

На правах рукописи

Быкова Марина Валерьевна



**ТЕРМОДЕСОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА ПОЧВ ОТ
УГЛЕВОДОРОДОВ НА ПРЕДПРИЯТИЯХ
МИНЕРАЛЬНО-СЫРЬЕВОГО КОМПЛЕКСА**

*Специальность 25.00.36. - Геоэкология
(в горно-перерабатывающей промышленности)*

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Санкт-Петербург - 2022

Диссертация выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет».

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор

Пашкевич Мария Анатольевна

Официальные оппоненты:

Качурин Николай Михайлович

доктор технических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тулский государственный университет», кафедра аэрологии, охраны труда и окружающей среды, профессор;

Семячков Александр Иванович

доктор геолого-минералогических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт экономики Уральского отделения Российской академии наук, Центр природопользования и геоэкологии, руководитель.

Ведущая организация – Научно-производственная корпорация «Механобр-техника» (акционерное общество), г. Санкт-Петербург.

Защита диссертации состоится 14 сентября 2022 г. в 12:30 на заседании диссертационного совета ГУ 212.224.06 Горного университета по адресу: 199106, г. Санкт-Петербург, 21-я В.О. линия, д.2, ауд. № 1171а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Горного университета и на сайте www.spmi.ru.

Автореферат разослан 14 июля 2022 г.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ
Диссертационного совета



ИВАНОВ
Владимир Викторович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Образование загрязненных почв происходит на протяжении всего жизненного цикла углеводородного сырья. Широкий спектр использования нефтепродуктов в различных отраслях народного хозяйства обуславливает проблему очистки почв от углеводородов. Технологические процессы на производственных объектах минерально-сырьевого комплекса с использованием нефтепродуктов приводят к возникновению локальных разливов и утечек, представляющих собой точечное (неравномерное) загрязнение. Поступление нефтепродуктов на поверхность почв происходит в местах обслуживания оборудования, заправки техники, стоянок карьерной и прочей эксплуатируемой техники, автостоянок и пр. Технические сооружения для хранения нефтепродуктов (резервуарные парки) обеспечивают автономность предприятий горной промышленности, однако являются потенциальными источниками поступления нефтепродуктов в почвы.

При проведении мониторинговых мероприятий на производственных объектах минерально-сырьевого комплекса, основными направлениями по контролю загрязнения почв являются специфические вещества, образующиеся в процессе добычи, переработки и получения готовой продукции. При этом, точечное поступление нефтепродуктов в окружающую среду остается без внимания из-за трудности их визуальной идентификации и отсутствия контроля их содержания в рамках производственного мониторинга, как нецелевого потенциального загрязнителя почв.

Однако многолетнее воздействие точечных загрязнений почв может привести к глобальным последствиям. Жидкие углеводороды легко впитываются и проникают в верхние слои почв. В естественных природных условиях разложение нефтепродуктов протекает медленно, а при содержании в почве более 1000 мг/кг процессы самоочищения практически прекращаются.

Загрязнение почв нефтепродуктами приводит к изменениям их химического состава, свойств и структуры. Поллютанты задерживаются в почвах за счет смачивания и адсорбции и затем поступают в корневую систему растений вместе с влагой и питательными

веществами, необратимо угнетая развитие растений вплоть до полной гибели из-за подавления фотосинтетической активности и продуктивности. Присутствие в почвах нефтепродуктов серьезно препятствует дыхательной активности растений, в связи с увеличением содержания техногенного углерода в гумусе, что влечет за собой ухудшение свойств почв как питательного субстрата для растительности.

При загрязнении почв нефтепродуктами происходит нарушение почвенного микробиоценоза. Углевородоксиляющие микроорганизмы на поступление нефтепродуктов реагируют ростом численности и повышением своей активности, что нарушает баланс других микроорганизмов по сравнению с их естественным состоянием. Вследствие этого, сообщество микроорганизмов почв принимает неустойчивый характер. Способность нефтепродуктов мигрировать может привести к негативным последствиям не только в местах локальных разливов и утечек, но и на прилегающих территориях.

Таким образом, локальные разливы и утечки нефтепродуктов приводят к тому, что даже после прекращения эксплуатации источников их возникновения либо устранения технико-технологических причин, загрязненные углеводородами территории на долгие годы остаются источниками вторичного загрязнения.

Необходимость решения вышеуказанных проблем определяет актуальность диссертационной работы.

Степень разработанности темы исследования

Проблема загрязнения почв нефтепродуктами нашла отражение в трудах ученых и специалистов, среди которых Солнцева Н.П., Тесля А.В., Околелова А.А., Иванов В.С., Черкасова О.А., Владимиров В.А., Дубнов П.Ю., Jing G., Luang M. и др.

Большое внимание уделялось вопросам очистки почв от нефтепродуктов такими учеными, как Жаров О.А., Лавров В.Л., Соловьянов А.А., Alvarez P.J.J., Scholes G.C., в том числе при помощи термической обработки (Трушляков В.И., Доронин В.П., Блинов В.Н., Vidonish J.E., Baker R.S. и др.).

Технологии термической обработки занимают важную нишу при удалении углеводородов из почв благодаря их высокой эффек-

тивности и скорости очистки. Однако высокая температура обработки может быть с одной стороны энергоемкой, и с другой - привести к нарушению структуры и свойств почв. Несмотря на широкую применимость и распространенность термических методов ликвидации нефтезагрязнений, на сегодняшний момент не разработано щадящей и экологически эффективной технологии термической обработки почв.

Цель работы - снижение негативного воздействия загрязненных углеводородами почв на компоненты природной среды.

Идея работы: очистку загрязненных углеводородами почв следует проводить путем применения технологии низкотемпературной десорбционной обработки с последующим возвратом почв в экосистему.

Основные задачи исследования:

1. Проведение анализа существующих механизмов очистки почв от нефтепродуктов и обоснование выбора термодесорбционной технологии для применения на различных производственных объектах минерально-сырьевого комплекса.

2. Осуществление мониторинга почв в зоне влияния производственных объектов как источников поступления нефтепродуктов и исследование трансформации природных ландшафтов.

3. Установление зависимости степени техногенной трансформации почв как питательного субстрата для растительности от содержания нефтепродуктов.

4. Изучение в лабораторных условиях низкотемпературного воздействия на загрязненные углеводородами почвы, отобранные с территорий различных производственных объектов минерально-сырьевого комплекса.

5. Определение граничных условий использования низкотемпературной десорбционной очистки от различных нефтепродуктов путем физического моделирования загрязнения почв и их термической обработки при различных технологических режимах.

6. Определение в лабораторных условиях процента потери гумуса в термически обработанных почвах.

7. Установление зависимости остаточного содержания гумуса в почвах при различных технологических режимах термической обработки.

8. Техничко-экономическое обоснование эффективности предлагаемой термодесорбционной очистки почв.

Научная новизна работы:

1. Выявлены закономерности формирования техногенных геохимических аномалий по содержанию нефтепродуктов в районах воздействия производственных объектов минерально-сырьевого комплекса в зависимости от уровня их природной и технической защищенности.

2. Установлены закономерности преобразования почв при различных режимах температурной обработки и содержаниях нефтепродуктов.

3. Разработаны технологические режимы низкотемпературной десорбционной очистки почв от нефтепродуктов с сохранением максимально возможного количества гумуса в зависимости от степени загрязнения и вида нефтепродукта, поступившего в почву.

Теоретическая и практическая значимость работы:

1. Рассмотрены существующие методы очистки почв от нефтепродуктов и представлено обоснование термической десорбции.

2. Доказано, что на территории различных производственных объектов происходит пролонгированное загрязнение почв нефтепродуктами в результате локальных разливов и утечек.

3. Определены технологические режимы низкотемпературной десорбционной очистки загрязненных нефтепродуктами почв для производственных объектов минерально-сырьевого комплекса с гарантированной степенью очистки и сохранением максимально возможного количества гумуса.

4. Результаты диссертационной работы внедрены в учебный процесс в ходе практических и лабораторных занятий при подготовке обучающихся направлений 05.04.06 «Экология и природопользование» и 21.05.04 «Горное дело».

5. Результаты и рекомендации диссертационной работы приняты к использованию при проведении мероприятий по очистке

почв и при проведении работ по рекультивации в производственной деятельности Морского топливного терминала «Турухтанные острова» компании ООО «КОНТУР СПб».

Методология и методы исследования. Проведение исследований осуществлялось с использованием комплексных методов и подходов, заключающихся в анализе разработок отечественных и зарубежных авторов, системном анализе источников и факторов техногенного воздействия на почвы, лабораторных исследованиях по определению в почвах содержания нефтепродуктов и гумуса, имитационном загрязнении почв различными видами нефтепродуктов, экспериментальных исследованиях низкотемпературной десорбции нефтепродуктов из загрязненных почв и обработке полученных результатов.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Локальные разливы и технологические утечки нефтепродуктов на производственных объектах минерально-сырьевого комплекса приводят к формированию техногенных геохимических аномалий по содержанию нефтепродуктов в наземных ландшафтах с коэффициентом контрастности относительно фона ($K_{сф}$) до 95, приводящих к угнетению растительности вплоть до их полной гибели.

2. Оценку степени загрязнения почв нефтепродуктами необходимо проводить по результатам комплексного исследования почв на основе прямых и косвенных признаков загрязнения, используя в качестве базовой градации следующие диапазоны, мг/кг: менее 1000 - допустимое содержание, от 1000 до 5000 - повышенное, более 5000 - высокое.

3. Очистку почв от нефтепродуктов, представленных бензинами, дизельным топливом, минеральными, полусинтетическими и синтетическими маслами, следует проводить в зависимости от уровня загрязнения и вида нефтепродукта в температурном диапазоне от 150 до 250°C, что позволит сохранить от 50 до 90 % гумуса от исходного содержания в загрязненной почве.

Степень достоверности результатов исследования обусловлена проведением комплексного мониторинга почв в зоне воздействия различных производственных объектов, значительным объемом лабораторных и экспериментальных исследований образ-

цов почв с различными уровнями загрязнения нефтепродуктами, как отобранных с территорий производственных объектов, так и искусственно загрязненных. Результаты экспериментальных исследований показывают воспроизводимость и удовлетворительную сходимость с теоретическими исследованиями.

Апробация результатов. Международная конференция «Инновационные решения - поддержка уровня и ускорение эффективности деятельности в нефтегазовой отрасли» (г. Санкт-Петербург, 1 октября 2019); Круглый стол «Поиск и отбор перспективных и экономически эффективных технологий, технических решений ликвидации накопленного экологического ущерба от пролива нефтепродуктов» (г. Санкт-Петербург, 4 декабря 2019); Международная научно-практическая конференция молодых ученых и специалистов «Технологии будущего нефтегазодобывающих регионов» (РАН) в рамках III Международного молодежного научно-практического форума «Нефтяная столица» (г. Нижневартовск, 18-19 февраля 2020); XXI Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» имени выдающихся химиков Л.П. Кулева и Н.М. Кижнера, посвященной 110-летию со дня рождения профессора А.Г. Стромберга (г. Томск, 21-24 сентября 2020); Online-Conference «Sustainable Utilization of Water, Air, Soil, and Farm Resources» (г. Санкт-Петербург, 14 апреля 2021); Круглый стол «Технологии ремедиации почвенных и водных ресурсов» в рамках Российско-Германского сырьевого форума (г. Санкт-Петербург, 30 апреля 2021).

Личный вклад автора заключается в анализе зарубежной и отечественной научной литературы по теме исследования; проведении экологического мониторинга почв в зоне воздействия различных производственных объектов; проведении исследований по установлению степени загрязнения почв нефтепродуктами и зависимости степени техногенной трансформации почв от содержания нефтепродуктов; проведении экспериментальных исследований по низкотемпературному воздействию на почвы, отобранные с территорий различных производственных объектов и искусственно загрязненные; проведении лабораторных исследований по определению остаточного содержания гумуса в обработанных почвах;

разработке технологических режимов низкотемпературной десорбционной очистки почв от нефтепродуктов с максимально возможным сохранением гумуса.

Публикации по работе. Результаты диссертационной работы в достаточной степени освещены в 14 печатных работах, в том числе в 2 статьях - в изданиях из перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук (далее - Перечень ВАК), в 5 статьях - в изданиях, входящих в международные базы данных и системы цитирования Scopus и WoS. Получен 1 патент.

Структура работы. Диссертация состоит из оглавления, введения, 4 глав с выводами по каждой из них, списка литературы, включающего 212 наименований. Диссертация изложена на 179 страницах машинописного текста, содержит 33 рисунка, 29 таблиц, 8 приложений.

Благодарности. Автор выражает глубокую благодарность и искреннюю признательность научному руководителю, д.т.н., профессору М.А. Пашкевич за научное руководство работой. За помощь в проведении исследований и ценные научные консультации к.т.н. директору НЦ «Экосистема» В.А. Матвеевой, сотрудникам Лаборатории моделирования экологической обстановки к.т.н. М.А. Чукаевой, к.т.н. И.П. Сверчкову и всему коллективу кафедры геоэкологии Горного университета.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы работы, сформулированы цель, задачи работы и научная новизна, раскрыты теоретическая и практическая значимости исследования и изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен анализ источников поступления нефтепродуктов в геологическую среду на протяжении всего жизненного цикла углеводородного сырья. Выполнен обзор и анализ российских и зарубежных литературных источников, посвященных существующим термическим методам очистки почв от нефтепродуктов. Исходя из результатов проведенного анализа, в конце первой главы были сформулированы цель и задачи научного исследования,

обоснован выбор направления исследования термодесорбционных процессов для очистки почв от нефтепродуктов.

Во второй главе представлены результаты полевых и лабораторных исследований загрязненных нефтепродуктами почв различных производственных объектов минерально-сырьевого комплекса, доказывающих формирование техногенных геохимических аномалий в наземных ландшафтах. Также во второй главе аннотированы причины расхождения результатов лабораторных исследований по определению содержания нефтепродуктов флуориметрическим методом и методом инфракрасной спектроскопии.

В третьей главе представлены результаты исследования при определении содержания нефтепродуктов флуориметрическим методом и методом инфракрасной спектроскопии, сделаны рекомендации по их использованию в лабораторных условиях. Рассмотрена проблема нормирования содержания нефтепродуктов в почвах и разработана градация степени загрязнения почв по результатам комплексного исследования прямых и косвенных признаков техногенной трансформации почвенного покрова.

Четвертая глава посвящена разработке технологических режимов низкотемпературной десорбционной очистки почв от нефтепродуктов с максимально возможным сохранением гумуса в зависимости от вида нефтепродукта, поступившего в почву, и уровня загрязнения. Представлены результаты экспериментальных исследований по низкотемпературному воздействию на загрязненные почвы различных производственных объектов и на искусственно загрязненные почвы, нефтепродукты в которых представлены бензинами, дизельным топливом, минеральным, полусинтетическим и синтетическим маслами. На основе полученных результатов определены граничные условия применения низкотемпературной десорбционной очистки почв с гарантированной степенью очистки и сохранением части гумуса.

Основные результаты отражены в следующих защищаемых положениях:

1. Локальные разливы и технологические утечки нефтепродуктов на производственных объектах минерально-сырьевого комплекса приводят к формированию техноген-

ных геохимических аномалий по содержанию нефтепродуктов в наземных ландшафтах с коэффициентом контрастности относительно фона ($K_{сф}$) до 95, приводящих к угнетению растительности вплоть до их полной гибели.

Согласно официальной информации Министерства энергетики Российской Федерации, за последние десять лет объем внутренней торговли нефтепродуктами на крупнейших биржах России увеличился в полтора раза и составляет более 20 млн тонн в год. Увеличение производства нефтепродуктов связано с тем, что жидкое топливо, получаемое из углеводородного сырья, является удобным и простым в эксплуатации, характеризуется большим количеством энергии на единицу объема. Предприятия минерально-сырьевого комплекса потребляют нефтепродукты в процессе своей хозяйственной деятельности, что приводит к возникновению локальных разливов и утечек. Результатом техногенного преобразования при поступлении нефтепродуктов в почву является изменение их естественного состояния как источника питательных веществ для растений, что было изучено при проведении инженерно-экологической съемки территорий различных производственных объектов.

Инженерно-экологическая съемка загрязненных территорий включала в себя оценку по визуальным и органолептическим признакам, определение мест пробных площадок для последующего отбора проб. На пробных площадках с идентифицированными свежими разливами также проводились исследования по установлению площади пятна. Содержание нефтепродуктов определялось в лабораторных условиях при помощи флуориметрического метода и метода инфракрасной спектроскопии.

В ходе работы были изучены две группы производственных объектов минерально-сырьевого комплекса, как основных источников поступления нефтепродуктов в почвы: резервуарные парки - 5 объектов (возникновение локальных разливов и утечек обуславливается наличием сливо-наливных эстакад) и станции обслуживания карьерной техники - 6 объектов (возникновение локальных разливов и утечек обуславливается технологическими операциями по обслуживанию техники). На каждом объекте закладывалось от 5 до 10 пробных площадок с получением от 10 до 20 объединенных проб почв (с глубины 0-20 см). Объединенные пробы получены путем

объединения точечных проб, отобранных на пробной площадке (от 5 до 8 в зависимости от размера пробной площадки).

Из каждой группы производственных объектов была выделена наиболее представительная территория по результатам полевых и лабораторных исследований (по степени угнетения растительности и содержанию нефтепродуктов). Схемы расположения пробных площадок представлены соответственно на рисунках 1 и 2, характеристики пробных площадок - в таблицах 1 и 2.

При оценке загрязнения почв нефтепродуктами использовались результаты анализа, полученные методом инфракрасной спектроскопии ввиду низкой зависимости результатов измерений от вида нефтепродукта по сравнению с флуориметрическим методом.

В таблице 3 представлены результаты определения содержания нефтепродуктов и коэффициенты контрастности относительно фона в почвах, отобранных с представительных территорий резервуарного парка и станции обслуживания карьерной техники, соответственно.

В ходе исследований установлено, что коэффициент контрастности относительно фона для почв резервуарных парков варьируется от 1,8 до 95,0; для почв станций обслуживания карьерной техники - от 1,3 до 75,0. Полученные результаты свидетельствуют о формировании техногенных геохимических аномалий.

На сегодняшний день нет единых, четко регламентированных и обоснованных уровней загрязнения. Существующие нормативные документы носят рекомендательный характер, при этом отсутствуют данные, на основе которых выделены уровни загрязнения земель нефтепродуктами.

2. Оценку степени загрязнения почв нефтепродуктами необходимо проводить по результатам комплексного исследования почв на основе прямых и косвенных признаков загрязнения, используя в качестве базовой градации следующие диапазоны, мг/кг: менее 1000 - допустимое содержание, от 1000 до 5000 - повышенное, более 5000 - высокое.

Многочисленные исследования загрязненных углеводородами почв по признакам фитотоксичности и подавления их биологической активности практически не находят точек соприкоснове-

ния, т.к. авторами учитываются различные факторы, в результате чего получается широкий разброс в допустимых значениях.

Установлено, что на исследуемых территориях производственных объектов, расположенных в различных почвенно-климатических зонах Российской Федерации (таежно-лесная и лесостепная, занимающие более 50% нашей страны) наблюдается:

- отсутствие угнетения растительности (исключая фоновые участки) при содержании нефтепродуктов 100-1000 мг/кг (почвы без запаха нефтепродуктов);

- частичное угнетение растительности: 1200-4800 мг/кг (почвы имеют слабовыраженный запах нефтепродуктов);

- полное или практически полное отсутствие растительности при содержании нефтепродуктов 5200-18000 мг/кг (почвы имеют ярковыраженный запах нефтепродуктов).

Участки без признаков угнетения растительности свидетельствуют об отсутствии проявления фитотоксичности и нарушений абиогенных и биогенных факторов, определяющих самоочищающую способность почв. На основе действующих рекомендаций Минприроды России, исследований различных ученых по вопросу фитотоксичности и проведенной самостоятельно оценке территорий различных производственных объектов установлено, что при содержании нефтепродуктов менее 1000 мг/кг не происходит существенных изменений в почвенном микробиоценозе, не нарушаются основные функции почв.

Частичное угнетение растительности сигнализирует о том, что в почве содержится такое количество нефтепродуктов, с которым она не может справиться самостоятельно. Проведенные исследования почв различных производственных объектов указывают на начало проявления угнетения растительности в различной степени при содержании нефтепродуктов свыше ~1200 мг/кг. В данном случае возможно искусственное повышение способности почв к самоочищению посредством рыхления с одновременным внесением различных удобрений, биопрепаратов или торфа (агрохимический метод рекультивации, проводимый *in situ*). Помимо агрохимического метода рекультивации, при выявлении признаков деградации загрязненных нефтепродуктами почв на данном этапе также могут

применяться методы санирования с выемкой и последующей обработкой почв (методы *ex situ*: физические, химические, физико-химические).

Обнаружение участков, практически или полностью лишенных растительности, свидетельствует о критическом содержании нефтепродуктов в почвах, нарушении основных функций почвы и высоком уровне фитотоксичности. По результатам исследования почв различных производственных объектов полная деградация наступает при превышении содержания нефтепродуктов ~5200 мг/кг. В данном случае целесообразно применение только методов *ex situ* для обеспечения гарантированного снижения содержания нефтепродуктов в почве.

Обобщая результаты проведенной инженерно-экологической съемки территорий различных производственных объектов и результаты лабораторных исследований по определению содержания нефтепродуктов в почвах, получена комплексная характеристика участков почв, представленных в таблицах 4 и 5.

С учетом существующих и проведенных авторских полевых и лабораторных исследований почв различных производственных объектов, оценку степени загрязнения почв нефтепродуктами необходимо проводить комплексно, используя градацию степени загрязнения по прямым и косвенным признакам (таблица 6). Данная градация степени загрязнения почв нефтепродуктами является базовой. Значение допустимого содержания и граничные условия уровней могут быть изменены для некоторых почвенно-климатических зон с учетом способности почв к самоочищению.

3. Очистку почв от нефтепродуктов, представленных бензинами, дизельным топливом, минеральными, полусинтетическими и синтетическими маслами, следует проводить в зависимости от уровня загрязнения и вида нефтепродукта в температурном диапазоне от 150 до 250 °С, что позволит сохранить от 50 до 90 % гумуса от исходного содержания в загрязненной почве.

Проведение оперативных мероприятий, направленных на снижение концентрации нефтепродуктов в почвах до допустимого содержания при обнаружении локальных разливов и утечек, позво-

ляет предотвратить последствия накопления и неконтролируемые процессы миграции загрязнителей.

Термические методы очистки почв имеют ряд преимуществ, заключающихся в быстром (от нескольких минут) и эффективном (более 99 %) удалении большинства видов нефтепродуктов. Основным недостатком при термической обработке почв в виде необратимых нарушений их структуры и свойств нивелируется при подборе оптимальных технологических режимов.

Моделирование температурных условий для низкотемпературной обработки осуществлялось при помощи термогравиметрического анализатора. Подбор температуры обработки проводился на загрязненных почвах, отобранных с территорий резервуарных парков, имеющих более высокие значения содержания нефтепродуктов, распространялся далее на почвах, отобранных с территорий станций обслуживания карьерной техники, загрязненных бензином, дизельным топливом и маслами.

После серии экспериментов было установлено, что при температуре обработки 250 °С происходит снижение концентрации нефтепродуктов до допустимого содержания во всех образцах загрязненных почв, при этом признаков спекания визуально не обнаружено. Остаточное содержание нефтепродуктов в обработанных почвах проводилось методом инфракрасной спектроскопии.

После термической обработки почвы были проанализированы на остаточное содержание гумуса. Исходное содержание гумуса в почвах варьировалось от 1,20 до 6,15 %, остаточное - от 0,65 до 3,10. Процент потери гумуса от исходного содержания по всем образцам термически обработанных при 250 °С почв составляет ~50 %.

С целью разработки технологических режимов термодесорбционной очистки почв от нефтепродуктов на объектах минерально-сырьевого комплекса проведено исследование по установлению максимальной концентрации нефтепродуктов, которая может быть снижена до допустимого содержания при использовании низкотемпературной обработки с сохранением максимально возможного количества гумуса в почве.

Для имитации загрязнений использовалась чистая почва с фоновым содержанием нефтепродуктов менее 25 мг/кг и содержанием гумуса 8,89 % (согласно результатам лабораторных исследований) и различные нефтепродукты: бензин (АИ-95), дизельное топливо (Евро-5), минеральное, полусинтетическое и синтетическое масла (R-2, GL-4 75W-90 и 5W-40, соответственно).

Были получены загрязненные каждым из исследуемых нефтепродуктов по отдельности почвы в диапазоне концентраций от 2000 до 200000 мг/кг гравиметрическим методом. Для каждого ряда загрязненных почв была проведена серия экспериментов, заключающаяся в термической обработке с максимальным нагревом до 150, 200 и 250 °С в каждом отдельном случае с последующим определением остаточного содержания нефтепродуктов. Установление процента потери гумуса при различных технологических режимах термической обработки проводилось по результатам определения содержания гумуса в исходных (незагрязненных) почвах и в почвах после термической обработки.

Исходя из полученных результатов серии экспериментов по термической обработке (таблица 7), разработаны технологические режимы для очистки почв при помощи низкотемпературной десорбции от нефтепродуктов по двум основным сценариям с гарантированным результатом снижения содержания загрязнителя до допустимого (1000 мг/кг):

1. В случае, когда определен вид нефтепродукта, являющийся единственным углеводородным загрязнителем на территории с выявленным превышением допустимого содержания;

2. В случае, когда выявлено несколько потенциальных видов нефтепродуктов (смесь нефтепродуктов) или идентификация вида нефтепродукта невозможна по тем или иным причинам на территории с выявленным превышением допустимого содержания.

При осуществлении санирования территорий по первому сценарию рекомендовано:

1. Термодесорбционная очистка при 150 °С в случае загрязнения почв бензином до 40000 мг/кг (время обработки ~6 часов), дизельным топливом до 3000 мг/кг (время обработки ~6 часов);

2. Термодесорбционная очистка при 200 °С в случае загрязнения почв бензином свыше 40000 мг/кг (время обработки ~6 часов), дизельным топливом в диапазоне концентраций от 3000 до 6000 мг/кг (время обработки ~6 часов), маслами до 2000 мг/кг (время обработки 8-10 часов).

3. Термодесорбционная очистка при 250 °С в случае загрязнения почв дизельным топливом в диапазоне концентраций от 6000 до 10000 мг/кг (время обработки ~6 часов), маслами в диапазоне концентраций от 2000 до 4000 мг/кг (время обработки 8-10 часов).

При осуществлении санирования территорий по второму сценарию рекомендовано:

1. В случае выявления нескольких потенциальных видов нефтепродуктов осуществлять очистку, ориентируясь на установленные зависимости требуемой температуры обработки от концентрации нефтепродукта, имеющего более низкие показатели степени очистки (в виду невозможности точного определения массовых долей каждого из нефтепродуктов, поступивших в почву).

2. В случае невозможности идентификации вида и/или видов нефтепродуктов по тем или иным причинам осуществлять очистку почв при температуре 250 °С с содержанием нефтепродуктов ≤ 4000 мг/кг для обеспечения гарантированного результата.

Разработанные технологические режимы могут быть использованы на различных производственных объектах с целью поддержания допустимого содержания нефтепродуктов в почве и/или при проведении рекультивации. В случае проведения рекультивации сокращается количество гумуса, которое необходимо внести для восстановления плодородия за счет сохранения части от исходного содержания гумуса в почвах, обработанных термически (90, 80 и 50 % при температурах обработки 150, 200 и 250 °С, соответственно).

Техническое обеспечение при практическом применении заключается в использовании существующих установок или конструировании мобильных установок на усмотрение природопользователя. В установке должен обеспечиваться только косвенный нагрев почв (с целью исключения проявления процессов спекания почвенных частиц) и перемешивание (для равномерного прогрева). При этом, затраты на очистку 1 м³ загрязненной нефтепродуктами почвы

сокращаются в среднем на 30 % по сравнению с традиционным методом, включающим выемку почв, передачу на утилизацию и засыпку строительным или плодородным грунтом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой предлагается новое решение актуальной научной задачи - очистке *ex situ* загрязненных нефтепродуктами территорий на предприятиях минерально-сырьевого комплекса с возвратом почв в экосистему с максимально сохраненным составом для обеспечения благоприятных условий произрастания растительных сообществ.

По результатам выполнения диссертационной работы сделаны следующие выводы и рекомендации:

1. Установлено, что на производственных объектах минерально-сырьевого комплекса происходит формирование техногенных геохимических аномалий по содержанию нефтепродуктов в наземных ландшафтах, приводящих к угнетению растительности вплоть до их полной гибели.

2. На основе результатов комплексного исследования почв по прямым и косвенным признакам загрязнения разработана градация степени загрязнения почв нефтепродуктами.

3. Установлено, что низкотемпературная десорбция при 250 °С позволяет снизить содержание нефтепродуктов в почвах различных производственных объектов минерально-сырьевого комплекса до допустимого содержания с сохранением ~ 50 % гумуса от исходного содержания в загрязненных почвах.

4. Экспериментальными исследованиями установлено, что требуемая температура обработки почв (в диапазоне от 150 до 250 °С) при снижении концентрации нефтепродуктов до допустимого содержания зависит от вида нефтепродукта, поступившего в почву, и уровня загрязнения.

5. При определении остаточного содержания гумуса в обработанных почвах при температурах 150, 200 и 250 °С установлено, что сохраняется соответственно приблизительно 90, 80 и 50 % от исходного содержания гумуса в загрязненных почвах.

6. Термодесорбционная очистка почв от нефтепродуктов может быть реализована на предприятиях путем использования установок с регулировкой температуры внутри камеры, косвенным нагревом и перемешиванием, при этом затраты на очистку 1 м³ загрязненной нефтепродуктами почвы сокращаются в среднем на 30 % по сравнению с традиционным методом, включающим выемку почв, передачу на утилизацию и засыпку строительным или плодородным грунтом.

Дальнейшее развитие темы диссертации предполагает проведение исследований, направленных на разработку комплексных, экологически эффективных и экономически выгодных методов санирования территорий, загрязненных нефтепродуктами, путем комбинирования низкотемпературных десорбционных технологий с биологическими. Так, предполагается усиление потенциала резидуального количества гуминовых кислот после термической обработки с внесением микроорганизмов, в т.ч. термофильных, для интенсификации процессов окисления и повышения продуктивности почв.

Другое направление исследований предполагает проведение нормирования содержания нефтепродуктов в почве, в связи с отсутствием их предельно-допустимых концентраций.

Изучение изменений почв различного генезиса по качественным и количественным характеристикам и установление пределов толерантности по основным их свойствам и функциям, при поступлении различных видов нефтепродуктов, потенциально позволит перейти от ориентировочных допустимых уровней нефтезагрязнений к референтному значению предельно-допустимой концентрации по каждому конкретному нефтепродукту.

СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в изданиях из Перечня ВАК:

1. Быкова, М.В. Снижение экологической опасности загрязненных нефтепродуктами почв на производственных объектах / М.В. Быкова, М.А. Пашкевич // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). - 2019. - № 4 (специальный выпуск № 7). - С. 392-403.

2. Быкова М.В. Проблема нормирования при оценке уровня загрязнения почв нефтепродуктами / М.В. Быкова // Вестник Евразийской науки. - 2019 - Т. 11. - № 6. - URL: <https://esj.today/PDF/83NZVN619.pdf>.

Публикации в изданиях, входящих в международные базы данных и системы цитирования Scopus и WoS:

3. Bykova, M.V. Assessment and abatement of the soil oil contamination level in industrial areas / Bykova M.V., Pashkevich M.A., Matveeva V.A., Sverchkov I.P. // Topical Issues of Rational Use of Natural Resources - Proceedings Of The International Forum-Contest of Young Researchers, 2018. - 2019. - PP. 347-359 (Scopus).

4. Bykova, M.V. Engineering and ecological survey of oil-contaminated soils in industrial areas and efficient way to reduce the negative impact / Bykova M.V., Pashkevich M.A. // Scientific and Practical Studies of Raw Material Issues-Proceedings of the Russian-German Raw Materials Dialogue: A Collection of Young Scientists Papers and Discussion, 2019. - 2020. - PP. 135-142 (Scopus).

5. Быкова, М.В. Оценка нефтезагрязненности почв производственных объектов различных почвенно-климатических зон Российской Федерации / Быкова М.В., Пашкевич М.А. // Известия ТулГУ. Науки о Земле. - Вып. 1. - 2020. - С. 46-59 (WoS).

6. Bykova, M.V. Thermal desorption treatment of petroleum hydrocarbon contaminated soils of tundra, taiga, and forest steppe landscapes / Bykova M.V., Alekseenko A.V., Pashkevich M.A., Drebenstedt C. // Environmental Geochemistry and Health. - 2021. - № 43(6). - PP. 2331-2346 (Scopus).

7. Пашкевич, М.А. Методология термодесорбционной очистки локальных загрязнений почв от нефтепродуктов на объектах минерально-сырьевого комплекса / Пашкевич М.А., Быкова М.В. // Записки Горного института. - 2022. - Т. 253. - С. 49-60 (Scopus).

Патент:

8. Патент № 2749625 Российская Федерация, МПК G01N 33/22 (2006.01). Огневой стенд для испытания различных видов топлива: № 2020118429: заявл. 25.05.2020: опубл. 16.06.2021 / Смирнов Ю.Д., Сверчков И.П., Пашкевич М.А., Чукаева М.А., Быкова М.В.; заявитель СПГУ. - 12 с.: ил.

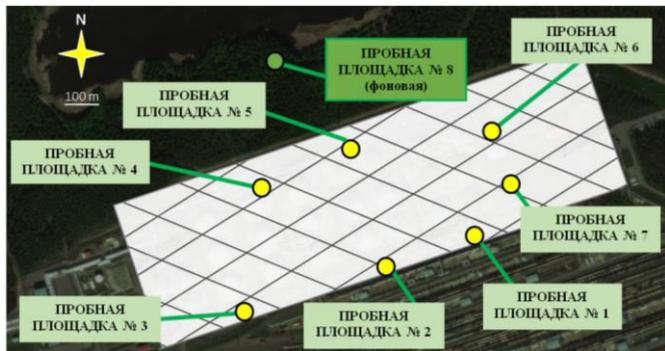


Рисунок 1 - Схема расположения пробных площадок (наиболее представительная территория группы исследуемых резервуарных парков)

Таблица 1 - Характеристика пробных площадок резервуарного парка

№ пробной площадки	Визуальная и субъективная вероятностная оценка	Органолептическая оценка (запах)
1	Участок непосредственно вблизи сливо-наливной эстакады. Наблюдается угнетение растительности	Слабовыраженный запах нефтепродуктов
2	Участки непосредственно вблизи сливо-наливной эстакады.	Ярковыраженный запах нефтепродуктов
3	Полностью лишены растительности.	
4	Участки расположены под магистральными продуктопроводами.	Без запаха нефтепродуктов
5	Угнетение растительности отсутствует.	
6	Насыпь вблизи автомобильной дороги (представляет собой технический грунт - растительность отсутствует).	
7	Рекреационная зона на территории производственного объекта (сад). Угнетение растительности отсутствует.	
8	Фоновый участок почв. Угнетение растительности отсутствует.	



Рисунок 2- Схема расположения пробных площадок (наиболее представительная территория группы исследуемых станций обслуживания карьерной техники)

Таблица 2 - Характеристика пробных площадок станции обслуживания карьерной техники

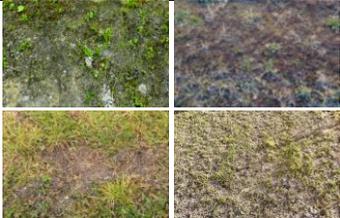
№ пробной площадки	Визуальная и субъективная вероятностная оценка	Органолептическая оценка (запах)
1	Участки расположены на границе лесопосадки и производственной площадки.	Без запаха нефтепродуктов
2	Угнетение растительности отсутствует.	
3	Участок расположен на границе лесной зоны и производственной площадки. Наблюдается угнетение растительности.	Слабовыраженный запах нефтепродуктов
4	Участок расположен на границе лесной зоны и производственной площадки. Практически полностью лишен растительности.	Ярковыраженный запах нефтепродуктов
5	Участок расположен на границе лесной зоны и производственной площадки. Наблюдается угнетение растительности.	Слабовыраженный запах нефтепродуктов
6	Фоновый участок почв. Угнетение растительности отсутствует.	Без запаха нефтепродуктов

Таблица 3 - Содержание нефтепродуктов и коэффициенты контрастности относительно фона в почвах представительных территорий двух групп исследуемых производственных объектов МСК (по результатам метода инфракрасной спектроскопии)

№ пробной площадки	Среднее содержание нефтепродуктов в слое 0-20 см, мг/кг*	Коэффициент контрастности относительно фона ($K_{сф}$)
Почвы резервуарного парка		
1	4750	25
2	5750	30
3	18000	95
4	570	3
5	800	4
6	менее 25	менее 0,1
7	менее 25	менее 0,1
8 (фоновая)	190	1
Почвы станции обслуживания карьерной техники		
1	300	3
2	800	7
3	1500	14
4	7650	70
5	1600	14
6 (фоновая)	110	1

* методика обеспечивает выполнение измерений содержания НП в почвах с погрешностью, не превышающей 30 %

Таблица 4 - Комплексная характеристика пробных площадок на территориях резервуарных парков

Характерный вид растительности	Степень угнетения растительности	Органолептическая оценка (запах)	Содержание НП, мг/кг*
	Угнетение растительности отсутствует	Без запаха нефтепродуктов	120-800
	Наблюдается угнетение растительности	Слабовыраженный запах нефтепродуктов	1200-4600
	Участок полностью лишен растительности	Ярковывраженный запах нефтепродуктов	5500-18000

* методика обеспечивает выполнение измерений содержания НП в почвах с погрешностью, не превышающей 30 %

Таблица 5 - Комплексная характеристика пробных площадок на территориях станций обслуживания карьерной техники

Характерный вид растительности	Степень угнетения растительности	Органолептическая оценка (запах)	Содержание НП, мг/кг*
	Угнетение растительности отсутствует	Без запаха нефтепродуктов	220-1000
	Наблюдается угнетение растительности	Слабовыраженный запах нефтепродуктов	1500-4800
	Участок полностью лишен растительности	Ярковывраженный запах нефтепродуктов	5200-9000

* методика обеспечивает выполнение измерений содержания НП в почвах с погрешностью, не превышающей 30 %

Таблица 6 - Градация степени загрязнения почв нефтепродуктами по прямым и косвенным признакам

Уровень загрязнения	Содержание НП, мг/кг	Визуальная характеристика растительности	Органолептическая характеристика (запах)
Допустимое содержание	≤ 1000	Признаки угнетения растительности отсутствуют	Запах нефтепродуктов отсутствует
Повышенное содержание	1000-5000	Наблюдается угнетение растительности различной степени	Слабовыраженный запах нефтепродуктов
Высокое содержание	≥ 5000	Полное или практически полное отсутствие растительности	Ярковывраженный запах нефтепродуктов

Таблица 7 - Остаточное содержание различных нефтепродуктов по результатам лабораторного анализа методом инфракрасной спектроскопии после термической обработки при 150, 200 и 250 °С (с указанием процента потери гумуса от исходного количества)

Начальная концентрация НП, мг/кг*	2000	3000	5000	10000	40000	70000	100000	150000	200000
Обработка при 150 °С (остаточное содержание гумуса: ~ 90 % от исходного количества)									
Остаточная концентрация бензина, мг/кг*	40	80	120	250	1000	1800	2500	4200	5500
Остаточная концентрация дизельного топлива, мг/кг*	600	820	1500	3100	14200	25000	36100	51000	76000
Остаточная концентрация группы масел, мг/кг*	1900	2700	4700	9300	36500	66500	94000	97000	186000
Обработка при 200 °С (остаточное содержание гумуса: ~ 80 % от исходного количества)									
Остаточная концентрация бензина, мг/кг*	≤ 25	≤ 25	≤ 25	30	300	450	520	600	800
Остаточная концентрация дизельного топлива, мг/кг*	330	600	900	2000	8000	15000	22000	34000	48000
Остаточная концентрация группы масел, мг/кг*	950	1500	2400	5000	18000	34000	51000	81000	109000
Обработка при 250 °С (остаточное содержание гумуса: ~ 50 % от исходного количества)									
Остаточная концентрация дизельного топлива, мг/кг*	200	400	500	900	4000	7000	10000	16000	22000
Остаточная концентрация группы масел, мг/кг*	600	800	1300	2800	12000	25000	38000	56000	75000

* методика обеспечивает выполнение измерений содержания НП в почвах с погрешностью, не превышающей 30 %