 – 0,002; $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ – 0,001. 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 из расчета 1 г на 100 мл. Нарботка суспензии полученной ассоциации углеводородокисляющих микроорганизмов до титра порядка 10^6 КОЕ/мл осуществляется в автоклавируемом лабораторном ферментере. Затем суспензия препарата переносится в промышленный ферментатор. 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 8.

Гуминовый препарат из ёмкости Е-3 и древесные опилки влажностью 75 – 80 % из ёмкости Е-2 вносят в аппарат М-1, где происходит перемешивание в течение 15 – 20 минут. Далее насыщенные гуминовым препаратом опилки самотёком поступают в мешалку М-2, куда также подается наработанная в промышленном ферментере ПФ суспензия АНМ. В течение 1 – 2 часов происходит интенсивное перемешивание, в процессе которого микроорганизмы иммобилизуются на поверхности опилок. Опилки с иммобилизованной микрофлорой с помощью насоса Н-2 поступают в вибрационную сушилку ВС-1, где происходит высушивание сорбента воздухом, нагреваемым калорифером КЛ-1, при температуре, не превышающей 40 °С. На ленточном транспортере ЛТ сорбент с влажностью 15 – 25 % путем распыления обрабатывается жидкими парафинами в течение 10 – 15 минут. В качестве жидких парафинов используют гексадекан. Гидрофобизированный сорбент подсушивается при температуре 35 °С в вибрационной сушилке ВС-2 и далее поступает к потребителю.

С целью повышения эффективности деградации нефтяных загрязнений был проведен **подбор нефтетолерантных растений**. По результатам проведенных исследований установлено, что наиболее устойчивыми оказались сорго суданское (*Sorghum drummondii*), люцерна посевная (*Medicago satival.*), пырей ползучий (*Elytrigia repens*), которые отличаются высокой скоростью роста и продуктивностью фитомассы.



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 транспортёр, 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 8 – Принципиальная схема производства сорбента

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

На основе проведённых исследований деградации различных типов нефти разработаны способы ремедиации грунтов, загрязнённых средней, тяжёлой нефтью, а также НШ и НППГ с повышенной минерализацией.

Способ ремедиации НППГ с использованием консорциума АНМ включает следующие стадии:

- анализ состояния НППГ (отбор проб, определение содержания нефтепродуктов, определение основных физико-химических показателей НППГ, микробиологический анализ);

- наработка суспензии АНМ и получение сорбента;

- внесение сорбента в НППГ (рассчитывается исходя из исходного содержания нефти и нефтепродуктов в грунте, а также глубины проникновения нефтепродуктов в толщу грунта, и составляет ориентировочно 30 кг на 1 м³ НППГ);

- обработка загрязнённого грунта минеральными добавками с целью снижения дефицита подвижных форм азота, фосфора и калия;

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

- на заключительной стадии производят засев смеси нефтетолерантных растений: сорго суданское (*Sorghum drummondii*), люцерна посевная (*Medicago sativa*), пырей ползучий (*Elytrigia repens*), взятых в соотношении 1:1:1.

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 – процессы разложения нефтепродуктов протекают интенсивно, и за один вегетационный период возможно снижение содержания токсичных поллютантов до уровня ПДК.

Если за один вегетационный период содержание нефтепродуктов в НПГ не уменьшилось до 100 мг/кг, то в следующем вегетационном периоде необходимо провести повторную обработку препаратом 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 на расстоянии 30 – 40 см друг от друга, на которые укладывается гидроизоляционный материал. Поверх гидроизоляции прокладывают перфорированные трубы диаметром 0,1 м (отверстия диаметром 5 мм, шаг отверстий 40 – 50 мм), обеспечивающие отвод промывной воды в общую дренажную ёмкость. Для предотвращения инфильтрации почвы в дренажную систему на трубы укладывается слой песка (Рисунок 9).



Рисунок 9 – Принципиальная схема промывки НПГ с повышенным содержанием ионов солей

С целью устранения щёлочности и снижения избыточной концентрации подвижных ионов натрия в НПГ вносят гипс из расчета 50 – 100 г/м². Обработку водой производят из расчета 20 – 25 л/м². После промывки производят обработку почвы сорбентом и засев подобранной смеси нефтотолерантных растений.

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

Исследования проводили с использованием ранее отобранных образцов грунта, загрязнённого средней и тяжёлой нефтью, НПГ с повышенным содержанием ионов солей, а также НШ (образцы №№ 3, 4, 5 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. Трубы размещались на расстоянии 15 см друг от друга и имели вертикальные отводы в атмосферу (Рисунок 10).

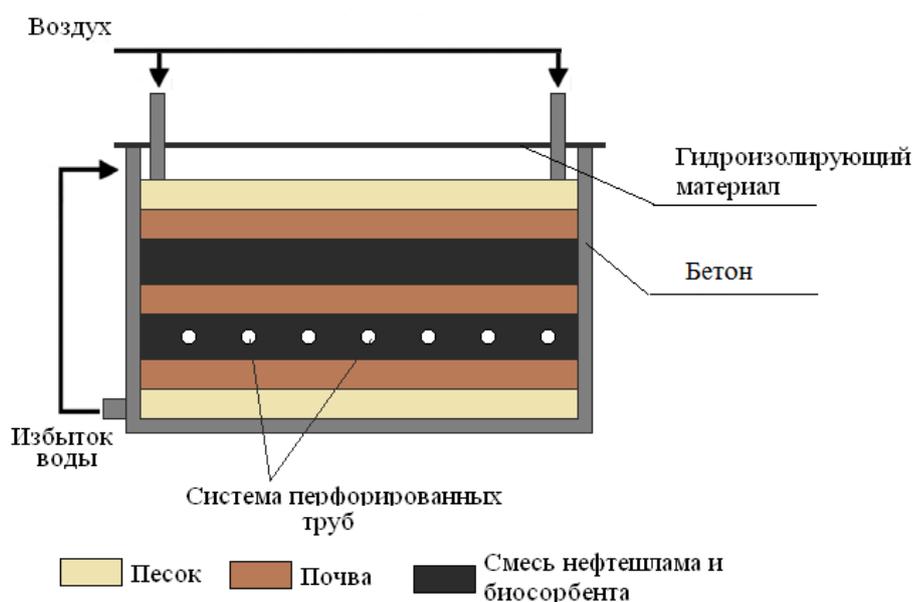


Рисунок 10 – Схема послойного расположения НШ на открытом полигоне

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-спектрометрии 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 11.

В результате исследований было выявлено, что разработанные практические меры позволяют уже после первого года очистки снизить содержание нефти и нефтепродуктов в НПГ и шламах в 2,5 – 4,0 раза. А через 24 месяца очистки содержание нефти и нефтепродуктов в грунтах, загрязнённых лёгкой и средней нефтью, не превышает 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 НПГ и шламы от нефти и нефтепродуктов по всей глубине его размещения. Так степень очистки грунтов, загрязнённых лёгкой и средней нефтью по разработанному способу за 3 года, составляет более 99 % во всех точках отбора, в то время как в контроле степень очистки была намного меньше и зависела от глубины залегания грунта.

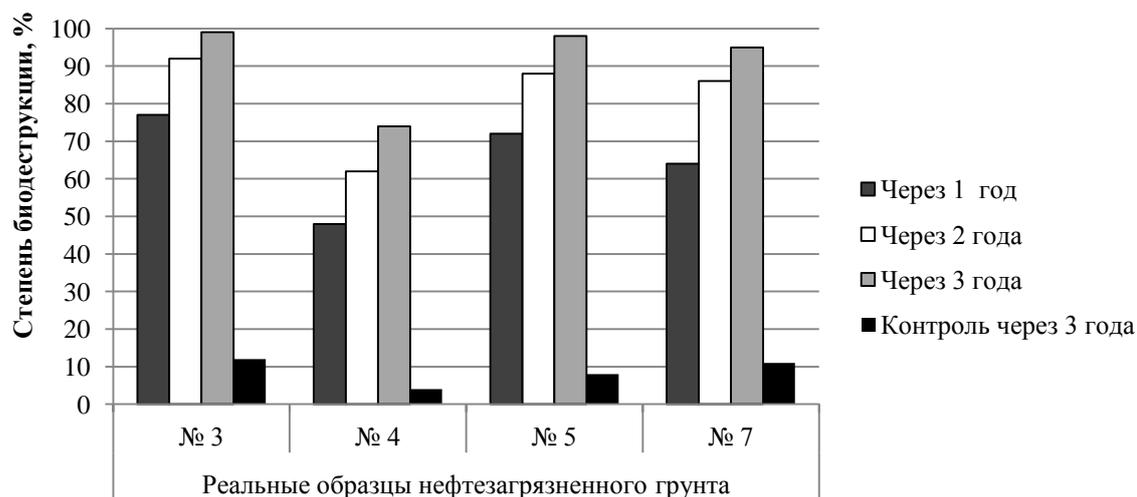


Рисунок 11 – Результаты процесса деструкции нефти и нефтепродуктов АНМ при послойном расположении за 3 года

При превышении содержания нефти и нефтепродуктов в почвогрунте свыше 10 – 11 % масс. биологические методы малоэффективны, в следующей главе

рассмотрен способ переработки нефтесодержащих отходов (содержание нефти и нефтепродуктов свыше 10 – 11 % масс.) с получением вторичного сырья.

В седьмой главе определен компонентный состав и основные физико-химические свойства образцов нефтесодержащих отходов, образующихся в процессе нефтехимпереработки. Разработана рецептура асфальтобетонной смеси на основе дорожного битума с добавлением тяжёлого газойля, полученного в результате переработки нефтесодержащих отходов.

Установлено, что в старых шламонакопителях отмечается высокое содержание механических примесей и водной фазы, поэтому возникает необходимость поиска высокотехнологичных способов переработки нефтесодержащих отходов из старых шламонакопителей.

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 исследований 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 ПЭТФ, который вносили в тяжёлый газойль из расчета 0,15 % масс. Результаты испытания модифицированного тяжёлого газойля представлены в Таблице 5.

Таблица 5 – Характеристики модифицированного тяжёлого газойля

Состав вяжущего	Растяжимость		Глубина проникновения иглы		Температура, °С	
	При 0 °С	При 25 °С	При 0 °С	При 25 °С	размягчения	хрупкости
Битум БНД 90/130	4	100	33	95	46	-17
Тяжелый газойль	1	7	26	126	59	-34
Тяжелый газойль + 0,15 % масс. ПЭТФ	1,21	12,45	28,5	127,3	60,45	-35,2

Как видно из данных, приведённых в Таблице 5, 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 пропант и газохимии – отработанный цеолит. Характеристика полученной дорожной смеси представлена в Таблице 6.

Таблица 6 – Показатели дорожных смесей в зависимости от процентного соотношения входящих компонентов

	Наименование показателей						
	Средняя плотность, г/см ³	Предел прочности при сжатии, при °С:			Водонасыщение, %	Коэффициент водостойкости	Морозостойкость после 20 циклов замораживания
		0	20	50			
Асфальтобетон 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 пропанта в диапазоне от 40

до 50 % масс., при этом оптимальное соотношение компонентов дорожной смеси: битумная смесь – 1; отработанный проппант – 4; регенерированный цеолит – 5.

Предлагаемая дорожная смесь была испытана в течение 2 лет (с 2014 по 2016 гг.) в опытно-промышленных условиях на площадке ООО «Сервиснефтегаз». Испытания проводили на площадке для парковки автотранспорта УПНГ площадью 500 м². Было установлено, что качество дорожного полотна отвечает требованиям, предъявляемым к соответствующим типам дорог (предел прочности при сжатии – 7,9; коэффициент морозостойкости – 0,87).

Для прогнозирования прочностных свойств асфальтобетонных смесей с использованием отходов была проведена разработка эмпирического регрессионного соотношения, справедливого только в исследованной экспериментальной области параметров.

Целью создания регрессионного соотношения являлся расчёт прочностных свойств дорожных смесей на основе битума с добавлением отхода производства полиэтилентерефталата (ОППЭТФ), а также отработанного проппанта и регенерированного цеолита – крупнотоннажных отходов нефтегазовой отрасли.

Основные факторы, используемые в расчете процесса, следующие: соотношения содержания цеолита к проппанту (z_1), ОППЭТФ к битуму (z_2), в органическом вяжущем и минеральном наполнителе соответственно, отношение содержания органического вяжущего к минеральному наполнителю (z_3) и температура процесса (z_4). В качестве выходного параметра (y) использовали среднее значение показателя предела прочности на сжатие.

Для получения эмпирического регрессионного соотношения использован полный факторный эксперимент (ПФЭ). В соответствии с ПФЭ – 2⁴ готовили 16 образцов со всеми возможными комбинациями изучаемых факторов на двух уровнях. После статистической обработки получено уравнение регрессии $y = 9,593 - 2,567z_1 + 10,333z_2 + 60,770z_3 + z_4(0,036z_1 - 0,850z_3 - 0,138)$.

Согласно критерию Фишера оценивали адекватность полученного уравнения $F < F_{\text{таб}}(f_1/f_2)$.

Получено значение критерия Фишера $F = S_{\text{ост}}^2/S_{\text{восп}}^2 = 0,0350/0,04727 = 0,7404$.

При уровне значимости $p = 0,05$ и числах степеней свободы $f_1 = 15$ и $f_2 = 9$ табулированное значение критерия Фишера равно $F_{\text{таб}}(f_1, f_2) = 3,006$; $0,7404 < 3,006$. Соответственно, полученное уравнение регрессии адекватно описывает эксперимент.

Полученные результаты разработанного эмпирического регрессионного соотношения подтверждают возможность расчета прочностных свойств асфальтобетонной смеси при изменении соотношений входящих компонентов: ОПШЭТФ / битум от 0,01 до 0,04 % масс.; цеолит / проппант от 0,6 до 1,5 % масс.; органическое вяжущее / минеральный наполнитель от 0,05 до 0,1 % масс. и температуры от 0 до 50 °С.

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.

Величина предотвращённого экологического ущерба при внедрении дорожного покрытия составит более 45,14 тыс. руб./год, снижения платы за негативное воздействие на окружающую среду – 26,81 тыс. руб./год.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1 Установлено, что выделенные нефтеокисляющие микроорганизмы специфичны для различных типов нефти, входящих в загрязнённый грунт, так в лёгких и средних нефтях доминируют микроорганизмы рода *Rhodococcus*, *Pseudomonas*, *Arthrobacter*, в тяжёлых – *Bacillus*, *Rhodococcus*, *Pseudomonas*, *Streptomyces* и микромицет *Fusarium*, в НПП, с повышенной минерализацией – *Arthrobacter*, *Bacillus* и микромицета *Fusarium*, поэтому при активации и наработке необходимо учитывать данную специфику АНМ и особенность НПП.

2 Доказано, что АНМ, выделенные из грунта, загрязнённого высоковязкой нефтью способны трансформировать не только компоненты лёгкой и средней фракции, но и тяжёлой, содержащей полиароматические соединения (нафталин, фенантрен, антрацен и др.), а также смолы и асфальтены.

3 Разработана и экспериментально апробирована математическая модель, достаточно адекватно описывающая поведение системы «микроорганизмы - нефть».

4 Разработаны меры по снижению техногенной нагрузки на окружающую среду от нефтяных загрязнений при помощи активизированных и наработанных галофильных АНМ в подобранной питательной среде следующего состава, г/л дистиллированной воды: KNO_3 – 2,0; K_2HPO_4 – 1,0, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ – 0,5; $MnSO_4$ – 0,013; $ZnSO_4$ – 0,002; $Fe_2(SO_4)_3$ – 0,001; $NaCl$ – 30; гексадекан – 10, гуминовый препарат на основе активного ила или гуминового препарата – 0,5 г (а.с.в.), который позволит эффективно нарастить биомассу солеустойчивых микроорганизмов деструкторов нефти и нефтепродуктов.

5 Разработан экологичный сорбент, полученный из опилок лиственных пород деревьев с закреплёнными на их поверхности галофильными АНМ, обработанный препаратом, на основе активного ила, очистных сооружений нефтехимических предприятий или гуминового препарата «Гумиком», гидрофобизированного жидким парафином, например, гексадеканом. Установлено, что обработка жидким парафином позволяет повысить показатели нефтеёмкости сорбента в 1,5 раза и уменьшить показатели влагоёмкости более чем в 2 раза.

Для окончательного восстановления НПП с повышенным содержанием ионов солей предложено использовать специально подобранные растения: сорго суданское (*Sorghum drummondii*), люцерна посевная (*Medicago satival.*), пырей ползучий (*Elytrigia repens*), взятые в соотношении 1:1:1, которые позволяют улучшить обмен веществ и структуру почвы.

6 Разработаны меры обезвреживания нефтесодержащих отходов (НПП, НШ) с получением экологически безвредных продуктов в условиях открытого полигона, где предусматриваются внесение в НШ биогенных и минеральных добавок, обработка НШ препаратом, на основе АНМ, послойное расположение НШ и почвогрунта. Меры позволяют эффективно очищать НПП и НШ с содержанием нефтепродуктов до 11 % масс. Полная очистка достигается за 2 – 3 вегетационных периода, очищенный почвогрунт может быть использован для озеленения промышленной зоны предприятий.

Способ обезвреживания не требует больших капитальных затрат, прост в эксплуатации, экологически безопасен, а также позволяет сократить занимаемые (производственные, рабочие) площади за счет послойного расположения почвогрунта и НШ.

7 Получена рецептура экологичной дорожной смеси на основе нефтесодержащих отходов, переработанных путём низкотемпературного пиролиза, с добавлением полимерных добавок, например, отходов ПЭТФ, а также отходов нефтехимии и газохимии: пропанта и цеолита. Установлено оптимальное соотношение компонентов дорожной смеси: битумная смесь – 1; отработанный пропант – 4; регенерированный цеолит – 5. Результатами опытно-промышленных испытаний доказаны эффективность и экологичность дорожной смеси (предел прочности при сжатии – 7,9, коэффициент морозостойкости – 0,87 и индекс токсичности – 0,27), а также доказана перспектива ее использования при строительстве дорог IV – V категории. Экономический расчёт показал, что себестоимость полученной дорожной смеси по сравнению с асфальтобетонной смесью по ГОСТ 9128 ниже в 1,5 раза.

Основные результаты работ опубликованы в следующих научных трудах:

– в ведущих рецензируемых научных журналах и изданиях, выпускаемых в РФ, в соответствии с требованиями ВАК Минобробразования и науки РФ:

1 Сафаров, А.Х. 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. С. 45 – 47.

2 Сафаров, А.Х. 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.

3 Сафаров, А.Х. 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.

4 Сафаров, А.Х. 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.

5 Сафаров, А.Х. 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.

6 Сафаров, А.Х. Установка анаэробной очистки сточных вод производства терефталиевой кислоты / Г.Г. Ягафарова, С.В. Леонтьева, Ф.Г. Вержбицкая, А.Х. Сафаров // Вестник технологического университета. 2015. Т.18. №9. С. 251 – 253.

7 Сафаров, А.Х. Подбор фитомелиорантов для рекультивации нефтесоленых почв / Ю.А. Федорова, Н.Н. Чиглинцева, Г.Г. Ягафарова, Д.И. Ягафарова, А.Х. Сафаров // Вестник ПНИПУ. Прикладная экология. Урбанистика. № 3 (19). 2015. С. 60 – 68.

8 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. № 2 (22) 2016. С. 177 – 189.

9 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.

10 Сафаров, А.Х. 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.

11 Сафаров, А.Х. 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.

12 Сафаров, А.Х. Сорбент для очистки почвы и воды от нефтяных загрязнений / А.Х.Сафаров // Вестник технологического университета. 2018. Т. 21, №1. С. 177 – 181.

– в рецензируемых научных изданиях, входящих в международные реферативные базы данных и систем цитирования

13 Сафаров, А.Х. 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.

14 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.

15 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.

– патентах РФ:

16 Пат. 2332362 РФ, МПК C02F3/34, C12S1/00, C12N1/26 Способ очистки нефтешламов от нефти и нефтепродуктов / Г.Г. Ягафарова, Е.Г. Ильина, С.В. Леонтьева, И.Р. Ягафаров, А.Х. Сафаров; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО УГНТУ. – № 2005104086/13; заявл. 15.02.2005; опубл. 27.08.2008, Бюл. №24.

17 Пат. 2352630 РФ, МПК C12N1/20, C12N1/26 Способ выделения и активации консорциума аборигенных микроорганизмов – деструкторов нефти и нефтепродуктов / Г.Г. Ягафарова, М.В. Головцов, С.В. Леонтьева, А.Х. Сафаров, И.Р. Ягафаров, В.Б. Баряхнина; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО УГНТУ. – № 2007135592/13; заявл. 25.09.2007; опубл. 20.04.2009, Бюл. №11.

18 Пат. 2351410 РФ, МПК B09C1/00 Состав для очистки нефтешламов и почвы от нефтяных загрязнений / Г.Г. Ягафарова, Л.Р. Акчурина, В.Б. Баряхнина, А.Х. Сафаров, И.Р. Ягафаров; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО УГНТУ. – № 2006144648/15; заявл. 14.12.2006; опубл. 10.04.2009, Бюл №10.

19 Пат. 2458092 РФ, МПК C08L95/00, C04B26/26, C08J11/00 Дорожная смесь / Г.Г. Ягафарова, Л.Р. Акчурина, Ю.А. Федорова, И.Р. Ягафаров, А.В. Московец, В.В. Фоменко, В.М. Латыпов, А.Х. Сафаров; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО УГНТУ. – № 2011115961/05, заявл. 21.04.2011; опубл. 10.08.2012, Бюл. №22.

20 Свидетельство о государственной регистрации программ для ЭВМ № 2019616457 Прогнозирование биодegradации тяжелой нефти ассоциацией аборигенных нефтеструктурирующих микроорганизмов / Я.М. Дусаева, В.В. Водопьянов, А.Х. Сафаров, Г.Г. Ягафарова; заявитель и правообладатель Я.М. Дусаева, В.В. Водопьянов, А.Х. Сафаров, Г.Г. Ягафарова – № 2019614929, заявл. 02.05.2019; опубл. 22.05.2019.

– в других изданиях:

21 Сафаров, А.Х. Комплексная технология утилизации нефтешламов / Г.Г. Ягафарова, Т.В. Матросова, С.В. Леонтьева, А.Х. Сафаров // Нефтегазопереработка и нефтехимия – 2006: материалы Междунар. науч.-практ. конф., 24 мая 2006 г. Уфа. 2006. С. 241.

22 Сафаров, А.Х. Комплексная технология очистки нефтешламов / Г.Г. Ягафарова, С.В. Леонтьева, И.Р. Ягафаров, М.В. Головцов, А.Х. Сафаров //

Нефтепереработка–2008: материалы Междунар. науч.-практ. конф., г. Уфа, 21 мая 2008 г. УГНТУ. Уфа: Изд-во УГНТУ, 2008. С. 330 – 331.

23 Сафаров, А.Х. 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.

24 Сафаров, А.Х. 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.

25 Сафаров, А.Х. 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.

26 Сафаров, А.Х. 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.

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

28 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 Междунар. науч.-техн. конф., 13–15 марта 2013 г., УГНТУ. Уфа: Изд-во УГНТУ. 2013. С. 168 – 169.

29 Сафаров, А.Х. Рекультивация нефтесоленых грунтов / Г.Г. Ягафарова, Ю.А. Федорова, А.Х. Сафаров, Л.Р. Акчурина, Д.Х. Акчурина // Сервисные услуги в добыче нефти: материалы XVIII Междунар. науч.-техн. конф., 12 – 14 марта 2014 г. УГНТУ. Уфа: Изд-во УГНТУ, 2014. С. 412 – 415.

30 Сафаров, А.Х. Восстановление земель, нарушенных органическими отходами птицефабрик / Е.Н. Пушкарь, А.Х. Сафаров // Актуальные проблемы науки и техники – 2015: материалы VIII Междунар. науч.-практ. конф. молодых ученых. Уфа: Изд-во УГНТУ. 2015. Т. 2. С. 269 – 271.

31 Сафаров, А.Х. Новый экологически безопасный состав дорожной смеси на основе трудноутилизируемых 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.

32 Сафаров, А.Х. 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 междунар. науч.-практ. конф. 9 - 10 ноября 2017 г., г. Пермь. Пермь: Изд-во ПНИПУ. 2017. С. 151 – 154.

33 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 Междунар. конф. с элементами науч. школы для молодежи, 21 декабря 2018 г., УГНТУ. Уфа: Изд-во УГНТУ. 2018. С. 116 – 117.

34 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 : сб. статей, докл. и выступлений XII Междунар. науч.-практ. конф. молодых ученых (г. Уфа, 1 июня 2019 г.) в 2 т. / УГНТУ. Уфа. 2019. Т. 2. С. 58 – 60.

– в учебных изданиях:

35 Сафаров, А.Х. Инженерная экология в нефтегазовом комплексе: учеб. пособие под грифом Минобразования РФ. / Г.Г. Ягафарова, Л.А. Насырова, Ф.А. Шахова, С.В. Балакирева, В.Б. Баряхнина, А.Х. Сафаров. Уфа: Изд-во УГНТУ. 2007. 334 с.

36 Сафаров, А.Х. Очистка водных объектов от экотоксикантов: учеб. пособие под грифом УМО РАЕ / Г.Г. Ягафарова, Ю.А. Валиахметова, С.В. Леонтьева, А.Х. Сафаров. Уфа: Изд-во УГНТУ. 2018. 266 с.

– в монографиях:

37 Сафаров, А.Х. Современные методы переработки нефтешламов / Г.Г. Ягафарова, С.В. Леонтьева, А.Х. Сафаров, И.Р. Ягафаров. М.: Химия. 2010. 190 с.

38 Сафаров, А.Х. 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: Изд-во Нефтегазовое дело. 2014. 112 с.

39 Сафаров, А.Х. Микробная трансформация экотоксикантов / Г.Г. Ягафарова, С.В. Леонтьева, Ю.А. Федорова, А.Х. Сафаров. Уфа: Изд-во УГНТУ. 2015. 254 с.

Подписано в печать __. __. 201___. Формат 60×84 1/16 .

Гарнитура «Таймс». Усл. печ. л. 2,8. Тираж 100. Заказ 35.

Издательство Уфимского государственного нефтяного технического университета

Адрес издательства:

450062, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1