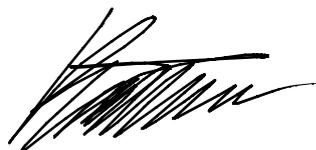


Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Санкт-Петербургский горный университет»

*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)

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
доктор технических наук, профессор  
Пашкевич М.А.

Санкт-Петербург – 2022

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ.....</b>	<b>5</b>
<b>ГЛАВА 1 СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВ УГЛЕВОДОРОДАМИ.....</b>	<b>12</b>
1.1 Загрязнение почв в районах эксплуатации месторождений углеводородного сырья.....	16
1.2 Загрязнение почв в районах транспортировки углеводородов .....	21
1.3 Загрязнение почв в районах промышленных предприятий.....	24
1.3.1 Загрязнение почв в районах горнодобывающих и горноперерабатывающих предприятий.....	27
1.4 Статистика аварийности на производственных объектах с разливами нефти и нефтепродуктов .....	28
1.5 Методы очистки почв от нефтепродуктов.....	31
1.6 Термические методы очистки почв от углеводородов.....	35
1.6.1 Термодесорбционные методы.....	35
1.6.2. Методы с применением процесса тления .....	40
1.6.3 Высокотемпературное сжигание .....	42
1.6.4 Пиролитические методы.....	43
1.6.5. Витрификация.....	46
1.6.6 Метод радиочастотного нагрева.....	47
1.6.7 Методы продувки горячим воздухом и паром.....	48
1.7 Выводы к первой главе .....	54
<b>ГЛАВА 2 МОНИТОРИНГ ПОЧВ В ЗОНЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ОБЪЕКТОВ.....</b>	<b>55</b>
2.1 Инженерно-экологическая съемка территорий производственных объектов и отбор проб почв .....	55
2.2 Лабораторные исследования проб почв.....	61
2.2.1 Определение валового содержания нефтепродуктов в почвах флуориметрическим методом .....	62

2.2.2	Определение валового содержания нефтепродуктов в почвах методом инфракрасной спектрометрии.....	66
2.2.3	Определение содержания гумуса в почвах.....	70
2.3	Выводы ко второй главе .....	73
<b>ГЛАВА 3 ОЦЕНКА СТЕПЕНИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВ НЕФТЕПРОДУКТАМИ.....</b>		<b>75</b>
3.1	Исследование методов определения содержания нефтепродуктов в почве .....	75
3.1.1	Изучение интенсивности флуоресценции различных градуировочных растворов.....	76
3.1.2	Изучение площади пиков поглощения (абсорбции) различных градуировочных растворов .....	80
3.1.3	Рекомендации по использованию различных методов определения содержания нефтепродуктов в почвах.....	82
3.2	Проблема нормирования содержания нефтепродуктов в почвах при оценке загрязнения .....	86
3.3	Установление уровней загрязнения почв нефтепродуктами при оценке территорий производственных объектов минерально-сырьевого комплекса .....	95
3.3.1	Разработка градации степени загрязнения почв нефтепродуктами.....	96
3.4	Выводы к третьей главе.....	100
<b>ГЛАВА 4 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ДЕСОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ПОЧВ ОТ НЕФТЕПРОДУКТОВ.....</b>		<b>102</b>
4.1	Подбор оптимального температурного режима для очистки почв от нефтепродуктов с территорий различных производственных объектов минерально-сырьевого комплекса.....	104
4.2	Определение граничных условий низкотемпературной десорбционной очистки искусственно загрязненных различными нефтепродуктами почв.....	113
4.2.1	Имитационное загрязнение почвогрунтов нефтепродуктами.....	114
4.2.2	Исследование низкотемпературного термодесорбционного воздействия на искусственно загрязненные нефтепродуктами почвы .....	115

4.3 Техничко-экономическое обоснование внедрения термодесорбционной очистки почв от нефтепродуктов .....	122
4.4 Выводы по Главе 4 .....	126
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>	<b>128</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>	<b>130</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ А Схемы расположения и характеристики пробных площадок территорий исследуемых производственных объектов.....</b>	<b>155</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ Б Результаты определения содержания нефтепродуктов в почвах флуориметрическим методом .....</b>	<b>160</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ В Результаты определения содержания нефтепродуктов в почвах методом инфракрасной спектроскопии.....</b>	<b>163</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ Г Результаты эксперимента по термодесорбционной очистке почв от нефтепродуктов .....</b>	<b>166</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ Д Экономическая оценка эффективности при внедрении термодесорбционной очистки почв от нефтепродуктов .....</b>	<b>170</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ Е Акт внедрения результатов диссертационной работы в учебный процесс Горного университета .....</b>	<b>177</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ Ж Акт внедрения результатов диссертационной работы на производственном объекте .....</b>	<b>178</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ И Патент .....</b>	<b>179</b>

## ВВЕДЕНИЕ

**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 микробиоциноза. Углевородоокисляющие 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 предопределяет 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 эффективности 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.

В связи с этим, **целью работы** является снижение негативного воздействия загрязненных углеводородами почв на компоненты природной среды.

**Идея работы** заключается в том, что 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 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. Технико-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 «Турухтанские острова» компании ООО «КОНТУР СПб», что подтверждается актом внедрения (Приложение Ж).

**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 °С, 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 образцов 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 Web of Science. 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 над работой. За помощь в проведении исследований и ценные научные консультации директору НЦ «Экосистема», к.т.н., доценту 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.

## ГЛАВА 1 СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВ УГЛЕВОДОРОДАМИ

Развитие промышленности в современном мире сопровождается увеличением добычи и потребления углеводородного сырья на объектах минерально-сырьевого комплекса и объектах прочей отраслевой принадлежности, что связано с тем, что получаемое при переработке жидкое топливо является удобным и простым в эксплуатации, характеризуется большим количеством энергии на единицу объема. Спрос на нефть и нефтепродукты ежегодно возрастает в среднем на 7-10 % [75].

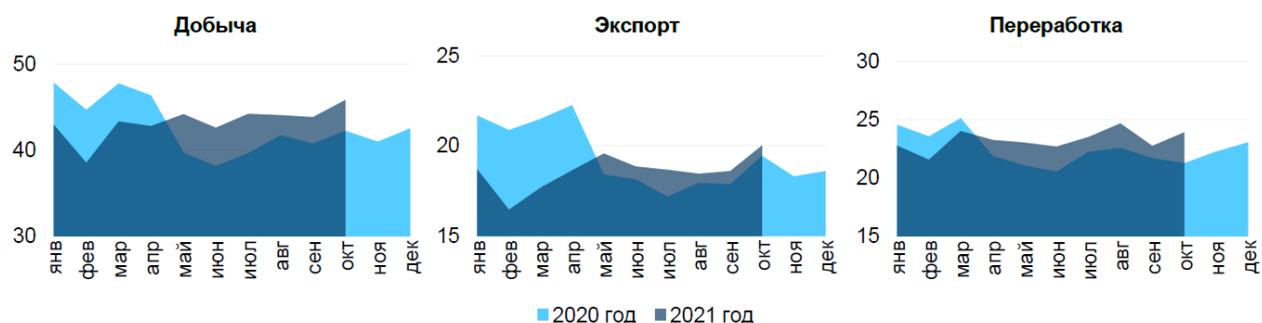
Согласно официальной информации, представленной Научно-исследовательским Финансовым институтом Министерства финансов Российской Федерации, за период с 2011 по 2019 года потребление на мировом рынке нефти возросло приблизительно с 88,5 млн баррелей в день до 101 млн баррелей в день. Несмотря на снижение потребления в 2020 году по причине ограничительных мер в связи с пандемией Covid-19 на 6,4 % по сравнению с 2019 годом (до объемов 94,2 млн баррелей в день), по прогнозам Международного энергетического агентства и Министерства финансов Российской Федерации ожидается восстановление мирового спроса на уровень 2019 года с продолжающимся ростом. Следует отметить, что современные темпы добычи привели к увеличению коммерческих запасов нефти и нефтепродуктов в странах, входящих в Организацию экономического сотрудничества и развития, за период с 2011 по 2020 года с 2600 до 3050 млн баррелей [83, 114].

Однако, несмотря на увеличение запасов, наблюдается и увеличение спроса на нефть и нефтепродукты. По оценке международной межправительственной организации нефтедобывающих стран (ОПЕК) в 2020 году мировое потребление нефти составило 90,97 млн баррелей в день, в 2021 - 96,65 млн баррелей в день. В 2022 году по прогнозам потребление составит 100,8 млн баррелей в день, при этом основными источниками мирового спроса на нефть являются бензин и дизельное топливо. В начале июля 2021 года на 18-ой встрече стран-участниц

ОПЕК, министры проголосовали за увеличение добычи нефти до конца 2021 года, а также за продление соглашения до конца 2022 года [52, 178].

Согласно официальной информации, представленной Министерством энергетики Российской Федерации, за последние десять лет объем внутренней торговли нефтепродуктами на крупнейших биржах России увеличился в полтора раза и составил более 20 млн тонн в 2020 году. При этом, основными потребляемыми видами нефтепродуктов являются бензин, дизельное топливо и различные горюче-смазочные материалы. По данным Аналитического центра при Правительстве Российской Федерации наблюдается прирост добычи, экспорта и переработки нефти после энергетического кризиса 2020 года (рисунок 1.1, сверху). В октябре 2021 года средний прирост добычи нефти составил 0,1 млн баррелей в день, что позволило увеличить объем поставок сырья на первичную переработку на 12,5 % по отношению к предыдущему году. Также, в октябре 2021 года объем производства бензина, дизельного топлива и мазута вырос на ~ 20 % (рисунок 1.1, снизу) [58, 74, 90, 108, 168].

### Нефть в России (млн т)



### Производство нефтепродуктов в России (млн т)

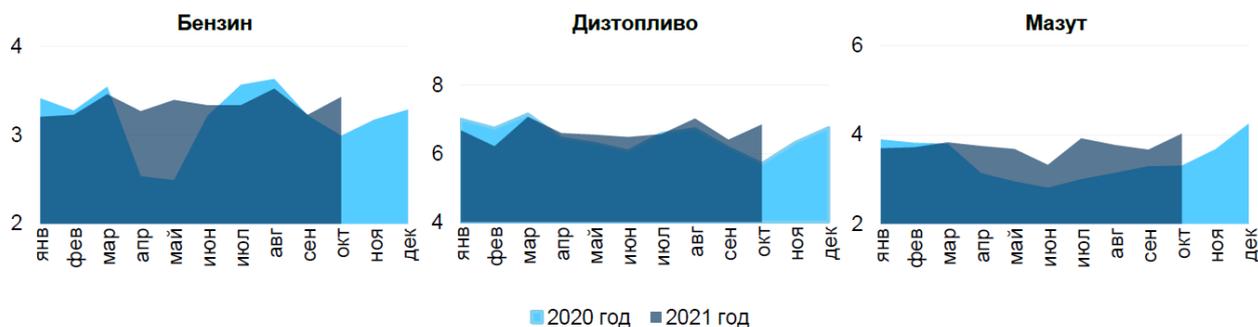


Рисунок 1.1 - Графики сравнения объемов добычи, экспорта, переработки нефти в России (сверху) и объемов производства нефтепродуктов (снизу) в 2020 и 2021 годах по месяцам

Нефть и нефтепродукты, попадая в окружающую среду, оказывают негативное воздействие на все компоненты экосистемы. По характеру образования углеводородные поллютанты разделяются следующим образом (рисунок 1.2) [130]:



Рисунок 1.2 - Классификация углеводородных поллютантов по характеру образования

Условно можно выделить следующие очаги загрязнения почв углеводородами, представленные на рисунке 1.3 [16].



Рисунок 1.3 - Классификация очагов загрязнения нефтепродуктами

Самыми загрязненными объектами оказываются почвы и поверхностные воды. Накопление углеводородных компонентов со временем может привести к необратимым последствиям для экосистемы, что связано с высокой мигрирующей

способностью некоторых нефтепродуктов и ограниченной устойчивостью почв к загрязнителям и их способности к самоочищению. Загрязнение почв происходит при добыче, транспортировке, хранении, переработке, заправки автомобилей, заправки резервуаров, использовании готового продукта переработки на АЗС, при ремонте и эксплуатации оборудования, в результате технологических утечек, аварийных разливов, протечек, испарений [91]. В числе причин загрязнения так же следует назвать разливы нефти и нефтепродуктов из-за повреждения трубопроводов, поломки резервуаров, аварии при железнодорожных и морских перевозках. Согласно некоторым оценкам, ежегодные потери нефтепродуктов, возникающих при транспортировке, переработке и их использовании, составляют по всему миру порядка 50-55 млн тонн [75].

Тяжесть последствий для почв при поступлении нефтепродуктов обуславливается многими факторами, но имеет общие механизмы. При увеличении содержания органического углерода антропогенного происхождения, источниками которого являются нефтепродукты, происходит количественная и качественная трансформация в гумусовом горизонте, повышается подвижность гумусовых компонентов за счет изменения окислительно-восстановительных свойств почв, также возрастает гидрофобность почв, что влечет за собой нарушения при поступлении воды к корням растений. Данные факторы приводят к потере почв свойств как питательного субстрата, что проявляется в виде угнетения растительности вплоть до ее полной гибели из-за подавления фотосинтетической активности и продуктивности, обостряя в том числе проблему уничтожения естественных источников поглощения углекислого газа. Способность нефтепродуктов мигрировать может привести к негативным последствиям для наземной биомассы не только в местах разливов и утечек, но и на прилегающих территориях, на которых могут быть представлены растительные сообщества различных природных зон (тундра, тайга, зона смешанных и широколиственных лесов, степь и т.д.) [33, 50, 66, 109, 152, 157, 158, 171].

Согласно результатам микробиологических исследований российских и зарубежных авторов, наличие нефтепродуктов нарушает почвенный

микробиоценоз за счет снижения количества колоний микроорганизмов, неспособных окислять углеводородные компоненты [46, 123, 138, 141, 146, 180]. При помощи биологических тестов доказано, что также происходит снижение выживаемости различных беспозвоночных организмов в почвах [139, 170].

Различные почвенно-климатические зоны имеют свои особенности, способные повлиять на степень загрязнения и способность самоочищения почв. В районах с холодным и умеренно-холодным климатом, количеством осадков, превышающих их испарение (например, тундровая, таёжная и таежно-лесная почвенно-климатические зоны) высока вероятность формирования устойчивых эмульсий нефтепродуктов с водой при разливах и утечках, которые могут накапливаться и формировать литохимические ореолы и потоки загрязнения. Тяжесть последствий загрязнений нефтепродуктами в данных природно-климатических зонах осложняется высокой влажностью почв и заболоченностью территорий, что может привести к миграции нефтепродуктов с грунтовыми водами. Содержание гумуса на данных территориях незначительно, экосистема неустойчива и практически не способна к самоочищению.

В случае сухого и засушливого климата, испарении влаги в большем количестве, чем выпадает осадков (например, степная, сухостепная, полупустынная и пустынная природно-климатические зоны) могут происходить процессы частичного испарения легких фракций нефтепродуктов с верхних слоев почв в случае загрязнения, при этом большая часть тяжелых компонентов нефтепродуктов остается, формируя при этом также литохимические потоки и ореолы загрязнения, накапливаясь и/или мигрируя под действием гравитационных сил [145].

### **1.1 Загрязнение почв в районах эксплуатации месторождений углеводородного сырья**

В районах нефтепромыслов функционируют комплексы производственных сооружений, разбросанных территориально, но связанных системами трубопроводов, энергопередач, транспортными системам, организацией работ.

Средняя плотность технических средств добычи составляет 10-20 объектов (скважины, компрессорные станции и др.) на 1 км<sup>2</sup>. Любые технические сооружения на промыслах являются потенциальными источниками техногенных потоков, различающихся по составу, концентрациям и роду веществ [130].

Эксплуатация углеводородных месторождений сопровождается неизбежными пространственно-временными техногенными изменениями почв, при этом, экологические последствия деградации почвенного покрова обычно проявляются позже, чем для поверхностных и подземных вод, атмосферы, но они более устойчивы и долговременны [1].

Нарушение почвенного покрова начинается с ликвидации растительного покрова, срезки поверхностного слоя почв, за которой следует сооружение амбаров, строительство подъездных путей и монтажных площадок.

Геохимические изменения в почвах начинаются уже на стадии бурения скважины. В процессе бурения скважин на почвы оказывают влияние буровые растворы, расход которых достигает 30 м<sup>3</sup>/сут на один объект. Добыча углеводородов сопровождается выносом из скважин высокоминерализованных пластовых флюидов, которые, попадая в почвы, загрязняют ее.

Вблизи буровых площадок происходит полная или частичная утрата плодородия почв вследствие загрязнения их буровыми отходами или нефтью. Скорость поступления углеводородов на нефтепромыслах в окружающую среду значительно превышает скорость их разложения.

Большую опасность представляет перенос углеводородов талыми и дождевыми водами, а также их способность к миграции в почвенном профиле. В зависимости от степени загрязнения углеводороды могут проникать на разную глубину, вызывая при этом изменение как верхних, так и нижних горизонтов почв. Вследствие этого происходит битуминизация почвенного профиля, приводящая к изменению водных, воздушных, агрохимических, микробиологических и целого ряда других показателей.

В нефтяном загрязнении почв выделяют несколько этапов. Вначале происходит рассеивание нефтяных компонентов в почвенно-грунтовой

пространстве, смыв и вынос нефти водными потоками и испарение легких фракций. В результате этих процессов после загрязнения в первые месяцы содержание нефти в почвах снижается наполовину, после чего самоочищение почв резко замедляется. Оставшаяся нефть подвергается структурным изменениям. Преобладающими становятся тяжелые фракции [112].

Известны исследования нефтегазоносных площадей Южно-Сухокумской группы месторождений, а также месторождения Димитровское и Махачкала-Тарки (всего 36 площадей), для которых характерны различные климатические, почвенные и инженерно-геологические условия. Для оценки состояния почвенного покрова привлекались показатели устойчивости к водной и ветровой эрозии, определяемые наличием средне и сильно смытых почв, эрозийной активностью территории, сравнительной устойчивостью почв, лесистостью, степенью нарушенности ветровой эрозией, распаханностью территории, а также плотностью населения. По результатам исследований было установлено содержание нефтяных углеводородов в почвах в диапазоне концентраций от 2160 до 4690 мг/кг [30].

Группой ученых Оренбургского государственного университета рассмотрено влияние Ольховского нефтяного месторождения на состояние почв, а именно: представлены данные о концентрациях нефтяных углеводородов, полученных по результатам анализа почвенных вытяжек из проб почв, отобранных с наветренной и подветренной сторон Ольховского месторождения. В работе представлены коэффициенты контрастности относительно фона, значения которых составили на исследуемой территории от 3,48 до 4,03 [92].

Процесс загрязнения почв зачастую усугубляется присутствием в них высокоминерализованных пластовых и сточных вод, закачиваемых для поддержания давления в продуктивные пласты и поглощающие горизонты. В радиусе 500-800 метров от буровой вышки растительность уничтожается на 70-80 %, а в радиусе 100 метров в результате более интенсивного загрязнения глинистым раствором она практически исчезает. Так, например, в Атырауской области на площади более чем в 1,3 млн га наблюдается техногенное загрязнение

в виде разливов нефти и нефтепродуктов объемом в десятки тысяч тонн, замазученность почв на некоторых участках достигает толщины более 10 метров [41].

Проблема загрязнения почв волнует ученых Пермского края, где в настоящее время нефтедобыча осуществляется практически на всей равнинной территории, происходит повсеместное преобразование природной среды, связанное как с отведением лесных, сельскохозяйственных и других земель под технологические объекты нефтепромыслов, так и с качественным изменением природной среды [13]. Отбор проб проводился не только на приближенных территориях к нефтепромыслам, а именно к установкам по подготовке и перекачке нефти (УППН), но и на территориях пашен, лугов и жилых районов.

Обследование территории УППН «Оса» выявило 2 ореола загрязнения. Первое - на северо-западе от УППН. Одна из проб этого ореола (луг) соответствует уровню загрязнения, при котором земли подлежат консервации (19400 мг/кг). Высокое содержание нефтяных углеводородов отмечено в пробе, отобранной на лугах - 2180 мг/кг. Повышенное количество выявлено в пойме р. Кулешовки (до 2110 мг/кг), где аккумулируется техногенная органика.

Загрязнение нефтяными углеводородами около УППН «Константиновка» приурочено к пониженным формам рельефа. Это явление обусловлено аварийными утечками и миграцией. Содержание нефтяных углеводородов на равнинной части не превышает экологических нормативов. Технологические загрязнения атмосферы не приводят к отрицательным результатам. Содержание 3,4-бензпирена ниже значений ПДК и составляет 0,00095 мг/кг. Однако южнее УППН загрязненные аллювиальные почвы в овраге содержат до 1,109 мг/кг поллютанта (что более чем в 50 раз превышает ПДК).

Обследование территории потенциального влияния УППН «Павловка» выявило содержание нефтяных углеводородов от 2000 до 3000 мг/кг у пойменной почвы, взятой около ручья, протекающего по территории УППН. Повышенное, по сравнению с фоновыми показателями, содержание нефтяных углеводородов отмечено и в части лесных и сельскохозяйственных проб. Предположительно, их

накопление связано с выбросами в атмосферу от УППН. В основном накопление поллютанта и следы засоления в пойменных почвах рассматриваются как послеаварийные.

Высокие концентрации нефтяных углеводородов обнаружены непосредственно у УППН «Деменево» на нарушенных землях (36510 мг/кг), отмечены также высокие значения на лугу у факела (1720 мг/кг), в заболоченной почве (3510 мг/кг) у УППН, в пойме р.Танып (5490 мг/кг). Севернее УППН за пределами ССЗ выявлено высокое содержание нефтяных углеводородов на пастбище (2640 мг/кг). Вероятнее всего, данные загрязнения также связаны с аварийными утечками.

Обследование территории потенциального влияния УППН «Куеда» выявило загрязнение пойменных почв, концентрация которых достигает 7740 мг/кг. В пойменной почве р. Гожанки вблизи УППН «Гожан» нефтяных углеводородов содержится в количестве 16270 мг/кг.

Содержание нефтяных углеводородов в почвах всех территорий УППН определяется, прежде всего, сбросами водонефтяной эмульсии с технологических площадок, а также атмосферными выбросами углеводородов [12].

Законсервированные территории нефтегазопромыслов также могут быть источником загрязнения углеводородами компонентов природной среды, концентрация поллютанта на таких объектах может превышать значение 300000 мг/кг, при этом происходит вторичное загрязнение за счет миграции через гидрологическую сеть. В частности, в районах распространения тундровой почвенно-климатической зоны может наблюдаться «радужная пленка» в стоячих болотных водах [17, 145].

Потенциальными центрами формирования техногенных геохимических аномалий на нефтепромыслах являются сборные пункты и установки первичной подготовки нефти, где происходит отделение газа, обезвоживание нефти, разрушение водонефтяной эмульсии. В системах газовых потоков периодически появляются продукты полного и неполного сгорания конденсата, накапливающегося в системах сбора нефти в результате неполного отделения

газовых компонентов. В состав газовых компонентов входят углеводороды, сероводород, окислы углерода, серы, азота. Среди продуктов неполного сгорания тяжелых углеводородов образуются полиароматические углеводороды, в частности, бенз(а)пирен. Многие компоненты газовых потоков осаждаются вместе с аэрозолями на поверхности растений и почв [29].

## **1.2 Загрязнение почв в районах транспортировки углеводородов**

Интенсивное развитие нефтегазодобывающей промышленности сопровождается строительством большого количества техногенных объектов линейного характера. Параллельно с добычей нефти ускоренными темпами развивается транспортная инфраструктура. Строительство трубопроводов (нефтепроводы, продуктопроводы, газопроводы, водоводы) сопровождается полной или частичной трансформацией окружающей среды и формированием механического воздействия. Основными источниками воздействия являются сами трубопроводы и транспортируемые по этим трубопроводам нефтепродукты. Для обеспечения нормальной эксплуатации трубопровода необходим целый комплекс научно-технического и аппаратно-программного обеспечения [125].

По количеству магистральных трубопроводов Россия занимает второе место после США. В России протяженность системы магистральных нефтепроводов составляет более 50 тысяч километров. На этапе транспортировки загрязнение почв происходит за счет механических повреждений, ошибок при эксплуатации, коррозии, брака при сварке. Особую опасность представляют трубопроводы с истекшим сроком эксплуатации. Только на месторождениях Западной Сибири 30 % трубопроводов имеют 30-летний срок службы, при этом в год заменяется не более 2 %. Следует отметить, что среднее нормативное значение срока службы трубопроводов составляет 25 лет, а безаварийный срок эксплуатации - 15 лет [95, 130].

Характер и локализация загрязнения почв углеводородами в районах транспортировки определяется непосредственно наличием магистральных систем трубопроводов. Именно большой протяженностью обуславливается высокий риск

аварийных разливов нефти и нефтепродуктов.

Основными причинами прорывов трубопроводов является коррозия и случайные повреждения [130], что отражено на рисунке 1.4.



Рисунок 1.4 - Основные причины прорывов нефтепродуктопроводов

Следует отметить, что не менее катастрофичными могут быть загрязнения различными нефтяными углеводородами территорий железнодорожного полотна и перекачивающих станций. Подверженный загрязнению грунт, щебеночный балласт, шпалы, зачастую просто меняются на новые и складировуют, создавая тем самым вторичные источники загрязнения. Концентрация поллютанта в почвах на таких объектах может достигать значений 100000-150000 мг/кг [130].

Группа учёных из г. Иркутск собрала и проанализировала материал аварий на территории Иркутской области за 20 лет. По территории Иркутской области проходят две нитки подземного магистрального нефтепровода «Омск-Ангарск» и «Красноярск-Ангарск». Имеется продуктопровод «Ангарск-Иркутск», по которому поставляют авиационный керосин из ангарской нефтехимической компании в Иркутский аэропорт. В 2009 году был введен в эксплуатацию участок

нефтепровода «Восточная Сибирь - Тихий океан» (ВСТО) от Усть-Кута до Тайшета, и построен трубопровод «п. Верхнемарково - Усть-Кут». Практически весь магистральный нефтепровод, проходящий в Иркутской области, проложен на землях сельскохозяйственного назначения и землях лесного фонда.

Авторами проводились исследования последствий аварии 1993 года на 654 км магистрального нефтепровода «Красноярск-Иркутск» около п. Тыреть Заларинского района. Почвенные профили в количестве 10 штук были заложены на дерново-луговых и лугово-болотных почвах в пойме р. Унги на площади 3,0 га. За фоновое содержание нефтепродуктов в почвах были приняты средние значения 8,0 мг/кг почвы (для дерново-луговых) и 12,0 мг/кг почвы (для лугово-болотных), установленные экспериментальным путем для идентичных почв из этого района, не подверженных загрязнению нефтью.

Концентрации нефтепродуктов в верхних (0-5; 0-7 см) горизонтах в дерново-луговых почвах составляли от 480 до 688 мг/кг, в лугово-болотных почвах их концентрация была значительно выше и составляла от 1243 до 2124 мг/кг почвы. Причем во всех отобранных горизонтах почв наблюдалась тенденция увеличения концентраций нефтепродуктов в глубь почвенных горизонтов от 1344 до 7360 мг/кг, что вероятно объясняется многолетними миграционными процессами по почвенным профилям. Также наблюдались увеличения концентраций от дерново-луговых к лугово-болотным почвам, что может быть также связано миграцией нефти по уклону местности к руслу реки. Загрязнение почв превышало фоновый уровень в 292-613 раз [111].

Отмечается, что особенно большую опасность представляют магистральные нефтепродуктопроводы в местах перехода через искусственные и естественные препятствия (автомобильные и железные дороги, реки, озера). Такие участки трубопровода наиболее подвержены более серьезным механическим повреждениям в результате различных природных и антропогенных причин [125].

В результате утечек нефти и нефтепродуктов из трубопровода, перекачивающих станций и других инженерно-технических сооружений могут произойти пожары и взрывы. Подобные аварии наносят огромный ущерб

окружающей природной среде и представляют серьезную опасность для жизни и здоровья людей. Прогресс в развитии трубопроводного транспорта должен быть неразрывно связан с выполнением комплекса мероприятий по охране окружающей среды на принципиально новых научно-технических основах проектирования, строительства и эксплуатации магистральных нефтепроводов [37].

### **1.3 Загрязнение почв в районах промышленных предприятий**

Районы промышленных предприятий условно можно разделить на районы переработки, хранения и эксплуатации нефтепродуктов.

В районах переработки наблюдается значительное загрязнение почв за счет разливов и утечек конденсата и смазочных масел, а также различных химических реагентов. Нефтепродукты так же могут поступать в почвы из загрязненных выбросов нефтеперерабатывающих, нефтехимических заводов двумя способами: сухим и мокрым осаждением [187].

На территории нефтеперерабатывающих заводов образуется большое количество отходов, загрязненных нефтепродуктами, которые в свою очередь являются источником загрязнения почв. Так, известны результаты физико-химического анализа проб почвы на территориях контрольного участка и полигона ТПО Волгоградского нефтеперерабатывающего завода. Полученные данные свидетельствуют о том, что уровень загрязнения почв достигает значения 1600 мг/кг [101].

По данным определения аккредитованной лаборатории ООО «ЛУКОЙЛ-Волгограднефтепереработка» содержание нефти и нефтепродуктов на рабочих площадках, в границах которых наиболее вероятны разливы и утечки в среднем составляет в почвах 1850 мг/кг [51].

В районах хранения нефтепродуктов загрязнение происходит в основном из-за систематических утечек из резервуаров или несоблюдения технологических процессов перекачки или слива. Известны результаты мониторинговых исследований территории Барнаульской нефтебазы ОАО «Сибнефть-

Барнаулнефтепродукт», которая является одним из крупнейших хранилищ нефтепродуктов Алтайского края. Она находится в восточной части г. Барнаула. Площадь её составляет 10,4 га. Основанием для проведения мониторинга были данные о выявлении загрязнения нефтепродуктами (в виде радужной пленки и специфического запаха) родникового стока и грунтов в подошве Обского склона.

В 2002 году была пробурена скважина глубиной 48 м (до водоупора) и исследованы пробы грунта по ней, а также пробы грунтовых вод и вод родников на Обском склоне.

В 2003-2004 годах экологические исследования были продолжены и была пробурена 2-я скважина до водоупора (глубина 44,5 м), пройден ряд закопущек, отобраны и изучены на загрязненность нефтепродуктами почвы на территории нефтебазы, грунты по скважине и на Обском склоне, грунтовые воды из обеих скважин, воды родников (ручьев) на Обском склоне, вода Оби и «Ковша», а также пробы грунта на пляже «Ковша».

Исследование почв территории нефтебазы показало, что они значительно загрязнены. При фоновом значении загрязнения нефтепродуктами, равном 3-4 мг/кг, почвы комплекса хранилищ бензина загрязнены нефтепродуктами от 113 до 1940 мг/кг, комплекс хранилищ масел и дизтоплива - от 3160 до 7922 мг/кг, площадка эстакады слива - от 933 до 2928 мг/кг, площадка отстойника - 187 мг/кг, площадка автоэстакады для заправки автоцистерн - 4732 мг/кг. На остальных площадках почвы содержали от 3 до 115 мг/кг нефтепродуктов. На участках интенсивного загрязнения почвы имели характерный маслянисто-черный цвет [128].

Нефтепродукты имеют большой спектр применения, поэтому к объектам эксплуатации могут быть отнесены ТЭЦ, автозаправочные станции, котельные, транспортные парки, машиностроительные предприятия, горнодобывающие и горноперерабатывающие предприятия, автомагистрали, сооружения хозяйственно-бытового назначения и т.д. В основном, на данных объектах происходит точечное (неравномерное) загрязнение в виде локальных разливов и утечек, но из-за высокой плотности предприятий, эксплуатирующих

нефтепродукты, формируется значительная антропогенная нагрузка на почвы.

Вследствие интенсивной техногенной нагрузки на ограниченных по площади территориях проблемы загрязнения среды приобретают в городах особую остроту, поскольку именно здесь ярко выражены два основных процесса техногенеза: концентрирование больших масс химических элементов и их рассеивание. По этой причине город представляет собой территории, где практически ни один компонент среды обитания не избежал существенной геохимической трансформации.

Известны исследования по определению нефтепродуктов в пробах почв г. Витебска. Для определения содержания исследуемых поллютантов было отобрано и проанализировано 173 почвенных образца в различных районах города. За период исследований с 2003 по 2009 года во всех отобранных образцах наблюдалось 80-98 % превышение содержания нефтепродуктов над местным фоном (5 мг/кг), достигая значения 1000 мг/кг, т.е. граничного значения содержания, при котором возможно самоочищение почвы.

Пространственная структура загрязнения почв нефтепродуктами неоднородна и обусловлена спецификой источников загрязнения, функциональным назначением территории и ландшафтными условиями. В городе наибольшее содержание нефтепродуктов характерно для коммунально-складских и транспортных зон. Роль ландшафтных условий выражается, главным образом, в преимущественном накоплении нефтепродуктов в замкнутых понижениях.

На местном уровне наибольшие концентрации нефтепродуктов отмечаются в зонах воздействия нефтебаз, АЗС и аварийных разливов нефтепродуктов, где аномалии более контрастны. В данных местах загрязнение почвы зависит, прежде всего, от величины химической нагрузки, длительности периода воздействия, в меньшей степени - от механического сложения почв и содержания в них органического вещества [44].

Согласно опубликованным исследованиям территории г. Казани, почвы загрязнены нефтепродуктами на высоком уровне: массовые доли нефтепродуктов обнаруживаются в пределах до 4800 мг/кг (96 фоновых); средний показатель

составил 440 мг/кг (8,8 фоновых). При этом 15 % обследованных проб превышает 10 кратный фоновый уровень. Фон превышен более чем в два раза в 49 % отобранных в городе проб. При этом нефтяное загрязнение почв приводит к ухудшению их экологобиологического состояния [59].

### **1.3.1 Загрязнение почв в районах горнодобывающих и горноперерабатывающих предприятий**

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 согласно той или иной технологии [63, 68, 166].

На сегодняшний момент проблема загрязнения почв углеводородами на производственных объектах горнодобывающих и горноперерабатывающих предприятий является малоизученной, что в первую очередь связано с отсутствием контроля за их содержанием в почве как нецелевого загрязнителя отрасли. Однако, загрязнение почв может обуславливаться следующими основными факторами:

- потреблением больших объемов топлива автомобильным и железнодорожным транспортом, что приводит к утечкам на заправочных пунктах;
- применением больших объемов смазочных материалов при эксплуатации и ремонте горнодобывающего (экскаваторы, бурстанки, бульдозеры), транспортного (автомобили, подвижной железнодорожный состав, конвейеры) оборудования;
- применением минеральных масел в силовых трансформаторах и электрокоммутационных приборах в качестве охлаждающих и изолирующих жидкостей.

Известны результаты исследования Кедровского угольного разреза, где было зафиксировано 12 объектов загрязнения почв нефтепродуктами. Визуальный осмотр складов горючесмазочных материалов, стационарных и передвижных

автозаправочных станций (АЗС) показал наличие луж различного горючего (бензин, дизельное топливо), образование которых связано с неисправностями заправочных систем и небрежностью обслуживающего персонала. Общая площадь участков, загрязненных нефтепродуктами (бензином, дизельным топливом), составила 7-10 тыс. м<sup>2</sup> [126].

Таким образом, технологические процессы на производственных объектах минерально-сырьевого комплекса с использованием нефтепродуктов могут привести к возникновению локальных аварийных разливов и утечек, представляющее 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. Территории для хранения нефтепродуктов (резервуарные парки), обеспечивают автономность горнодобывающих и горноперерабатывающих предприятий, однако технические сооружения данных территорий являются потенциальными источниками поступления нефтепродуктов в почвы в результате проведения сливо-наливных работ [136, 198, 199].

Следует отметить, что на предприятиях прочей отраслевой принадлежности, эксплуатирующих нефтепродукты в той или иной степени, (строительство, жилищно-коммунальное хозяйство, автозаправочные станции, транспорт и пр.) также существует риск возникновения локальных разливов и утечек [39, 47, 209].

#### **1.4. Статистика аварийности на производственных объектах с разливами нефти и нефтепродуктов**

При возникновении крупных аварийных ситуаций с разливом нефти и нефтепродуктов на дневную поверхность в Российской Федерации на сегодняшний момент существует регламентированный порядок действий, который в общем случае сводится к снятию верхнего слоя загрязненного грунта с последующим его вывозом и утилизацией. При дальнейшей ликвидации последствий разлива и проведении мероприятий по восстановлению земель также

предусматривается отсыпка привозного грунта с нанесением потенциально-плодородных почв в местах техногенных аварий.

Такого рода разливы и утечки находятся под ведомством Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору (далее Ростехнадзор). Согласно последней официальной информации, представленной в годовом отчете о деятельности Ростехнадзора в 2020 году (опубликованного в 2021 году), в области промышленной безопасности осуществляется надзор в отношении 8687 опасных производственных объектов нефтегазодобычи; 4114 - нефтехимической, нефтегазоперерабатывающих производств и различных объектов нефтепродуктообеспечения, а также надзор 4731 объектов магистрального трубопроводного транспорта (в том числе 54 тыс. км - общая протяженность нефтепроводов; 24 тыс. км - общая протяженность продуктопроводов).

На рисунке 1.5 представлена динамика аварийности на опасных производственных объектах, в отношении которых ведется Федеральный государственный надзор, за период с 2009 по 2020 года.

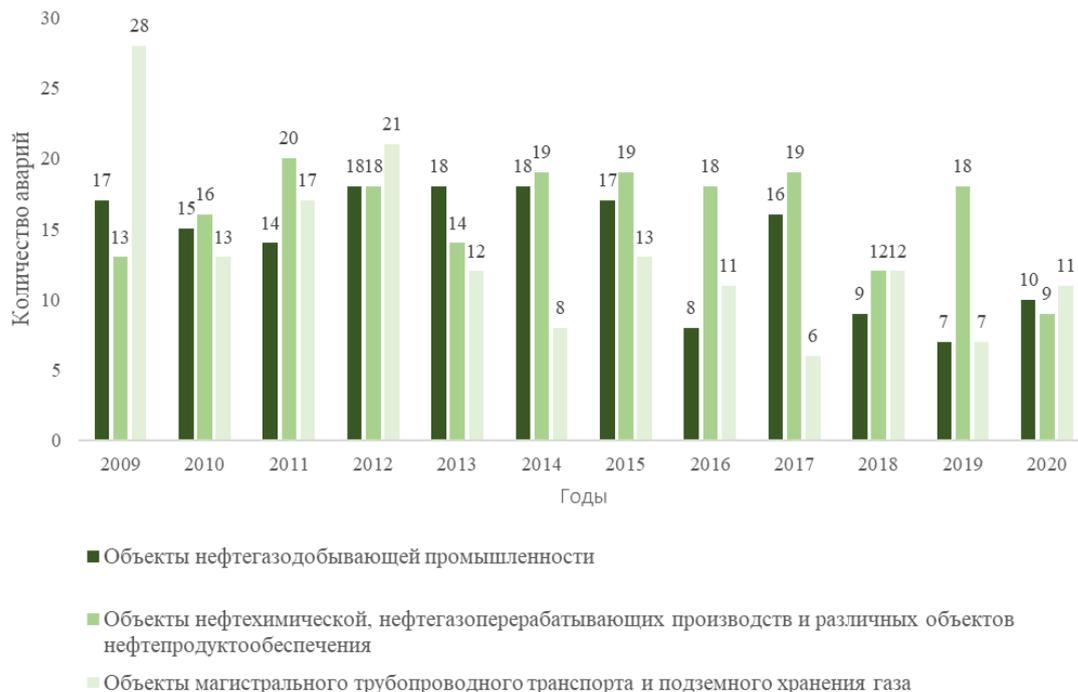


Рисунок 1.5 - Динамика аварийности на опасных производственных объектах нефтегазовой отрасли Российской Федерации в 2009-2020 годах

Следует отметить, что согласно актам законченных технических расследований причин аварий, общий экономический ущерб за 2020 год составил порядка 143,9 млн рублей для объектов нефтегазодобывающей промышленности; 5466 млн рублей для объектов нефтехимических, нефтегазоперерабатывающих производств и различных объектов нефтепродуктообеспечения; 489,8 млн рублей для объектов магистрального трубопроводного транспорта (из них экологический ущерб - 207,7 млн рублей) [32].

На рисунке 1.6 представлена официальная информация по количеству аварий за 2020 год на производственных объектах нефтегазовой отрасли различных Федеральных Округов России.



Рисунок 1.6 - Количество аварий за 2020 год на производственных объектах нефтегазовой отрасли

Представленная информация отображает лишь количество крупных аварий. Предоставление такого рода статистики невозможно для локальных аварийных разливов и технологических утечек, представляющих собой точечное (неравномерное) загрязнение, в связи с отсутствием их учета. Точечное поступление нефтепродуктов (таких как бензин, дизельное топливо, машинное масло и отработанное масло) в окружающую среду зачастую остается без

внимания из-за трудности их визуальной идентификации, как на производственных объектах нефтегазовой отрасли, так и на объектах, где нефтепродукты не являются целевым загрязнителем.

### **1.5 Методы очистки почв от нефтепродуктов**

На сегодняшний день сформировалось три основных подхода к устранению нефтезагрязнений почв: непосредственное удаление нефтепродукта за счет его извлечения из почвы; подавление активности (детоксикации) нефтепродукта на месте, непосредственно в массиве [153, 169]; локализация нефтепродукта в массиве за счет создания вокруг аномалии защитного экрана, препятствующего дальнейшему распространению нефтезагрязнений [61, 62].

*Первый подход* - прямая очистка почв, предусматривающая непосредственное удаление вредных компонентов за счет их извлечения из объекта, очистки тем или иным способом. При этом изъятые из массива загрязнители подлежат дальнейшей утилизации уже вне массива каким-либо способом.

*Второй подход* основан не на удалении, а на подавлении активности (детоксикации) вредного компонента на месте, непосредственно в самом массиве, например, путем его нейтрализации [40, 96, 118], разложения (деструкции), связывания и т.п. [3]. При этом изъятия загрязнителей из массива не происходит, они разрушаются или переводятся в нетоксичные формы на месте. Деструкция загрязнителя предполагает постепенное разложение его молекул на более простые соединения или на составляющие нетоксичные элементы под действием физических, химических, физико-химических или биологических факторов [43, 53, 105].

*Третий подход* основан на локализации загрязнителей в массиве за счет создания вокруг аномалии защитного экрана, препятствующего дальнейшему распространению загрязнений [93].

Там, где загрязнение почв или массивов горных пород носит экологически угрожающий характер и где естественные процессы самоочищения почв не могут

обеспечить удаление загрязнителей, зачастую используются искусственные методы очистки.

Нефтезагрязненные почвы можно отнести к нефтесодержащим отходам. Для рассмотрения основных методов очистки почв от нефтепродуктов проведен анализ существующих методов очистки нефтесодержащих отходов.

Традиционная классификация методов утилизации нефтесодержащих отходов (в том числе почв) [42, 134] опирается на различные технологии и представляет собой следующие группы:

- *термические* [140, 184, 203, 207] - сжигание в открытых амбарах, печах различных типов, получение битуминозных остатков, сжигание в виде водных эмульсий и утилизация выделяющегося тепла и газов, термическая обработка *ex situ* и *in situ*, тление, обезвоживание или сушка с возвратом нефтепродуктов в производство, а сточных вод - в обратную циркуляцию и последующим захоронением твердых остатков;

- *физические* [211] - перемешивание и физическое разделение;

- *химические* [147, 174] - экстрагирование с помощью растворителей, отверждение с применением добавок;

- *физико-химические* [181, 200] - применение специально подобранных реагентов (растворители, деэмульгаторы, ПАВ и др.), изменяющих физико-химические свойства, с последующей обработкой на специальном оборудовании;

- *биологические* [135, 137, 182]- микробиологическое разложение в почве непосредственно в местах хранения, биотермическое разложение.

В некоторых источниках [113, 161] можно столкнуться с другой классификацией методов утилизации. Представленные методы условно делятся на две большие группы: *деструктивные* (сжигание, включение в цемент, аэробную обработку и др.) и *не деструктивные* (захоронение, применение в сельском хозяйстве и др.). Совершенно другой подход у специалистов Северо-восточного нефтяного университета, расположенного в Китае [10]. Предлагается классификация способов, направленных на уменьшение объема (обезвоживание и сжигание, ультразвуковая обработка и др.), стабилизацию (биологическая

обработка, отверждение и др.) и промышленное использование (коксование, пиролиз, экстракция и др.).

Известно разделение методов очистки по способу выделения нефтяных углеводородов из почв:

- биодegradация нефтяных углеводородов специально созданными микробными штаммами;

- методы обезвреживания, заключающиеся в обработке почвы в специально созданных установках путем выжигания нефтяных углеводородов при непосредственном контакте с пламенем;

- методы обработки при помощи промывки почв соответствующими растворителями с последующей регенерацией растворителя и извлечением нефтяных углеводородов;

- методы, основанные на перераспределении нефтяных углеводородов между почвой и соответствующим композитным адсорбентом [102].

В любом случае, независимо от классификации, у каждого разработанного и предложенного метода есть ряд преимуществ и недостатков, что определяет их применимость. Анализ методов приведен по традиционной классификации, являющейся общепризнанной в нашей стране.

Термические методы имеют ряд преимуществ, которые выражаются в невысоких капитальных затратах, применимости для многих видов отходов, высокой степени обезвреживания и уменьшения объема до 10 раз, возможности сохранения ценных компонентов при подобранном температурном режиме, а также возможность использования продуктов переработки. Основными недостатком данного метода является неполное сгорание нефтепродуктов и необходимость затрат на очистку и нейтрализацию дымовых газов.

Говоря о физических методах, в качестве преимуществ можно выделить то, что отсутствуют реагенты и сравнительно низкие затраты, но при этом наблюдается тенденция низкой эффективности. Химические же методы, по сравнению с физическими, наоборот имеют преимущество в виде более высокой эффективности, но осуществляются при помощи реагентов, что, несомненно,

является негативным аспектом для его использования, особенно в районах, где экосистема крайне неустойчива к химическим загрязнениям.

Физико-химические методы получили широкое применение в связи с множеством способов реализации и имеют много положительных сторон, таких как высокая эффективность процесса переработки, снижение токсичности и интенсификация процесса. Но данные методы требуют детальной проработки из-за большого количества недостатков в виде применения специального оборудования, реагентов высокого качества, дополнительного исследования воздействия на окружающую среду образующихся гидрофобных продуктов и высокими энергозатратами, а также в ряде случаев образованием далее не утилизируемых остатков.

Биологические методы применяются для решения проблемы очистки нефтезагрязненных почв сравнительно недавно, но уже имеют преимущества перед другими методами в виде относительно низких затрат, получения ценных компонентов и экологической безопасности самого процесса. Однако используемые микроорганизмы крайне чувствительны к условиям среды, особенно температурному режиму, что делает данный метод практически невозможным для применения во многих регионах нашей страны [142].

Сравнительный анализ существующих механизмов очистки почв от нефтяных углеводородов показал, что в отличие от прочих методов термическая обработка имеет ряд существенных преимуществ:

- высокая эффективность очистки;
- невысокие капитальные затраты;
- отсутствие необходимости применения реагентов, в т.ч. дорогостоящих;
- отсутствие зависимости эффективности очистки от условий окружающей среды;
- возможность сохранения ценных компонентов подбором температурного режима;

Недостаток термической обработки в виде неполного сгорания нефтяных углеводородов не ограничивает применение метода. Существующие показатели

нормирования допустимого содержания нефтепродуктов в почвах установлены на уровне отличном от 0 мг/кг [98].

Несмотря на недостаток в виде затрат на очистку и нейтрализацию дымовых газов, термическая обработка характеризуется невысокими капитальными затратами, отсутствием затрат на химические реагенты, а также широким ассортиментом газоочистного оборудования различной ценовой категории.

Помимо указанных выше преимуществ, было дополнительно определено несколько аспектов, в том числе благодаря которым в качестве механизма очистки была выбрана термическая обработка:

- возможность регулирования температурного режима;
- возможность подбора температурного режима, позволяющего очистить почву и максимально сохранить структуру и свойства почв как питательного субстрата для последующего возврата в экосистему (предположительно).

## **1.6 Термические методы очистки почв от углеводородов**

На сегодняшний момент существует большое количество технологий для очистки почв, однако не все из них позволяют быстро обрабатывать почвы, загрязненные широким спектром углеводородов. Например, биоремедиация участков *in situ*, подвергнутых загрязнению нефтепродуктами, может занять годы, особенно при наличии высокомолекулярных углеводородов. В отличие от этого, термические технологии позволяют быстро и эффективно (от часов до месяцев) очищать загрязненные участки, зачастую удаляя более 99 % всего спектра углеводородных фракций [184, 203].

### **1.6.1 Термодесорбционные методы**

Термическая десорбция заключается в нагреве почв с целью улетучивания/десорбции углеводородов, которые затем уносятся отходящими газами, и в конечном итоге разрушаются путем дожигания или адсорбции активированным углем. Термическую десорбцию можно разделить на низкотемпературную термическую десорбцию (при 100-300 °С) и

высокотемпературную термическую десорбцию (при 300-550 °С).

Термодесорбцией часто достигают удаления нефтепродуктов с помощью нескольких механизмов, включая окисление/сжигание и пиролитические реакции (термический крекинг и т. д.). Преобладание тех или иных механизмов зависит от температуры и распределения кислорода. Тяжелые фракции нефтепродуктов в областях с низким содержанием кислорода могут подвергаться пиролизу при определенных температурах, тогда как другие углеводороды в высокотемпературных кислородсодержащих областях могут сжигаться.

Во время *термодесорбции «ex situ»* почвы выкапывают и нагревают в термодесорбционных установках, таких как печь со змеевиком или барабанная печь (рисунок 1.7). Десорбированные углеводороды отводятся из основной камеры реактора отходящими газами и сжигаются или адсорбируются на активированном угле для утилизации и борьбы с загрязнением воздуха. Рекуперация топлива и тепла возможна при низкой влажности почв и высокой тепловой энергии углеводородов. Обработанные почвы затем должны быть повторно увлажнены для пылеподавления.

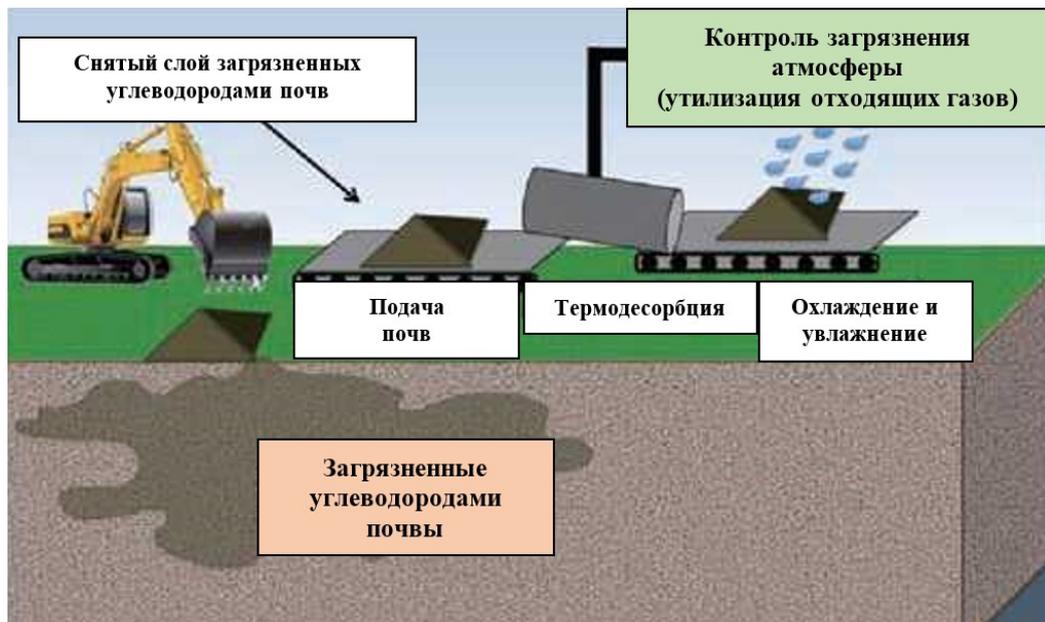


Рисунок 1.7 - Схематическое изображение процесса термодесорбции «*ex situ*» для очистки загрязненных углеводородами почв [203]

В процессах термической десорбции с использованием сушилки (или печи)

с вращающимися барабанами и прямым нагревом, загрязненные почвы нагреваются горелкой с открытым пламенем, которой обычно необходим избыточный кислород. В противоточном режиме нагреватель расположен в конце, где твердые частицы выходят из блока термодесорбционной установки и отходящие газы направлены против потока твердых частиц. Твердые частицы, поступающие во вращающиеся барабаны, сначала вступают в контакт с газами с низким содержанием кислорода или вовсе без него. Десорбция и/или пиролиз нефтепродуктов может происходить при нагревании почв в этой аноксической или гипоксической зоне. Однако, когда твердые частицы приближаются к выходу из установки, они попадают в богатую кислородом зону, в которой сжигаются и уничтожаются оставшиеся нефтепродукты и различные коксовые остатки, образующиеся при пиролизе [93, 159, 167, 197, 203, 204, 212].

**Термодесорбция «in situ»** осуществляется на месте путем применения нагревательных скважин для десорбции и удаления углеводородов при помощи паровой экстракции (рисунок 1.8).

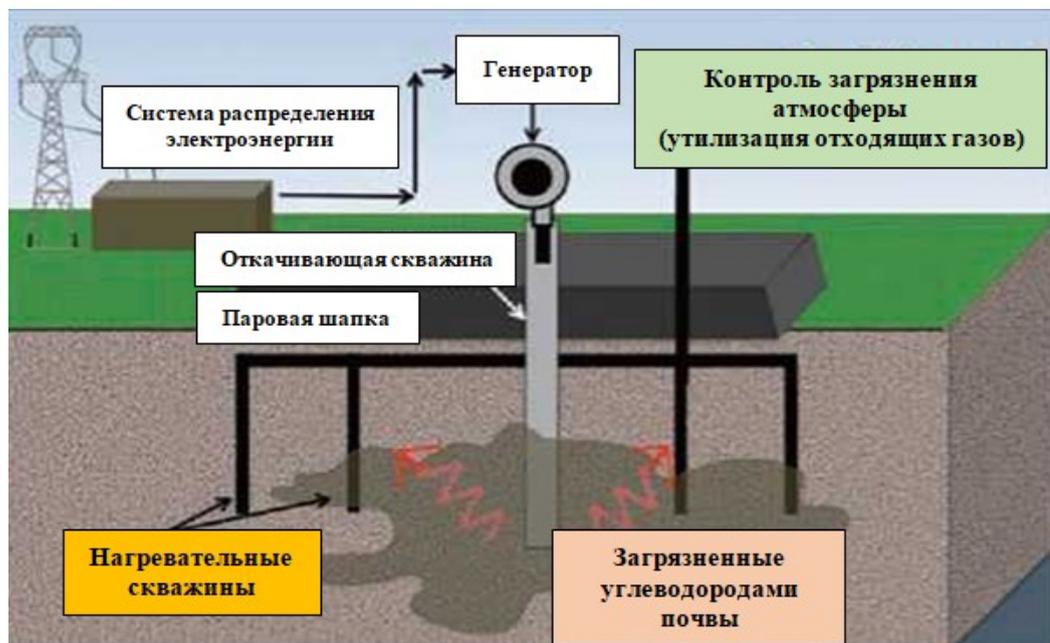


Рисунок 1.8 - Схематическое изображение процесса термодесорбции «in situ» для очистки загрязненных углеводородами почв [203]

Теплопроводящие нагреватели эффективны для равномерного нагрева всей зоны загрязнения. Поскольку теплопроводность разных типов почв мало

отличается друг от друга, то нагрев минимально зависит от неоднородности структуры почв или распределения загрязняющих веществ. Однако, поскольку почвы имеют относительно низкую теплоемкость, первоначальный нагрев загрязненной зоны может потребовать длительных периодов подачи энергии для начала процесса десорбции. Теплопередача через непосредственный контакт частиц почв является доминирующей формой теплопередачи. Нагревательные скважины могут быть горизонтальными или вертикальными в зависимости от глубины загрязнения. Неглубокое загрязнение почв (менее 1 метра глубиной) может быть обработано термоодеялами или горизонтальными скважинами. После термической десорбции, воздух насыщенный углеводородами может сжигаться, повторно использоваться или адсорбироваться на активированном угле.

На практике механизмы нагрева и удаления для методов *in situ* меняются в зависимости от близости расположения к нагревательным скважинам. Хотя иногда принимаются меры предосторожности для поддержания аноксических условий и предотвращения горения, практика в этой области разнообразна, и отсутствие стандартизации часто не обеспечивает стабильных условий газового потока. Кроме того, для обеспечения необходимых температур во всей зоне загрязнения, вблизи нагревательных скважин температура почв достигают высоких температур (800-900 °C). Если в этой области низкий уровень кислорода, то тяжелые углеводороды будут преимущественно подвергаться реакциям термического крекинга, а не десорбции; если уровень кислорода высок, то они сжигаются с образованием твёрдых остатков. Термический крекинг не будет происходить там, где температура ниже критического порога, установленного по некоторым данным до 300 °C, а по другим до 500 °C. Кроме того, со временем уровень кислорода меняется из-за газового потока и неполного сгорания (тления). Таким образом, зоны, где ранее происходил термический крекинг/пиролиз, могут в конечном итоге взаимодействовать с кислородом, что приведет к сжиганию коксового остатка, образующегося во время пиролиза. Это затрудняет регулирование температуры, однако может снизить энергозатраты. Например, по результатам одного исследования до 25 % энергии, используемой для десорбции

полициклических ароматических углеводородов, было получено *in situ* путем сжигания кокса [154, 184, 203].

Не важно применяется ли только десорбция или сочетание механизмов очистки, термодесорбция как «*in situ*» так и «*ex situ*» являются высокоэффективными. Низкотемпературная и высокотемпературная термодесорбция могут достигать эффективности удаления более 99%, при этом время очистки изменяется в зависимости от конфигурации процесса и вида нефтепродукта. Таким образом, теоретически, десорбция будет протекать для загрязняющих веществ с температурой кипения ниже установленной температуры обработки, и, таким образом, углеводороды с температурами кипения ниже 300-350 °С могут быть подвержены термической десорбции без труда. Обработанные при помощи термической десорбции почвы высушиваются, что делает даже плотные глины проницаемыми для достаточной экстракции паром [164, 172, 193, 203].

Термическая десорбция может быть успешно применена к широкому спектру летучих и полуметучих углеводородов, в том числе к рафинированным топливам, гудронам, креозоту, резиновым отходам за счет широкого диапазона температур нагрева. При использовании технологии «*in situ*» очистка может занимать по времени от нескольких недель до нескольких лет из-за длительного времени нагрева, в то время как термодесорбция «*ex situ*» в среднем имеет время контакта несколько минут до полной очистки. Например, известны исследования, где 45 % бензо(а)пирена было удалено через два года методом «*in situ*», и было высказано предположение, что высокомолекулярные полиароматические углеводороды не могут значительно десорбироваться менее чем за один год очистки методом «*in situ*». Однако низкомолекулярные углеводороды могут десорбироваться гораздо быстрее. Известно, что обработка «*in situ*» демонстрирует эффективность очистки от битума более 99 % за несколько дней. Помимо температуры обработки, влажность почв является основной переменной, влияющей на эффективность и стоимость термической десорбции, поскольку вода обладает высокой теплоемкостью, требующей больших затрат энергии для

нагрева почв выше 100 °С. На кинетику десорбции (и время обработки) также может влиять такое физическое свойство почв, как плотность [164, 172, 173, 186, 193, 203].

### 1.6.2. Методы с применением процесса тления

Естественное тление в торфяных и угольных месторождениях являются самыми большими и длительными пожарами на Земле, что обуславливает потенциал использования процессов тления для очистки почв [188]. Тление является беспламенным процессом горения, который распространяет самоподдерживающуюся волну экзотермического горения, если присутствует необходимое количество энергии (в данном случае - нефтепродуктов) и кислорода (рисунок 1.9).

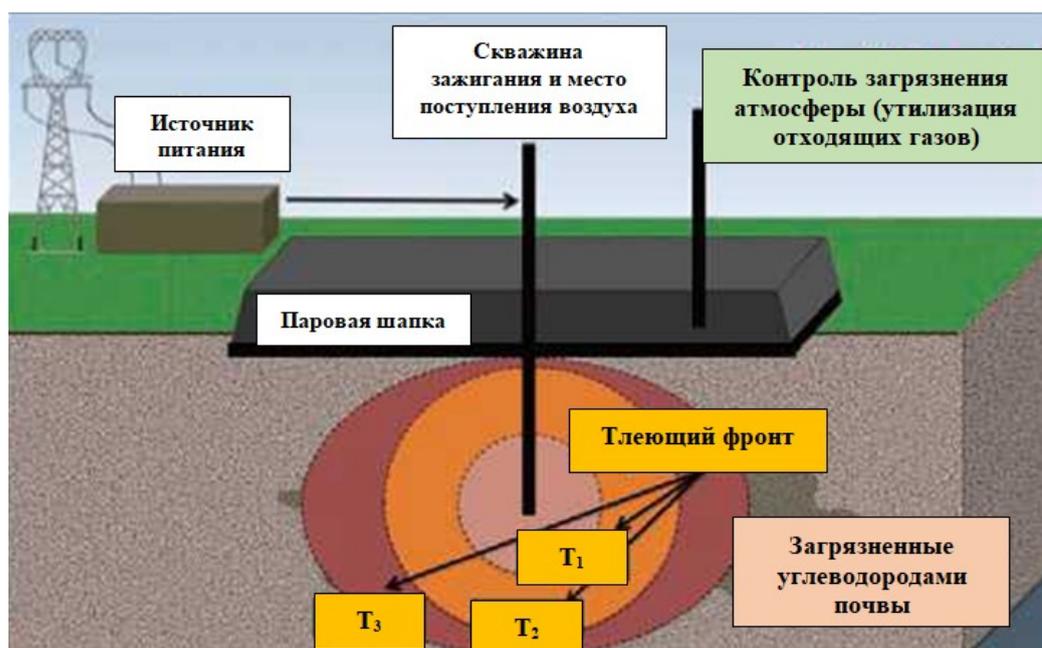


Рисунок 1.9 - Схематическое изображение применение процесса тления для очистки загрязненных углеводородами почв [203]

Горение преобразует загрязняющие вещества в тепло, углекислый газ и воду, тем самым устраняя необходимость в дополнительном топливе. Хотя температуры при тлении изменяются в пространстве и во времени, средняя температура обычно составляет 600-1100 °С. Тление также используются в усовершенствованных методах добычи нефти, в которых тлеющий фронт снижает

вязкость нефти, подталкивая тем самым ее к добывающим скважинам [190, 203].

Чтобы инициировать тление, для начала горения требуется подача и нагрев воздуха. После воспламенения, подачу тепла можно прекратить, в то время как поступление воздуха должно продолжаться в течении всего процесса. До тех пор, пока содержание кислорода и топлива достаточно, а потери тепла минимальны, тлеющее окисление будет самоподдерживающимся, а тлеющая тепловая волна будет двигаться по направлению воздушного потока. Тлеющие реакции поддерживаются за счет теплопередачи через матрицу почва/загрязнитель. Удаление загрязняющих веществ происходит при помощи нескольких механизмов. В то время как экзотермические реакции горения являются доминирующими механизмами удаления, также происходят десорбция и пиролиз (эндотермические реакции). Эта неоднородность механизмов удаления имеет пространственную основу. Опережая тлеющую волну, конвекция и кондукция нагревают почвы, приводя к десорбции углеводородов при превышении температуры их кипения. Органическое вещество разрушается сжиганием при высоком содержании кислорода. Кондукция и конвекция приводят к нагреву перед тлеющей волной, так же создавая условия для разрушения углеводородов в этой зоне. Скорость тлеющих реакций и очистки зависит от условий самого загрязненного участка. Скорость тлеющего фронта (и последующая скорость удаления загрязнений) напрямую связана с расходом воздуха, так же на скорость распространения может влиять потеря тепла [188].

Воспламенение загрязняющих веществ для инициирования тления может занять несколько часов. После запуска, время очистки для тлеющих участков может варьироваться от часов до дней, и может быть проконтролировано через изменение скорости подачи воздуха. Воспламенение и извлечения углеводородов возможно аналогичным способом при помощи нагревательных скважин, как при термической десорбции «*in situ*». Как и в случае других термических технологий «*in situ*», необходим контроль загрязнения атмосферного воздуха [203, 208].

Исследования в удалении углеводородов данным способом показали положительные результаты. Известны пилотные полевые испытания,

проведенные на загрязненных каменноугольной смолой почвах бывшего промышленного объекта, на различных горизонтах - 3,0 м (неглубокое испытание) и 7,9 м (глубокое испытание) ниже поверхности земли. Впервые авторами было продемонстрировано самоподдерживающееся тление ниже уровня грунтовых вод. В общей сложности 3700 кг каменноугольной смолы за 12 дней при неглубоком испытании и 860 кг за 11 дней при глубоком испытании было удалено, при этом менее 2 % от общей удаленной массы улетучилось. Было достигнуто снижение концентрации углеводородов в почве на 99,3 % и 97,3 % для неглубоких и глубоких тестов соответственно [189, 191, 194].

Несмотря на то, что при использовании механизма тления возможна эффективная очистка загрязненных углеводородами почв, существующие большие и непредсказуемые потери тепла не позволяют точно смоделировать результаты в полевых условиях при загрязнении. Из-за самоподдерживающегося характера тлеющего фронта более крупные участки станут более энергоэффективными по мере увеличения объема очищенных почв. Идеальные почвы для применения тления должны обладать достаточным поровым пространством для переноса кислорода, но не сжиматься в присутствии тепла, ограничивая теплопередачу. Мелкозернистые частицы почв могут ограничивать уровень кислорода в тлеющем фронте, что приведёт к замедлению распространения самого фронта [163, 189, 191, 194, 203].

### **1.6.3 Высокотемпературное сжигание**

Сжигание представляет собой полное уничтожение загрязняющих веществ путем высокотемпературного сжигания загрязненных почв. Сжигание является устоявшейся технологией не только для удаления углеводородов, но и для переработки многих опасных, производственных и коммунальных отходов [149, 156, 160, 203, 205].

Сжигание на месте без выемки почв, известное как сжигание на земле или открытое сжигание, является сложным, дорогостоящим и непредсказуемым процессом. Поэтому сжигание обычно применяется как технология «*ex situ*»,

которая включает выемку загрязненных почв и сжигание в одном из четырех основных типов установок для сжигания:

- вращающиеся печи;
- реакторы с псевдоосжиженным слоем;
- инъекционные жидкостные печи;
- инфракрасные нагреватели [97, 203].

Условия обработки меняются в зависимости от загрязняющего вещества, сжигание, как правило, осуществляется при температурах 600-1600 °С. Для сжигания летучих органических соединений уровень кислорода поддерживается примерно 10 %. Однако для обеспечения безопасной обработки необходимо учитывать как уровень кислорода, так и скорость загрузки почв, а также нижний предел вспышки загрязняющих веществ [155, 177, 192].

Отработанные газы фильтруются в скрубберах, электрофильтрах или рукавных фильтрах, а затем дожигаются. В зависимости от влажности почв и содержания нефтепродуктов эти газы также могут быть пригодны для рекуперации энергии. Также в процессе сжигания образуется зола, которая обычно размещается на полигонах.

Из-за высоких температур сжигание часто является одной из самых дорогих термических технологий. Тем не менее, это ценная технология из-за ее эффективности и применимости для удаления широкого спектра углеводородов. Классическое сжигание может уничтожить почти все углеводороды, из-за их высокой воспламеняемости и высоких температур [203]. Эффективность удаления загрязняющих веществ обычно составляет выше 99 %, однако твердые остатки после сжигания не представляют собой ценности при возврате почв в место их изъятия.

#### **1.6.4 Пиролитические методы**

Пиролиз представляет собой нагревание загрязненных (уплотненных) почв в бескислородной среде, как правило, до 400-1200 °С для различных опасных и токсичных веществ (и до 550 °С для углеводородов). Применяя к почвам,

загрязненных нефтью и нефтепродуктами, пиролиз удаляет углеводороды при помощи двух различных механизмов. По мере повышения температуры почв низкомолекулярные углеводороды термически десорбируются при нагревании до температуры их кипения. Когда температура поднимается выше 250-300 °С, химические связи разрываются и могут образовываться высокореактивные свободные радикалы. С-гетероатомные (т.е. С-S) связи разрываются первыми, за ними следуют С-Н и С-С связи. Свободные радикалы быстро реагируют снова, чтобы либо продолжить бета-расщепление, либо начать последовательность реакций ароматической конденсации, что приводит к образованию углеродистого материала (полукокса) с очень низким соотношением Н/С. Для большинства нефтяных углеводородов образование полукокса завершается к тому времени, когда температура достигает 450-500 °С. Следовательно, благодаря образованию полукокса пиролиз способен удалить высокомолекулярные углеводороды, не достигая высоких температур кипения [4, 127, 150, 195, 196, 202, 203].

Известны результаты экспериментальных данных пиролитической обработки почв, загрязненных сырой нефтью. Удаление легкой углеводородной фракции возможно при температуре 420 °С и временем обработки 15 минут, при этом, эффективность очистки составляет 99,7 %. При использовании технологии пиролиза для удаления тяжелой углеводородной фракции (которая является основным источником полиароматических углеводородов) требуется температура обработки 470 °С в течение 15 минут. Согласно другим исследованиям, также было подтверждено, что процент удаления нефти увеличивается при более высокой температуре обработки и более длительном времени реакции. При обработке почвы при 400 °С в течение 30 минут содержание сырой нефти в почвах было снижено до 1 мас. % (1000 мг/кг). Также отмечается, что при достижении высокого уровня теплопередачи процесс может протекать с аналогичным результатом при температурах 350 °С [165, 183].

Пиролиз в общем виде осуществляется подобно сжиганию «*ex situ*» или термической десорбции, но с поддержанием аноксической атмосферы (рисунок 1.10). Бескислородная среда достигается посредством косвенного

(электрического) нагрева. Летучие продукты десорбции и пиролиза сжигаются или повторно используются, как и при термической десорбции, в то время как полученный полукокс остается на обработанных почвах. Остающийся в почвах полукокс обеспечивает необходимое содержание углерода и способствует дальнейшему восстановлению плодородного слоя, однако требует дополнительных стадий дробления и рыхления для восстановления физических свойств почв, приближенных к их исходному состоянию [203].



Рисунок 1.10 - Схематическое изображение применение пиролитической очистки загрязненных углеводородами почв [203]

Хотя пиролиз является относительно новой технологией для очистки от углеводородов, лабораторные эксперименты показывают удаление более 99 % экстрагируемых растворителем нефтепродуктов, частично сохраняя при этом питательные вещества и свойства почвы, которые теряются при классическом сжигании. Поскольку тяжелые углеводороды образуют в процессе пиролиза полукокс при более низких температурах, чем их точки кипения, при использовании данной технологии может эффективно очищаться почва от высокомолекулярных углеводородов при более низких температурах (менее 500 °С), экономя энергию и, теоретически, с выделением небольшого количества углерода в виде полукокса. Таким образом, тяжелые сырые нефти, нефтяные шламы, гудроны, полиароматические углеводороды, рафинированные топлива и

мазуты могут быть удалены при использовании пиролитической обработки [5, 183].

### 1.6.5. Витрификация

При витрификации используются очень высокие температуры (1600-2000 °С) для того, чтобы расплавить и сплавить загрязненные почвы в стеклоподобное твердое тело. Данный метод обычно используется для обработки радиоактивных отходов и токсичных шлаков [100, 110, 121].

Расплавленное твердое тело почв и загрязняющего вещества обладает свойствами, подобными обсидиану, и более чем в 10 раз прочнее бетона. Путем быстрого охлаждения расплавленных загрязненных почв предотвращается кристаллизация и образуется стабилизированное стекло из слаболетучих материалов. Большая часть органического материала почв пиролизуется в малоокислородном расплавленном центре стекловидной массы, не успевая переместиться на поверхность и подвергнуться окислению [203].

Витрификация почв обычно производится «*in situ*» (рисунок 1.11).

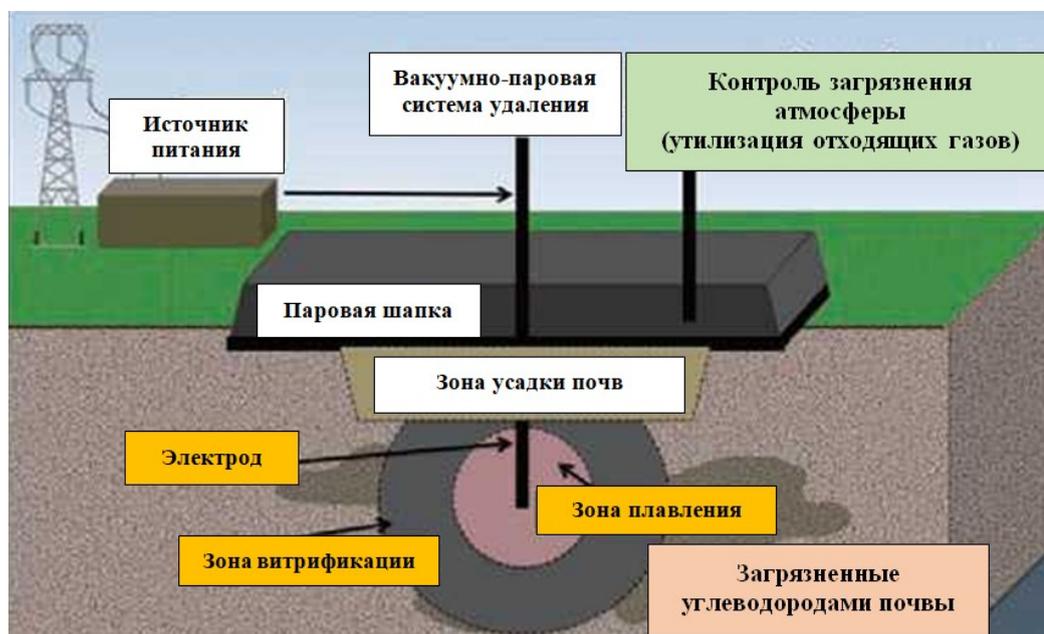


Рисунок 1.11 - Схематическое изображение применения витрификации для очистки загрязненных углеводородами почв [203]

В процессе подводят тепло к почвам через молибденовые электроды, часто с дополнительным графитовым или стеклянным материалом [162, 175]. После

того как минеральные вещества почв расплавлены, электроды отключаются, позволяя почвам (и поглощенным углеводородам) остыть до стекловидной массы.

В зависимости от размера расплавленной зоны, охлаждение стекловидной массы может продолжаться от нескольких дней до года. Стекланный блок остается на месте и, поскольку витрификация вызывает усадку объемов почв приблизительно на 20-40 %, необходимо добавлять привозной грунт. Стекловидное твердое тело может подвергаться повторяющимся циклам замораживания и оттаивания без риска высвобождения загрязняющих веществ [203].

### 1.6.6 Метод радиочастотного нагрева

Радиочастотный нагрев (или микроволновый нагрев) был впервые разработан для повышения нефтеотдачи сланцевых и битуминозных песков в 1970-х годах. В современном мире данная технология может быть использована как автономный метод для очистки или для повышения эффективности других процессов, таких как биоремедиация, продувки воздухом и усовершенствование улавливания паром. В процессе радиочастотного нагрева улетучиваются и десорбируются низкомолекулярные углеводороды, уменьшается вязкость, улучшается биодоступность и ускоряется микробная деградация [151, 185].

При радиочастотном нагреве тепло передается на молекулярном уровне, путем наложения электрического поля на электрические диполи (несбалансированные заряды) в почвах, загрязняющих веществах, и в воде. Подготовка к эксплуатации и расчеты процесса нагрева требуют учета диэлектрических свойств различных типов почв, виду углеводородов и почвенных вод. Вода, в частности, является основным фактором микроволнового нагрева из-за ее диэлектрических свойств, и поэтому для использования данного метода требуется высокая влажность почв [203].

Радиочастотный нагрев чаще всего применяется «*in situ*» (рисунок 1.12). Тепло подается электродами и антеннами, питаемыми от радиочастотного генератора. Время обработки, как правило, составляет порядка нескольких дней и

варьируются в зависимости от загрязняющего вещества, температуры, и используется ли данный метод в качестве самостоятельной или вспомогательной технологии.



Рисунок 1.12 - Схематическое изображение применения метода радиочастотного нагрева для очистки загрязненных углеводородами почв [203]

Автономный радиочастотный нагрев обычно используется для устранения низкомолекулярных углеводородов. Также, согласно некоторым источникам, используется в качестве предварительной обработки для удаления воды из нефтезагрязненных почв перед применением термической десорбции [203]. Известны попытки использовать радиочастотный нагрев для пиролиза загрязненных почв, но столкнулись с проблемами из-за недостаточной влажности обрабатываемых почв [210].

### 1.6.7 Методы продувки горячим воздухом и паром

*Нагнетание горячего воздуха (инжекция)* используется для повышения подвижности загрязняющих веществ и эффективности извлечения паром при очистке почв. Из-за низкой теплоемкости воздуха для нагрева почв до уровней, необходимых для десорбции углеводородов, требуются большие объемы воздуха высокой температуры (и, следовательно, высокими энергозатратами) [203].

Инжекция является процессом «*in situ*», который осуществляется через скважины или шнековые инъекционные каналы (рисунок 1.13). Известны результаты об использовании солнечных батарей, совместно с воздуходувками и нагнетательными скважинами в качестве метода получения горячего воздуха в солнечных и теплых районах. Пар часто используется в сочетании с горячим воздухом для более эффективного переноса десорбированной органики в вакуумную скважину [6, 203].

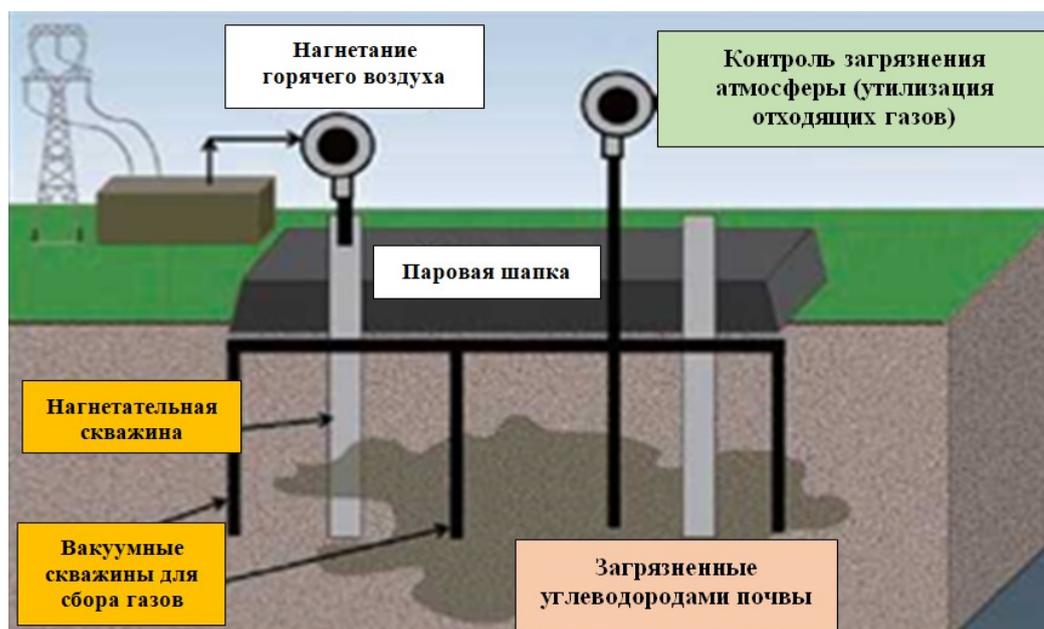


Рисунок 1.13- Схематическое изображение применения метода продувки горячим воздухом для очистки загрязненных углеводородами почв [203]

Нагнетание горячего воздуха обычно используется при биоремедиации и может применяться к любым углеводородным загрязнителям, от легких топлив до сырой нефти и креозотов. Некоторыми зарубежными исследованиями установлено, что нагнетание горячего воздуха повышает эффективность удаления нефти на 9% по сравнению с подачей воздуха температуры окружающей среды [176].

**Закачивание пара** впервые было разработано энергетической промышленностью для повышения нефтеотдачи и может использоваться отдельно или в тандеме с другими технологиями для повышения эффективности других методов очистки путем снижения вязкости загрязняющих веществ,

повышения мобильности или нагрева холодных почв для улучшения скорости биодegradации. Пар имеет более высокую теплоемкость, чем горячий воздух, обеспечивая более эффективный нагрев почв. Для подачи пара используют перепад давления для стимулирования конденсации пара и последующей десорбции и испарения летучих углеводородов. При нагнетании пара в толще почв возникает три различные зоны. Первая зона, «паровая зона», представляет собой близкую к изотермической, зону вблизи места нагнетания, где удаление характеризуется перегонкой пара и выталкиванием паром. Ниже по течению от этой зоны образуется «место накопления загрязняющих веществ». Вторая зона называется «зона переменной температуры» и формируется по потоку, где температура изменяется, и пар с загрязняющими элементами конденсируется. Зона три имеет название «зона температуры окружающей среды», включает в себя поток конденсированной воды и подвижных загрязняющих веществ [148, 176, 203].

Обычно применяются три основных метода подачи пара:

- паровые/вакуумные скважины;
- нагнетание пара через буровые колонки;
- нагнетание пара под зону загрязнения, который конденсируется и поступает вверх в виде горячей воды (рисунок 1.14).

После извлечения, пары обычно адсорбируются активированным углем. Пары удерживаются и удаляются на месте при помощи системы вакуумной экстракции. Содержание загрязняющих веществ в сточных водах также должно контролироваться для обеспечения экологической безопасности, особенно с учетом того, что поток конденсата может являться источником вторичного загрязнения грунтовых вод [203].

Подача пара может быть успешно применена для очистки почв от широкого спектра органических загрязнений, таких как тяжелые топливные масла. Впрыск пара наиболее эффективен для удаления органических загрязнений с температурой кипения менее 250 °С, хотя эффективность извлечения часто варьируется от 11% до 99 % в зависимости от типа почв (особенно для глин),

полярности загрязняющих веществ и давления пара. Эффективность удаления при использовании данной технологии отличается в различных почвенных средах. Например, некоторые зарубежные исследования показали, что, при прочих равных условиях, эффективность очистки от бензола, толуола, этилбензола и ксилола для песчаных почв составляет 99,5 %, для глинистых - 20 %; от нафталина для песчаных почв 99,9 %, для глинистых - 60 %; от полиароматических углеводородов для песчаных почв 97 %, для глинистых - 35 %; от фенола для песчаных почв 80 %, для глинистых - 20 % [203].

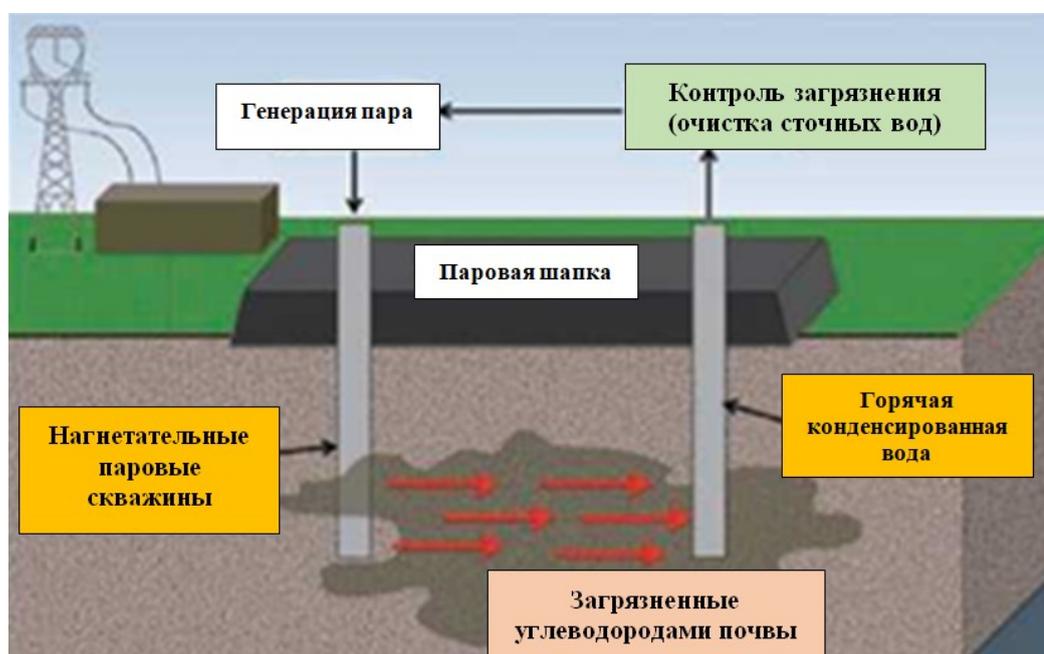


Рисунок 1.14 - Схематическое изображение применения метода продувки горячим воздухом для очистки загрязненных углеводородами почв [203]

Исходя из представленной информации по термическим методам очистки почв от углеводородов можно сделать вывод, что применение данных технологий получило широкое распространение за рубежом. В Российской Федерации на сегодняшний момент уделяют недостаточное внимание данному методу очистки почв от углеводородов.

При разработке технологий для снижения негативного воздействия производственной деятельности на окружающую среду с учетом экономических, технических, экологических и социальных факторов следует учитывать

требования к наилучшим доступным технологиям (НДТ) [64].

Исходя из этого, при выборе термической технологии, на основе которой предполагается разработка очистки почв от углеводородов на предприятиях минерально-сырьевого комплекса при возникновении локальных аварийных разливов и технологических утечек, представляющих собой точечное (неравномерное) загрязнение, были учтены основные положения по НДТ.

В 2017 году был утвержден и введен Национальный стандарт Российской Федерации «Наилучшие доступные технологии. Рекультивация земель и земельных участков, загрязненных нефтью и нефтепродуктами» (ГОСТ Р 57447-2017). Согласно данному нормативному документу среди прочих представленных физико-химических методов, применимых для очистки почв от нефти и нефтепродуктов, как самостоятельной технологии, так и в сочетании с другими способами, выделяется термическая десорбция [36].

При рассмотрении преимуществ и недостатков термических технологий, были выделены следующие ключевые моменты в пользу использования термической десорбции для очистки почв от углеводородов при возникновении локальных аварийных разливов и технологических утечек, представляющих собой точечное (неравномерное) загрязнение:

- термодесорбционная очистка может быть применима для широкого спектра загрязняющих почвы веществ, т.к. процесс десорбции протекает для всех загрязняющих веществ с температурой кипения ниже установленной температуры обработки [164, 172, 193, 203];

- термодесорбционная очистка может быть применима для большинства типов почв, что теоретически обуславливается незначительным отличием теплопроводности различных типов почв, т.к. наиболее существенными факторами теплопроводности для почв является влажность и плотность [7, 8, 65, 67, 124, 203], что нивелируется при испарении почвенной влаги и перемешивании. Также, наблюдается увеличение проницаемости при высушивании, особенно в случае плотных глинистых почв, для достаточной экстракции образующимся при нагревании паром [203].

Следует отметить, что при реализации термодесорбционной очистки целесообразно использование технологии «*ex situ*», т.к. в данном случае среднее время обработки составляет от нескольких минут до нескольких часов, в отличие от технологии «*in situ*», где для достижения снижения концентрации загрязняющих веществ требуется от нескольких недель до нескольких месяцев. Также, при реализации термодесорбционной очистки возможно использование существующего оборудования, в т.ч. мобильного.

Предположительно, при использовании термодесорбционной технологии возможен подбор оптимального режима обработки в диапазоне низких температур (далее - низкотемпературная десорбция) и времени обработки, что позволит частично сохранить свойства почв как питательного субстрата для растений с возможностью возврата в экосистему.

### **1.7 Выводы к первой главе**

1. Проблема загрязнения почв углеводородами остро стоит во всех отраслях народного хозяйства. Поступление нефти и нефтепродуктов в почвы сопровождается технологическими процессами на протяжении всего жизненного цикла углеводородного сырья. Локальные технологические утечки и аварийные разливы, представляющие собой точечное (неравномерное) загрязнение, могут привести к формированию техногенных геохимических аномалий в наземных ландшафтах, воздействуя на всю экосистему.

2. Необходимость очистки почв от углеводородов на предприятиях горной промышленности обусловлена потреблением топлива автомобильным и железнодорожным транспортом, смазочных материалов при эксплуатации оборудования, технических масел и т.д. Основные технологические процессы могут сопровождаться точечным поступлением нефтепродуктов в окружающую среду, которые зачастую остаются без внимания за счет отсутствия контроля их содержания в почве как не целевого загрязнителя отрасли.

3. Анализ преимуществ и недостатков существующих методов очистки почв от углеводородов показал, что не существует универсального метода и подход к

очистке в каждом случае практически индивидуален и обуславливается не только затратами на их реализацию и эффективность, но и природно-климатическими условиями территории.

4. В качестве основы для разработки метода очистки почв от углеводородов на предприятиях минерально-сырьевого комплекса предлагается использование термодесорбционной технологии «*ex situ*». Выбор обуславливается высокой эффективностью удаления (более 99 %) для широкого спектра загрязняющих веществ, коротким временем обработки, простотой технического обеспечения, возможностью применения для различных типов почв, при этом, возможен подбор оптимального низкотемпературного режима, при котором почвы остаются пригодными для возврата в экосистему.

## ГЛАВА 2 МОНИТОРИНГ ПОЧВ В ЗОНЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ОБЪЕКТОВ

### 2.1 Инженерно-экологическая съемка территорий производственных объектов и отбор проб почв

Технологические процессы с использованием нефтепродуктов на производственных объектах минерально-сырьевого комплекса могут приводить к возникновению локальных разливов и утечек с формированием устойчивого загрязнения поверхностного слоя почв [17-24, 142-145, 179].

Согласно ГОСТ 17.4.3.01-2017 «Охрана природы (ССОП). Почвы. Общие требования к отбору проб» локальные загрязнения представляют собой загрязнения на ограниченных территориях, вызванные точечными источниками загрязнения. При локальном загрязнении почв при определении пробных площадок для отбора проб рекомендуется применение системы концентрических окружностей, которые должны располагаться на дифференцированных расстояниях от источника загрязнения. Также, при определении границ загрязнения при аварийных ситуациях, размер и контур исследуемой территории может определяться либо по прямым, либо по косвенным признакам (например, по угнетению растительного покрова) [89].

Согласно ГОСТ 17.4.4.02-2017 «Охрана природы (ССОП). Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа» при контроле загрязнения нефтью и нефтепродуктами, объединенную пробу с одной пробной площадки получают путем смешивания не менее чем пяти точечных проб, отобранных послойно с глубины 0-5 и 5-20 см, что связано с тем, что именно в верхнем слое почвы накапливается их основное количество [9, 54].

При проведении инженерно-экологической съемки, включающей отбор проб почв с пробных площадок на территории производственных объектов, учитывалась совокупность требований к отбору проб согласно действующей нормативной документации РФ. При идентификации потенциально загрязненных

земель, пробные площадки, согласно авторским исследованиям, подразделялись на различные участки:

- частично или полностью лишенные растительности и/или на которых определяются четкие границы разлива при свежем загрязнении (визуальная оценка);

- с почвами, имеющими характерный запах нефтепродуктов различной интенсивности (органолептическая оценка);

- вблизи производственных объектов с повышенной вероятностью возникновения локальных утечек и разливов (субъективная вероятностная оценка) [17, 145, 179].

Следует отметить, что отбор проб почв на потенциально загрязненных пробных площадках проводился на участках различных категорий. При идентификации свежего пятна загрязнения определялась площадь разлива.

Все образцы почв при транспортировке и для хранения были помещены в тару из темного стекла с притертой крышкой с целью предотвращения трансформации нефтепродуктов под воздействием ультрафиолетового света и испарения на открытом воздухе.

Было изучено две группы производственных объектов минерально-сырьевого комплекса, как основных источников поступления нефтепродуктов в почвы:

1. резервуарные парки - 5 объектов (возникновение локальных разливов и утечек обуславливается наличием сливо-наливных эстакад);

2. 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). Схемы расположения и характеристики пробных площадок на исследуемых

территориях представлены в Приложении А.

Из каждой группы производственных объектов выделена наиболее представительная территория по результатам полевых исследований (по степени угнетения растительности и интенсивности запаха нефтепродуктов).

Представительная территория группы резервуарных парков представляет собой производственную площадку площадью ~23,7 га. Основными видами нефтепродуктов, подлежащих хранению на исследуемой территории, являются дизельное топливо и бензин. Территория расположения производственного объекта относится к таежной и таёжно-лесной почвенно-климатической зоне России: климат умеренно-холодный, влажный, есть и многолетняя мерзлота, но почва оттаивает примерно на сто сантиметров. Данную почвенно-климатическую зону имеет ~50 % России. Почвы территории исследуемого производственного объекта относятся к типу подзолистых, при этом влажные и с небольшим содержанием гумуса. Большая часть растительности представлена елями, березами, лиственницами, мхами, соснами, пихтами [145].

Учитывая особенности производственной площадки, а именно тем, что большая часть забетонирована или заасфальтирована, пробные площадки располагались по периметру резервуарного парка и вдоль сливо-наливной эстакады. Были установлены места потенциального загрязнения почв по выделенным признакам. Всего было заложено 8 пробных площадок (7 - по периметру исследуемого объекта и 1 - фоновый участок почв, не подверженный техногенному воздействию исследуемого объекта), расположение которых представлено на рисунке 2.1. Характеристика пробных площадок представлена в таблице 2.1 [145, 179].

С каждой пробной площадки были получены объединенные пробы, отобранные соответственно с глубины 0-5 и 5-20 см. Таким образом, всего на территории промышленной площадки, которая является представительной территорией группы резервуарных парков, было отобрано 16 объединенных проб почв. Пример отбора проб представлен на рисунке 2.2.

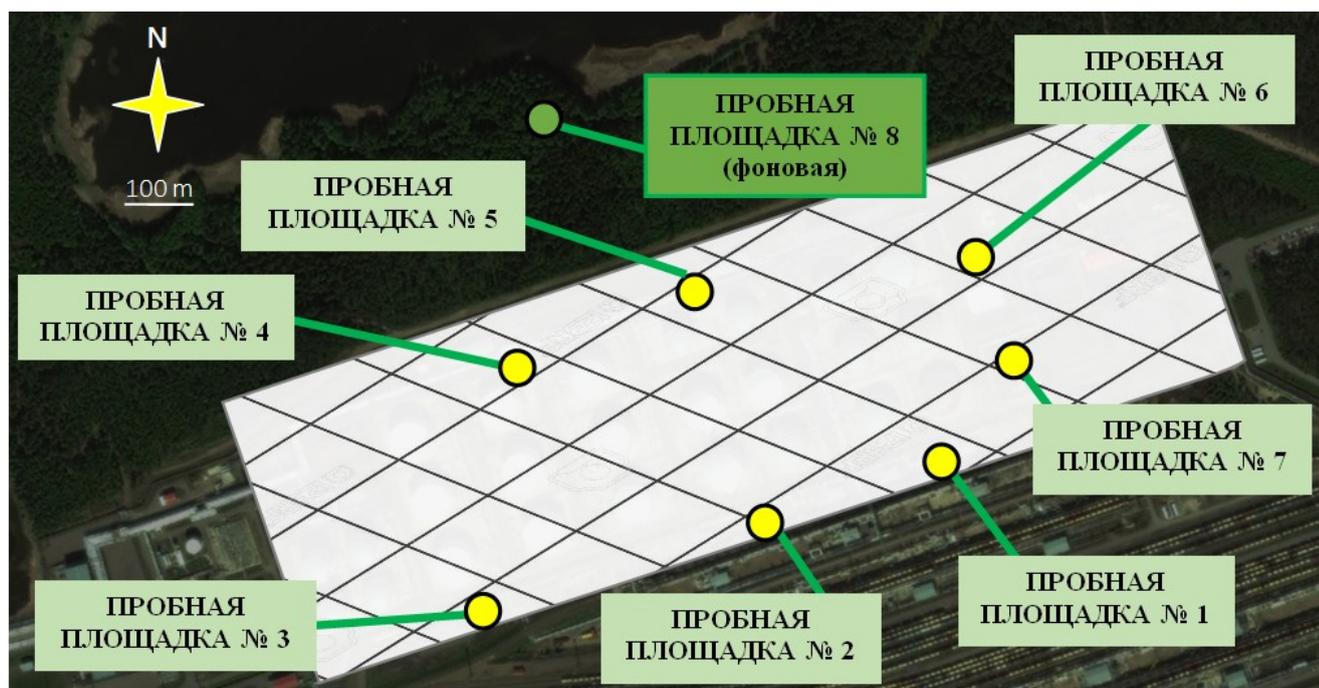


Рисунок 2.1 - Схема расположения пробных площадок для отбора проб почв на наиболее представительной территории группы исследуемых резервуарных парков (спутниковая карта получена при помощи картографического сервиса HERE Maps)

Таблица 2.1 - Характеристики пробных площадок наиболее представительной территории группы исследуемых резервуарных парков

№ 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. Полностью лишены растительности.	Ярковывраженный запах нефтепродуктов
3	Свежие пятна нефтепродуктов площадью около 3 и 5 м <sup>2</sup> соответственно.	
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 2.2 - Отбор проб и определение площади разлива свежего пятна загрязнения (на примере отбора проб с пробных площадок группы исследуемых резервуарных парков)

Представительная территория группы исследуемых станций обслуживания карьерной техники представляет собой производственную площадку крупного горнодобывающего предприятия Курской магнитной аномалии площадью ~4,4 га. Территория расположения производственного объекта относится к лесостепной почвенно-климатической зоне России: климат умеренно-теплый, умеренно-влажный, осадков выпадает столько же, сколько испаряется влаги, но возможны засухи. Почвы территории исследуемого производственного объекта являются серыми лесными, гумуса довольно много, почва является плодородной [145, 179]. Основная часть земель района расположения объекта занята сельскохозяйственными угодьями и естественными лесами и лесонасаждениям.

Всего было заложено 5 пробных площадок, которые расположены по периметру огороженной и заасфальтированной территории станции обслуживания карьерной техники, а также 1 пробная площадка для отбора проб почв с целью получения фонового значения содержания нефтепродуктов, т.е. не подверженный техногенному воздействию исследуемого объекта участок [145, 179]. Были установлены места потенциального загрязнения почв по выделенным признакам. Схема расположения пробных площадок представлена на рисунке 2.3, характеристика пробных площадок представлена в таблице 2.2.

Отбор проб почв, транспортировка и хранение проводились аналогичным способом. Всего было получено 12 объединенных проб (по 2 пробы с каждой площадки, отобранных соответственно с глубины 0-5 и 5-20 см).

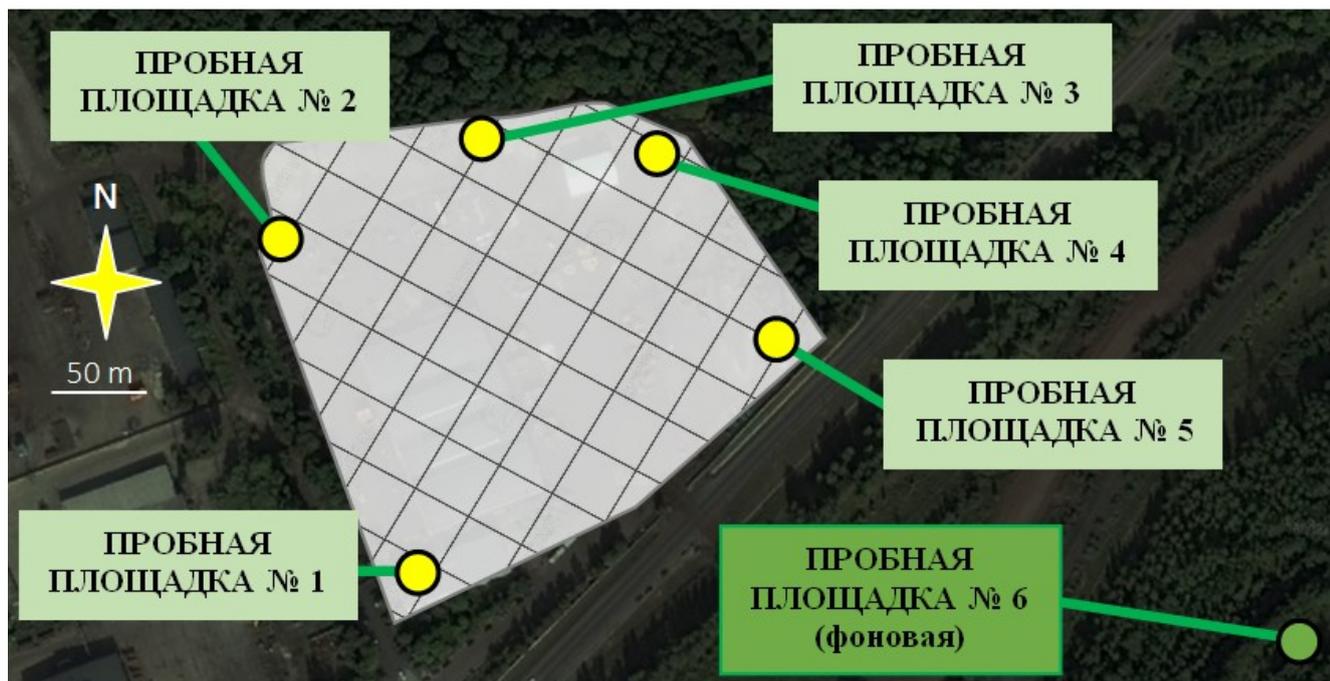


Рисунок 2.3 - Схема расположения пробных площадок для отбора проб почв на наиболее представительной территории группы исследуемых станций обслуживания карьерной техники (спутниковая карта получена при помощи картографического сервиса HERE Maps)

Таблица 2.2 - Характеристики пробных площадок наиболее представительной территории группы исследуемых станций обслуживания карьерной техники

№ пробной площадки	Визуальная и субъективная вероятностная оценка	Органолептическая оценка
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 вблизи места формирования ливневого стока (предположительно). Наблюдается угнетение растительности.	Слабовыраженный запах нефтепродуктов
4	Участок расположен на границе лесной зоны и производственной площадки приблизительно в месте формирования ливневого стока (предположительно). Практически полностью лишен растительности.	Ярковывраженный запах нефтепродуктов
5	Участок расположен на границе лесной зоны и производственной площадки вблизи места формирования ливневого стока (предположительно). Наблюдается угнетение растительности.	Слабовыраженный запах нефтепродуктов
6	Фоновый участок почв. Угнетение растительности отсутствует.	Без запаха нефтепродуктов

## 2.2 Лабораторные исследования проб почв

При проведении оценки уровня загрязнения почв нефтепродуктами в лабораторных условиях (валовое содержание) на сегодняшний момент используются четыре основных метода, таких как гравиметрический, флуориметрический, спектрофотометрический и хроматографический, имеющих свои достоинства и недостатки.

Гравиметрический метод (признанный арбитражным) не требует проведения градуировки и, соответственно, использования стандартных образцов, что является главным преимуществом рассматриваемого метода. Однако, при испарении растворителя, в котором находятся экстрагируемые нефтепродукты, происходит потеря легких фракций, что влечет за собой неправильную интерпретацию валового содержания исследуемого поллютанта [54, 89].

Говоря о флуориметрическом методе, можно отметить, что он имеет низкий предел обнаружения нефтепродуктов (порядка 0,005 мг/г), требует малого объема пробы почв и не требует сложного оборудования. В качестве недостатка можно выделить то, что эффект флуоресценции наблюдается только у тех нефтепродуктов, которые имеют в своем составе ароматические углеводороды [85, 129, 133].

В отличие от флуориметрического метода, при использовании спектрофотометрии, наблюдается более стабильный аналитический сигнал вне зависимости от содержания ароматических углеводородов [60]. При этом, известны исследования, доказывающие, что такие нефтепродукты как бензин, дизельное топливо, моторное масло и отработанное масло имеют схожие спектры в ближней инфракрасной области, обосновывая возможность правильного определения валового содержания поллютанта в почвах [26, 45, 88]. Однако, для проведения исследований обычно требуется достаточно сложное инструментальное сопровождение.

Главным достоинством хроматографического метода является возможность определения как валового содержания нефтепродуктов, так и установления их

состава, однако метод имеет более высокий предел обнаружения по отношению к флуориметрическому и спектрофотометрическому методам [106, 120, 206].

Таким образом, проанализировав достоинства и недостатки основных методов, для проведения лабораторных исследований по определению валового содержания нефтепродуктов в почвах были выбраны флуориметрический и спектрофотометрический методы. Выбор обосновывается простотой эксплуатации оборудования, низким пределом обнаружения (в случае применения флуориметрического метода) и схожестью спектров большинства нефтепродуктов в ближней инфракрасной области при использовании спектрофотометрического метода. При этом, проведение измерений несколькими методами обычно позволяет исключить неправильную интерпретацию и обеспечить достоверность полученных результатов.

### **2.2.1 Определение валового содержания нефтепродуктов в почвах флуориметрическим методом**

При определении валового содержания нефтепродуктов в пробах почв флуориметрическим методом использовалась стандартная методика ПНД Ф 16.1:2.21-98 «Количественный химический анализ почв. Методика измерений массовой доли нефтепродуктов в пробах почв и грунтов флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02» (М-03-03-2012).

Предварительно была проведена градуировка анализатора жидкости «Флюорат-02-3М» согласно методике измерений [99]. Проведение измерений заключалось в последовательном выполнении следующих операций:

- пробоподготовка почв, заключающаяся в высушивании при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния почв с дальнейшим их измельчением в фарфоровой ступке и просеиванием через сито с размером ячеек 1 мм;

- экстракция нефтепродуктов из навесок проб почв (массой от 0,9 до 1,1 грамма, взятую с точностью  $\pm 0,01$  грамм) путем их помещения в коническую колбу, добавлением 10 см<sup>3</sup> гексана и интенсивным перемешиванием в течение 15 минут (рисунок 2.4);

- декантирование полученных экстрактов через бумажные фильтры «красная лента», повторная экстракция в течение 5 минут и декантация (с целью повышения степени экстракции нефтепродуктов из почв), объединение полученных экстрактов в мерных колбах объемом 25 см<sup>3</sup>, доведение содержимого колб до метки гексаном (рисунок 2.4);

- измерение массовой концентрации нефтепродуктов в полученных экстрактах на анализаторе жидкости «Флюорат-02-3М»;

- обработка результатов измерений, заключающаяся в пересчете из массовых концентрации нефтепродуктов в экстрактах (мг/дм<sup>3</sup>) в массовые концентрации в пробах почв (мг/кг) по формуле 2.1:

$$X = \frac{C_{\text{изм}} \cdot V_{\Gamma} \cdot K_1}{m} \quad (2.1)$$

где  $C_{\text{изм}}$  - массовая концентрация нефтепродуктов в гексановом экстракте, мг/дм<sup>3</sup>;

$V_{\Gamma}$  - суммарный объем гексанового экстракта (25 см<sup>3</sup>);

$K_1$  - коэффициент разбавления экстракта;

$m$  - масса почвы, взятая для анализа.



Рисунок 2.4 - Подготовка проб почв для анализа по определению массовой концентрации нефтепродуктов флуориметрическим методом

Результаты определения содержания нефтепродуктов в пробах почв, отобранных со всех территорий резервуарных парков и станций карьерной техники представлены в Приложении Б (горизонт А0 - пробы почв, отобранные с глубины 0-5 см; А1 - с глубины 5-20 см).

Результаты определения содержания нефтепродуктов в пробах почв, отобранных с наиболее представительных территорий исследуемых групп

производственных объектов минерально-сырьевого комплекса представлены в таблицах 2.3 и 2.4.

Таблица 2.3 - Содержание нефтепродуктов в почвах наиболее представительной территории группы исследуемых резервуарных парков

№ пробной площадки	Горизонт отбора проб	Содержание нефтепродуктов по горизонтам, мг/кг	Среднее содержание нефтепродуктов в слое 0-20 см, мг/кг
1	A0	7000	5800
	A1	4600	
2	A0	6700	7200
	A1	7600	
3	A0	16000	16500
	A1	17000	
4	A0	80	70
	A1	60	
5	A0	150	160
	A1	170	
6	A0	30	25
	A1	20	
7	A0	30	35
	A1	40	
8 (фоновая)	A0	200	180
	A1	160	

Таблица 2.4 - Содержание нефтепродуктов почвах наиболее представительной территории исследуемой группы станций обслуживания карьерной техники

№ пробной площадки	Горизонт отбора проб	Содержание нефтепродуктов по горизонтам, мг/кг	Среднее содержание нефтепродуктов в слое 0-20 см, мг/кг
1	A0	400	350
	A1	300	
2	A0	600	600
	A1	600	
3	A0	2700	2200
	A1	1700	
4	A0	7800	8000
	A1	8200	
5	A0	2800	2000
	A1	1400	
6 (фоновая)	A0	130	120
	A1	110	

В таблице 2.5 представлены коэффициенты контрастности относительно фона (далее -  $K_{Сф}$ ), т.к. значение предельно-допустимой концентрации (далее - ПДК) для нефтепродуктов в почвах не установлено. Коэффициенты контрастности представлены для всех территорий исследуемых групп производственных объектов.

Таблица 2.5 - Коэффициенты контрастности относительно фона ( $K_{Сф}$ ) по результатам анализа содержания нефтепродуктов в почвах флуориметрическим методом

пробные площадки	$K_{Сф}$ (РЕЗЕРВУАРНЫЕ ПАРКИ)					
	1	2	3	4	5	
1	9,2	50,5	32,2	28,0	12,9	
2	3,8	27,3	40,0	11,0	23,8	
3	9,2	0,2	91,7	33,0	14,0	
4	18,8	0,4	0,4	79,5	17,1	
5	фоновая	1,1	0,9	45,0	фоновая	
6	-	2,5	0,1	фоновая	-	
7	-	2,4	0,2	-	-	
8	-	4,3	фоновая	-	-	
9	-	60,5	-	-	-	
10	-	фоновая	-	-	-	
пробные площадки	$K_{Сф}$ (СТАНЦИИ ОБСЛУЖИВАНИЯ КАРЬЕРНОЙ ТЕХНИКИ)					
	1	2	3	4	5	6
1	11,3	15,0	0,1	50,0	2,9	7,2
2	5,1	5,6	2,0	4,6	5,0	11,9
3	47,1	1,2	26,6	21,1	18,3	3,0
4	82,5	1,8	3,4	27,2	66,7	15,2
5	2,7	17,4	19,4	фоновая	16,7	2,2
6	43,8	фоновая	фоновая	-	фоновая	2,0
7	фоновая	-	-	-	-	фоновая

По полученным результатам установлено, что наблюдается превышение фоновых значений нефтепродуктов практически на всех пробных площадках территорий резервуарных парков и станций обслуживания карьерной техники. Следует отметить, что не на всех пробных площадках, характеризующихся  $K_{Сф} \geq 1$  наблюдаются признаки угнетения растительности и присутствует запах нефтепродуктов.

## 2.2.2 Определение валового содержания нефтепродуктов в почвах методом инфракрасной спектроскопии

При определении валового содержания нефтепродуктов в пробах почв спектрофотометрическим методом использовалась стандартная методика РД 52.18.575-96 «Методические указания. Определение валового содержания нефтепродуктов в пробах почвы методом инфракрасной спектроскопии. Методика выполнения измерений».

Измерения проводились при помощи инфракрасного спектрометра с преобразованием Фурье фирмы SHIMADZU (IRAffinity-1), градуировка которого была произведена предварительно согласно методическим указаниям [103], при последовательном выполнении следующих операций:

- пробоподготовка почв, заключающаяся в высушивании при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния почв с дальнейшим их измельчением в фарфоровой ступке и просеиванием через сито с размером ячеек 1 мм;

- экстракция нефтепродуктов из навесок проб почв (массой ~ 1 грамм) путем их помещения в стеклянные стаканы с закрывающейся крышкой, добавлением 5 см<sup>3</sup> четырёххлористого углерода (рисунок 2.5) и интенсивным перемешиванием в течение 6 часов;

- декантирование полученных экстрактов через подготовленные бумажные фильтры «белая лента»;

- измерение массовой концентрации нефтепродуктов в полученных экстрактах на ИК-Фурье спектрометре IRAffinity-1 (рисунок 2.5);

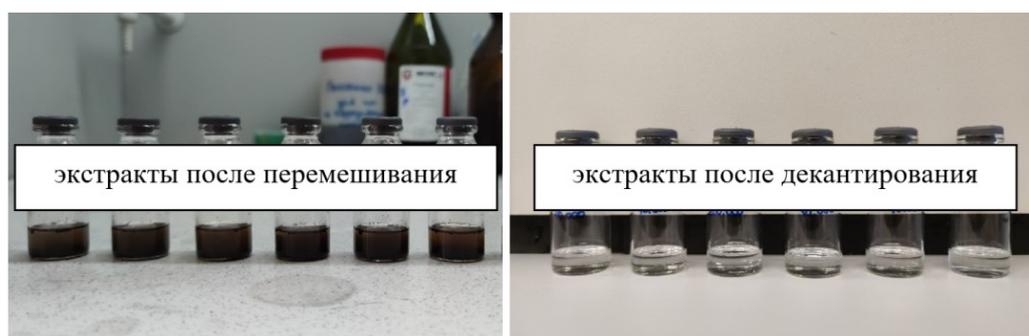


Рисунок 2.5 - Подготовка проб почв для анализа по определению массовой концентрации нефтепродуктов методом инфракрасной спектроскопии

- обработка результатов измерений, заключающаяся в пересчете из массовых концентрации нефтепродуктов в экстрактах (мг/дм<sup>3</sup>) в массовые концентрации в пробах почв (мг/кг) по формуле 2.2:

$$X = \frac{C_{\text{изм}} \cdot V_{\text{чху}} \cdot K_1}{m} \quad (2.2)$$

где  $C_{\text{изм}}$  - массовая концентрация нефтепродуктов в четыреххлористом экстракте, полученная путем обработки измеренных значений оптической плотности, мг/дм<sup>3</sup>;

$V_{\text{чху}}$  - суммарный объем четыреххлористого экстракта (5 см<sup>3</sup>);

$K_1$  - коэффициент разбавления экстракта;

$m$  - масса почвы, взятая для анализа.

Результаты валового содержания нефтепродуктов в пробах почв, отобранных со всех территорий резервуарных парков и станций обслуживания карьерной техники представлены в Приложении В (горизонт А0 - пробы почв, отобранные с глубины 0-5 см; А1 - с глубины 5-20 см).

Результаты валового содержания нефтепродуктов в пробах почв, отобранных с представительных территорий резервуарного парка и станции обслуживания карьерной техники представлены в таблицах 2.6 и 2.7 (горизонт А0 - пробы почв, отобранные с глубины 0-5 см; А1 - с глубины 5-20 см).

Таблица 2.6 - Валовое содержание нефтепродуктов в почвах с территории резервуарного парка (метод инфракрасной спектроскопии)

№ пробной площадки	Горизонт отбора проб	Содержание нефтепродуктов по горизонтам, мг/кг	Среднее содержание нефтепродуктов в слое 0-20 см, мг/кг
1	А0	4950	4750
	А1	4550	
2	А0	5100	5750
	А1	6400	
3	А0	19000	18000
	А1	17000	
4	А0	670	570
	А1	460	
5	А0	900	800
	А1	700	

## Продолжение таблицы 2.6

6	A0	менее 25	менее 25
	A1	менее 25	
7	A0	менее 25	менее 25
	A1	менее 25	
8 (фоновая)	A0	190	190
	A1	190	

Таблица 2.7 - Валовое содержание нефтепродуктов почвах с территории парка карьерной техники (метод инфракрасной спектроскопии)

№ пробной площадки	Горизонт отбора проб	Содержание нефтепродуктов по горизонтам, мг/кг	Среднее содержание нефтепродуктов в слое 0-20 см, мг/кг
1	A0	300	300
	A1	300	
2	A0	900	800
	A1	700	
3	A0	1700	1500
	A1	1300	
4	A0	8200	7650
	A1	7100	
5	A0	1600	1600
	A1	1600	
6 (фоновая)	A0	120	110
	A1	100	

В таблице 2.8 представлены коэффициенты контрастности относительно фона ( $K_{Сф}$ ). Коэффициенты контрастности представлены для всех территорий исследуемых групп производственных объектов.

По полученным результатам также установлено, что наблюдается превышение фоновых значений нефтепродуктов в почвах практически на всех пробных площадках территорий резервуарных парков и станций обслуживания карьерной техники. Аналогичным образом, не на всех пробных площадках исследуемых групп производственных объектов, характеризующихся  $K_{Сф} \geq 1$  наблюдаются признаки угнетения растительности и присутствует запах нефтепродуктов.

Таблица 2.8 - Коэффициенты контрастности относительно фона ( $K_{C\phi}$ ) по результатам анализа содержания нефтепродуктов в почвах методом инфракрасной спектроскопии

пробные площадки	$K_{C\phi}$ (РЕЗЕРВУАРНЫЕ ПАРКИ)					
	1	2	3	4	5	
1	7,3	42,5	25,0	15,0	8,0	
2	1,8	30,0	30,3	8,6	18,6	
3	13,6	менее 0,1	94,7	21,4	13,8	
4	16,4	менее 0,1	3,0	52,9	12,0	
5	фоновая	0,5	4,2	39,3	фоновая	
6	-	2,5	менее 0,1	фоновая	-	
7	-	2,0	менее 0,1	-	-	
8	-	2,0	фоновая	-	-	
9	-	75,0	-	-	-	
10	-	фоновая	-	-	-	
пробные площадки	$K_{C\phi}$ (СТАНЦИИ ОБСЛУЖИВАНИЯ КАРЬЕРНОЙ ТЕХНИКИ)					
	1	2	3	4	5	6
1	8,3	11,0	менее 0,1	60,0	2,7	10,2
2	2,5	5,3	1,3	2,6	7,3	12,4
3	55,8	0,9	22,9	20,6	13,6	3,0
4	75,0	1,6	4,1	36,3	69,5	19,2
5	3,8	14,1	17,4	фоновая	14,5	2,2
6	43,3	фоновая	фоновая	-	фоновая	2,8
7	фоновая	-	-	-	-	фоновая

Сопоставляя результаты, полученные при определении валового содержания нефтепродуктов в исследуемых почвах флуориметрическим методом и методом инфракрасной спектроскопии, было установлено, что наблюдается расхождение результатов (таблица 2.9).

Расхождение результатов может обуславливаться несколькими факторами. В первую очередь, согласно существующим исследованиям, аналитический сигнал при использовании метода инфракрасной спектроскопии практически не зависит от вида углеводородного загрязнителя, поступившего в почву, в отличие от флуориметрического метода.

Также, расхождение результатов может обуславливаться погрешностью измерений. Согласно методике ПНД Ф 16.1:2.21-98 (флуориметрический метод), значение погрешности измерений составляет от 25 до 40 % в зависимости от диапазона измерений. Методика РД 52.18.575-96 (метод инфракрасной спектроскопии) обеспечивает выполнение измерений содержания НП в почвах с погрешностью, не превышающей 30 %.

Таблица 2.9 - Сопоставление результатов определения содержания нефтепродуктов в почвах различными методами (на примере результатов анализа почв представительных объектов)

№ пробной площадки	Среднее содержание нефтепродуктов в слое 0-20 см ( $C_{нп1}$ ), мг/кг (флуориметрический метод)	Среднее содержание нефтепродуктов в слое 0-20 см ( $C_{нп2}$ ), мг/кг (метод инфракрасной спектроскопии)	Расхождение результатов $ \frac{C_{нп1}}{C_{нп2}} \cdot 100 - 100 $ , %
<b>Почвы резервуарного парка</b>			
1	5798	4570	27
2	7113	5758	24
3	16638	18147	8
4	68	568	88
5	160	811	80
6	23	менее 25	-
7	33	менее 25	-
8 (фоновая)	181	192	6
<b>Почвы парка карьерной техники</b>			
1	351	311	13
2	604	804	25
3	2190	1511	45
4	8000	7640	5
5	2060	1579	30
6 (фоновая)	120	113	6

### 2.2.3 Определение содержания гумуса в почвах

Содержание гумуса в почвах является важнейшим показателем при оценке плодородия и представляет собой органическое вещество, содержащее питательные вещества для высших растений. Крайне важно обеспечить сохранение гумуса или его восполнение в достаточном количестве при

осуществлении мероприятий по очистке почв от загрязняющих веществ с последующим их возвратом в место изъятия с целью восстановления качества почв как питательного субстрата для растений. В таком случае обязательным определяемым показателем в лабораторных условиях является общее количество гумуса в почвах, отобранных с фоновой пробной площадки.

Прямых методов определения общего количества гумуса в почвах на сегодняшний день не существует. Косвенным приемом по определению общего количества гумуса является вычисление содержания его по количеству общего органического углерода. Предполагается, что среднее содержание углерода в гумусе равно 58 %, поэтому общее количество его в почве можно вычислить путем умножения процентного содержания общего органического углерода в почве на коэффициент 1,724. Этот коэффициент является условным и дает приблизительное представление об общем количестве гумуса [122].

Определение содержания гумуса проводилось в почвах, отобранных с фоновых пробных площадок резервуарных парков и станций обслуживания карьерной техники.

Перед непосредственным определением органического углерода была проведена пробоподготовка с целью удаления неорганического углерода. Для достижения данной цели были отобраны навески почв интервале 0,1-0,2 грамм и помещены в керамические «лодочки» с добавлением 1 мл азотной кислоты ( $0,5 \text{ моль/дм}^3$ ). Далее «лодочки» устанавливались в вытяжной шкаф под ИК-лампу и выдерживались до полного испарения кислоты (рисунок 2.6).



Рисунок 2.6 - Пробоподготовка почв для определения общего органического углерода

Определение содержания общего органического углерода проводилось при помощи анализатора TOC-V CSH (рисунок 2.7).



Рисунок 2.7 Анализатор TOC-V CSH: слева - общий вид анализатора; справа - загрузка пробы почв в анализатор

Полученные значения содержания общего органического углерода пересчитываются на процентное соотношение в зависимости от массы навески по формуле 2.3:

$$C_{c\%} = \frac{m_c}{m} * 100\% \quad (2.3)$$

где  $C_{c\%}$  - процентное содержание гумуса в почве;

$\frac{m_c}{m}$  - отношение массы органического углерода к массе навески почвы, мг.

Содержание гумуса в почве рассчитывается по формуле 2.4:

$$C_{\text{гумуса}\%} = C_{c\%} * 1,724 \quad (2.4)$$

Массы взятых навесок для анализа, полученные результаты массового содержания органического углерода, процентное содержание органического углерода и количество гумуса в почвах фоновых участков представлены в таблице 2.10.

Согласно результатам анализа, общее содержание гумуса на фоновых участках почв, относящихся к типу подзолистых, составило от 1,20 до 3,50 %, что соответствует справочным данным для данного типа (в среднем от 1,5 до 7 %). Для серых лесных почв диапазон общего содержания гумуса в среднем составляет

от 3 до 8 % (по результатам анализа было получено значение от 3,92 до 6,15 %) [11, 25, 55, 56].

Таблица 2.10 - Результаты определения содержания гумуса в почвах фоновых участков исследуемых групп производственных объектов минерально-сырьевого комплекса

№ объекта в группе	Горизонт отбора проб	Масса навески, мг	Количество углерода, мг	Количество углерода, %	Количество гумуса, %	Среднее количество гумуса в слое 0-20 см, %
<b>РЕЗЕРВУАРНЫЕ ПАРКИ</b>						
1	A0	121,2	0,984	0,812	1,40	1,20
	A1	120,0	0,696	0,580	1,00	
2	A0	120,9	2,034	1,682	2,90	2,80
	A1	120,5	1,887	1,566	2,70	
3	A0	122,1	1,190	0,974	1,68	1,59
	A1	121,9	1,061	0,870	1,50	
4	A0	122,1	4,002	3,277	5,65	5,50
	A1	121,7	3,777	3,103	5,35	
5	A0	120,2	2,559	2,129	3,67	3,50
	A1	123,3	2,382	1,932	3,33	
<b>СТАНЦИИ ОБСЛУЖИВАНИЯ КАРЬЕРНОЙ ТЕХНИКИ</b>						
1	A0	110,9	2,348	2,117	3,65	3,40
	A1	114,7	2,096	1,827	3,15	
2	A0	120,3	3,140	2,610	4,50	4,45
	A1	120,1	3,065	2,552	4,40	
3	A0	115,4	4,224	3,660	6,31	6,15
	A1	116,0	4,030	3,474	5,99	
4	A0	120,7	4,138	3,428	5,91	5,90
	A1	123,5	4,219	3,416	5,89	
5	A0	121,1	2,620	2,164	3,73	3,92
	A1	121,5	2,897	2,384	4,11	
6	A0	122,1	3,400	2,784	4,80	4,73
	A1	122,7	3,317	2,703	4,66	

### 2.3 Выводы ко второй главе

1. В результате хозяйственной деятельности производственных объектов

минерально-сырьевого комплекса происходит загрязнение почв нефтепродуктами. По результатам инженерно-экологической съемки территорий резервуарных парков и станций обслуживания карьерной техники установлено, что происходит загрязнение на ограниченных территориях, вызванное точечным (неравномерным) поступлением нефтепродуктов, проявляющееся в виде угнетения в различной степени или полной гибели растительности, при этом почвы имеют характерный запах нефтепродуктов различной интенсивности.

2. По результатам определения содержания нефтепродуктов в почвах флуориметрическим методом и методом инфракрасной спектроскопии было выявлено расхождение результатов, что может обуславливаться несколькими факторами. В первую очередь, согласно существующим исследованиям, аналитический сигнал при использовании метода инфракрасной спектроскопии практически не зависит от вида углеводородного загрязнителя, поступившего в почву, в отличие от флуориметрического метода. Также, расхождение результатов может обуславливаться погрешностью измерений. При использовании флуориметрического метода значение погрешности измерений составляет от 25 до 40 %, для метода инфракрасной спектроскопии - не превышает 30 %.

3. При анализе результатов содержания нефтепродуктов в почвах резервуарных парков и станций обслуживания карьерной техники было выявлено, что наблюдается превышение фоновых значений практически на всех пробных площадках. В ходе исследований установлено, что коэффициент контрастности относительно фона (исключая участки с содержанием нефтепродуктов ниже фонового уровня) при измерении флуориметрическим методом для почв резервуарных парков составляет от 1,1 до 80,0; для почв станций обслуживания карьерной техники - от 1,2 до 83,0; при измерении методом инфракрасной спектроскопии: для почв резервуарных парков - от 1,8 до 95,0; для почв станций обслуживания карьерной техники - от 1,3 до 75,0.

## **ГЛАВА 3 ОЦЕНКА СТЕПЕНИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВ НЕФТЕПРОДУКТАМИ**

### **3.1 Исследование методов определения содержания нефтепродуктов в почве**

Полученные ранее результаты содержания нефтепродуктов в почвах флуоресцентным методом и методом инфракрасной спектromетрии характеризуются расхождением значений в пределе от 4 до 90 %.

При организации и проведении мониторинговых мероприятий, направленных на определение в почвах нефтепродуктов необходимо обеспечение достоверности результатов аналитических исследований с целью предотвращения неправильной интерпретации содержания поллютанта.

Основными видами нефтепродуктов, контроль за которыми необходимо осуществлять на территории различных производственных объектов минерально-сырьевого комплекса, являются бензин, дизельное топливо и различные горюче-смазочные масла, как самые распространенные в эксплуатации продукты переработки углеводородного сырья.

Целью исследования являлось сравнение аналитических сигналов флуоресцентного метода и метода инфракрасной спектromетрии при построении градуировочных графиков по различным видам нефтепродуктов с аналитическими сигналами государственных стандартных образцов (далее - ГСО), используемых при градуировке лабораторного оборудования согласно стандартным методикам.

Для экспериментальных исследований были взяты следующие представители основных видов нефтепродуктов (с указанием используемых далее аббревиатур):

- бензин АИ-95 (Б);
- дизельное топливо Евро-5 (ДТ);
- минеральное масло высокоразфинированное (глубокой очистки) R-2 (ММ);
- синтетическое моторное масло 5W-40 (СМ);
- полусинтетическое трансмиссионное масло GL-4 75W-90 (ПМ).

### 3.1.1 Изучение интенсивности флуоресценции различных градуировочных растворов

При градуировке анализатора жидкости «Флюорат-02-3М» согласно стандартной методике ПНД Ф 16.1:2.21-98 используется ГСО 7950-2001 с аттестованным значением массовой концентрации нефтепродуктов  $1000 \text{ мг/дм}^3$ . При этом стандартный образец представляет собой раствор турбинного масла Т22 (ГОСТ 32-74) в гексане.

Поскольку при формировании аналитического сигнала участвуют только ароматические углеводороды, то различные виды исследуемых нефтепродуктов (бензины, дизельные топлива, минеральные, полусинтетические и синтетические масла) могут существенно отличаться по интенсивности флуоресценции, даже в пределах одного вида [49, 72, 123]. Таким образом, в случае отличия определяемых компонентов или смеси нефтепродуктов от градуировочного вещества (турбинного масла Т22) велика вероятность возникновения неопределенности измерений, за счет ограниченной области применения существующей методики, что может привести к существенному снижению точности измерения и неправильной идентификации содержания нефтепродуктов в почвах при последующей обработке результатов [73, 117].

Одним из путей устранения данной неопределенности может служить приближение состава градуировочного раствора нефтепродуктов к группе нефтепродуктов, загрязнение которыми необходимо оценить в почвах.

Таким образом, гравиметрическим методом при помощи шприца для хроматографии было приготовлено 5 исходных растворов, представляющих собой растворенные в гексане исследуемые нефтепродукты с концентрацией  $1000 \text{ мг/дм}^3$  (рисунок 3.1).

Последующим разбавлением исходных растворов были получены градуировочные растворы для каждого из исследуемых нефтепродуктов с концентрациями 5 и  $10 \text{ мг/дм}^3$  соответственно. Также были приготовлены градуировочные растворы (с аналогичными концентрациями) с использованием

ГСО 7950-2001. Полученные растворы были проанализированы на анализаторе жидкости «Флюорат-02-3М» с получением значений интенсивности флуоресценции (в условных единицах) для последующей обработки результатов.

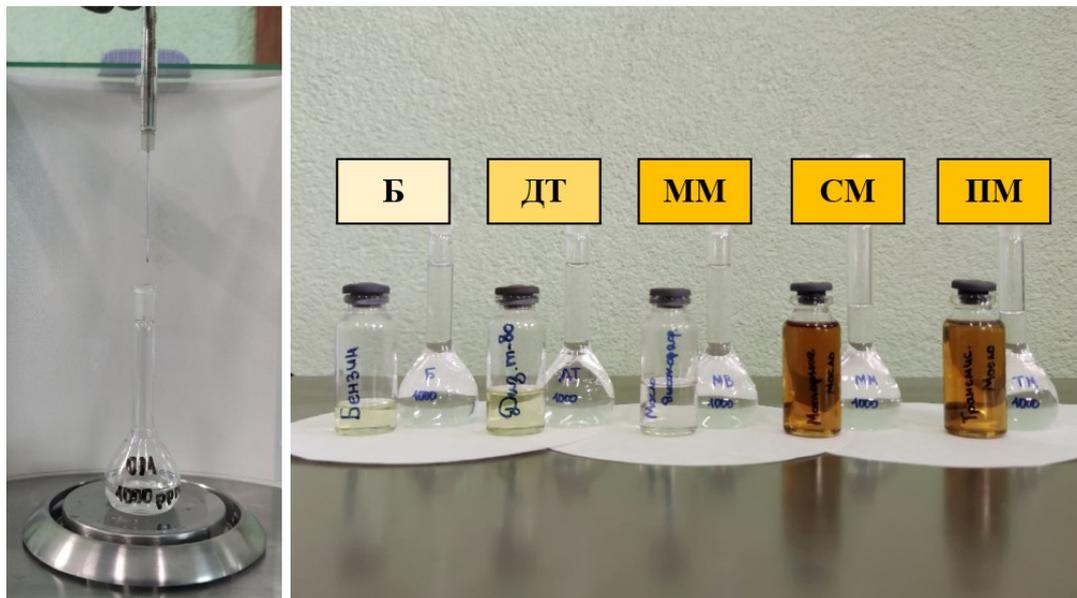


Рисунок 3.1 - Приготовление растворов нефтепродуктов в гексане: слева - гравиметрическое добавление нефтепродуктов в гексан; справа - готовые растворы Б, ДТ, ММ, СМ, ПМ в гексане с концентрацией  $1000 \text{ мг/дм}^3$

Измеренные значения интенсивности флуоресценции градуировочных растворов с использованием ГСО 7950-2001 и градуировочных растворов, приготовленных добавлением Б, ДТ, ММ, СМ и ПМ представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 - Значения интенсивности флуоресценции различных градуировочных растворов нефтепродуктов

Градуировочный состав нефтепродуктов	Аналитический сигнал (Jx) при различных концентрациях градуировочного раствора, усл. ед.		
	0 мг/дм <sup>3</sup>	5 мг/дм <sup>3</sup>	10 мг/дм <sup>3</sup>
<b>ГСО 7950-2001</b>	0,0105	0,1299	0,2531
<b>Б</b>	0,0105	0,0638	0,1154
<b>ДТ</b>	0,0105	0,1674	0,3161
<b>ММ</b>	0,0105	0,0138	0,0166
<b>СМ</b>	0,0105	0,0329	0,0541
<b>ПМ</b>	0,0105	0,1398	0,2778

На рисунке 3.2 представлены градуировочные графики для различных

составов нефтепродуктов по измеренным результатам интенсивности флуоресценции.

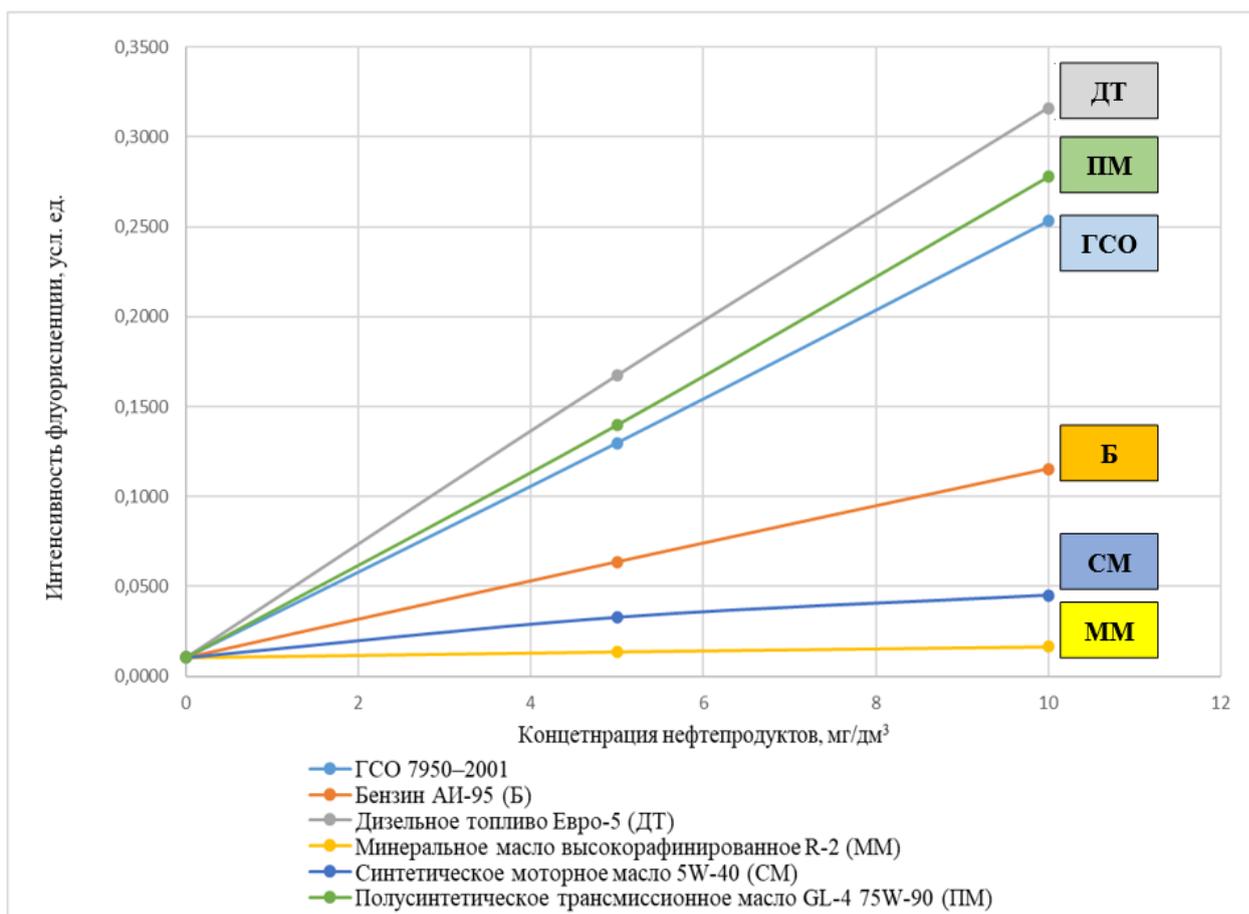


Рисунок 3.2 - Градуировочные графики по интенсивности флуоресценции для различных нефтепродуктов

Как видно из представленных результатов, в случае использования минерального высококарированного масла R-2 (ММ) наблюдается слабый сигнал флуоресценции, что объясняется незначительным количеством ароматических углеводородов в составе за счет удаления их в процессе глубокой очистки при получении готовой товарной продукции. Для исключения ошибки при проведении измерений и подтверждения отсутствия достаточного количества ароматических углеводородов в составе были проведены дополнительные исследования, заключающиеся в приготовлении нескольких градуировочных смесей нефтепродуктов в гексане с присутствием в составе в различном процентом содержании ММ. Результаты исследования представлены в таблице

3.2 и на рисунке 3.3.

Таблица 3.2 - Значения интенсивности флуоресценции градуировочных смесей из нескольких нефтепродуктов в присутствии высокорафинированного масла R-2

Градуировочный состав нефтепродуктов	Содержание ММ	Аналитический сигнал (Jх) при различных концентрациях градуировочного раствора, усл. ед.		
		0 мг/дм <sup>3</sup>	5 мг/дм <sup>3</sup>	10 мг/дм <sup>3</sup>
<b>Б+ММ</b>	50%	0,0105	0,0377	0,0630
<b>ДТ+ММ</b>	50%	0,0105	0,0952	0,1738
<b>Б+ДТ+ММ</b>	33%	0,0105	0,0993	0,1841
<b>Б+ДТ+СМ+ММ</b>	25%	0,0105	0,0701	0,1196
<b>Б+ДТ+СМ+ПМ+ММ</b>	20%	0,0105	0,0852	0,1499

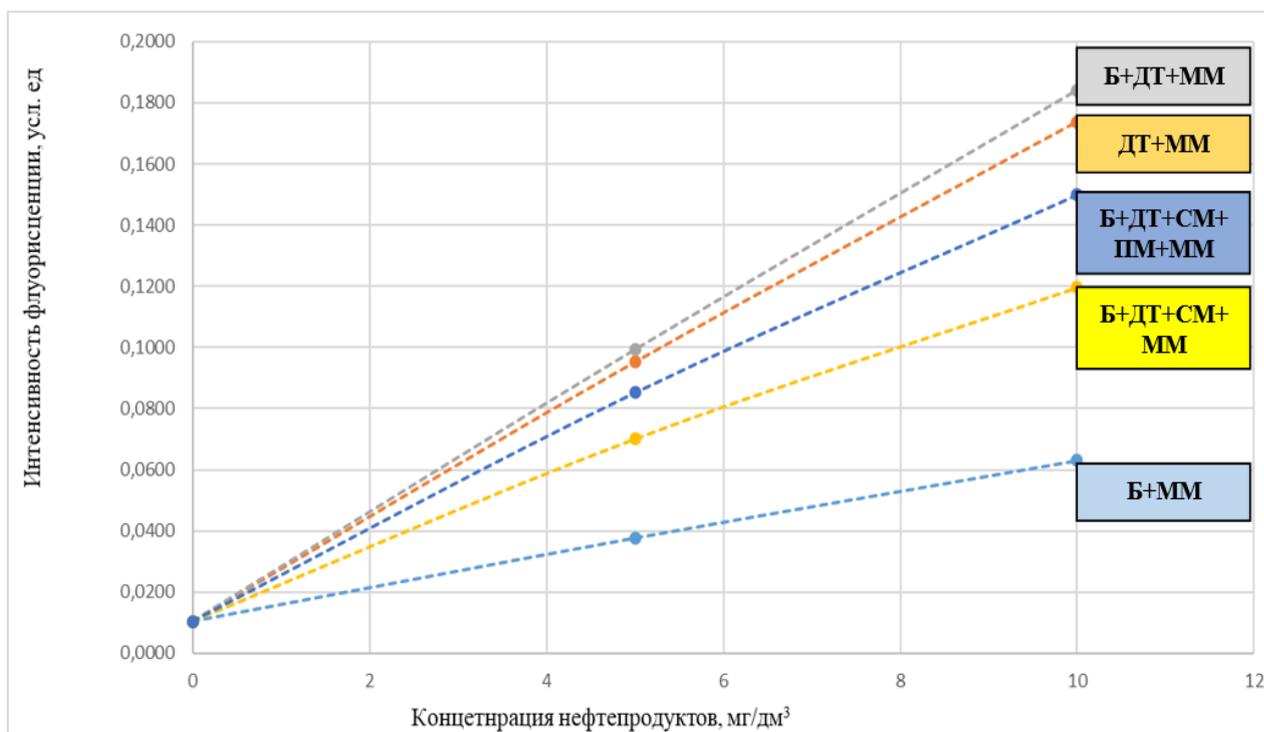


Рисунок 3.3 - Градуировочные графики по интенсивности флуоресценции градуировочных смесей из нескольких нефтепродуктов в присутствии высокорафинированного масла R-2

По полученным результатам можно сделать вывод, что в случае использования флуориметрического метода наблюдается сильная зависимость интенсивности флуоресценции от типа нефтепродукта, что обуславливается различным содержанием ароматических углеводородов. Данный метод не может быть применим для нефлуорисцирующих нефтепродуктов. При идентификации

нефтепродукта, являющегося единственным загрязнителем почв и сильно отличающегося по флуоресценции от ГСО, необходимо использовать градуировочные растворы по соответствующему нефтепродукту.

### 3.1.2 Изучение площади пиков поглощения (абсорбции) различных градуировочных растворов

При градуировке ИК-Фурье спектрометра IRAffinity-1 согласно методическим указаниям РД 52.18.575-96 используется ГСО 7248-96 с аттестованным значением массовой концентрации нефтепродуктов  $50000 \text{ мг/дм}^3$ , представляющий собой трехкомпонентную смесь (гексадекан, изооктан и бензол) в четыреххлористом углероде [45, 49, 88].

Для исследования площади пиков поглощения (абсорбции) градуировочных растворов спектрофотометрическим методом были использованы те же нефтепродукты и соответствующий ГСО.

Аналогичным методом были приготовлены градуировочные растворы для каждого из исследуемых нефтепродуктов и ГСО, представляющие собой растворенные углеводороды в четыреххлористом углероде с концентрациями 200, 500 и  $800 \text{ мг/дм}^3$  соответственно.

Измеренные значения площади пиков поглощения (абсорбции) градуировочных растворов с использованием ГСО 7248-96 и градуировочных растворов, приготовленных добавлением Б, ДТ, ММ, СМ и ПМ представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 - Значения площади пиков поглощения (абсорбции) различных градуировочных составов нефтепродуктов

Градуировочный состав нефтепродуктов	Площадь пиков поглощения (абсорбции) при различных концентрациях градуировочного раствора			
	0 мг/дм <sup>3</sup>	200 мг/дм <sup>3</sup>	500 мг/дм <sup>3</sup>	800 мг/дм <sup>3</sup>
<b>ГСО 7248-96</b>	0	26,456	61,501	100,656
<b>Б</b>	0	24,132	58,432	96,764
<b>ДТ</b>	0	25,112	59,209	98,871
<b>МВ</b>	0	31,171	72,276	113,722

## Продолжение таблицы 3.3

<b>ММ</b>	0	29,132	66,321	107,528
<b>ТМ</b>	0	27,197	63,561	102,742

Отсутствие значения при концентрации 0 мг/дм<sup>3</sup> обуславливается спецификацией программного обеспечения используемого оборудования за счет автоматического учета значения площади пика поглощения (абсорбции) холостого образца (фоновое значение).

На рисунке 3.4 представлены градуировочные графики для различных составов нефтепродуктов по полученным результатам площади пиков поглощения (абсорбции).

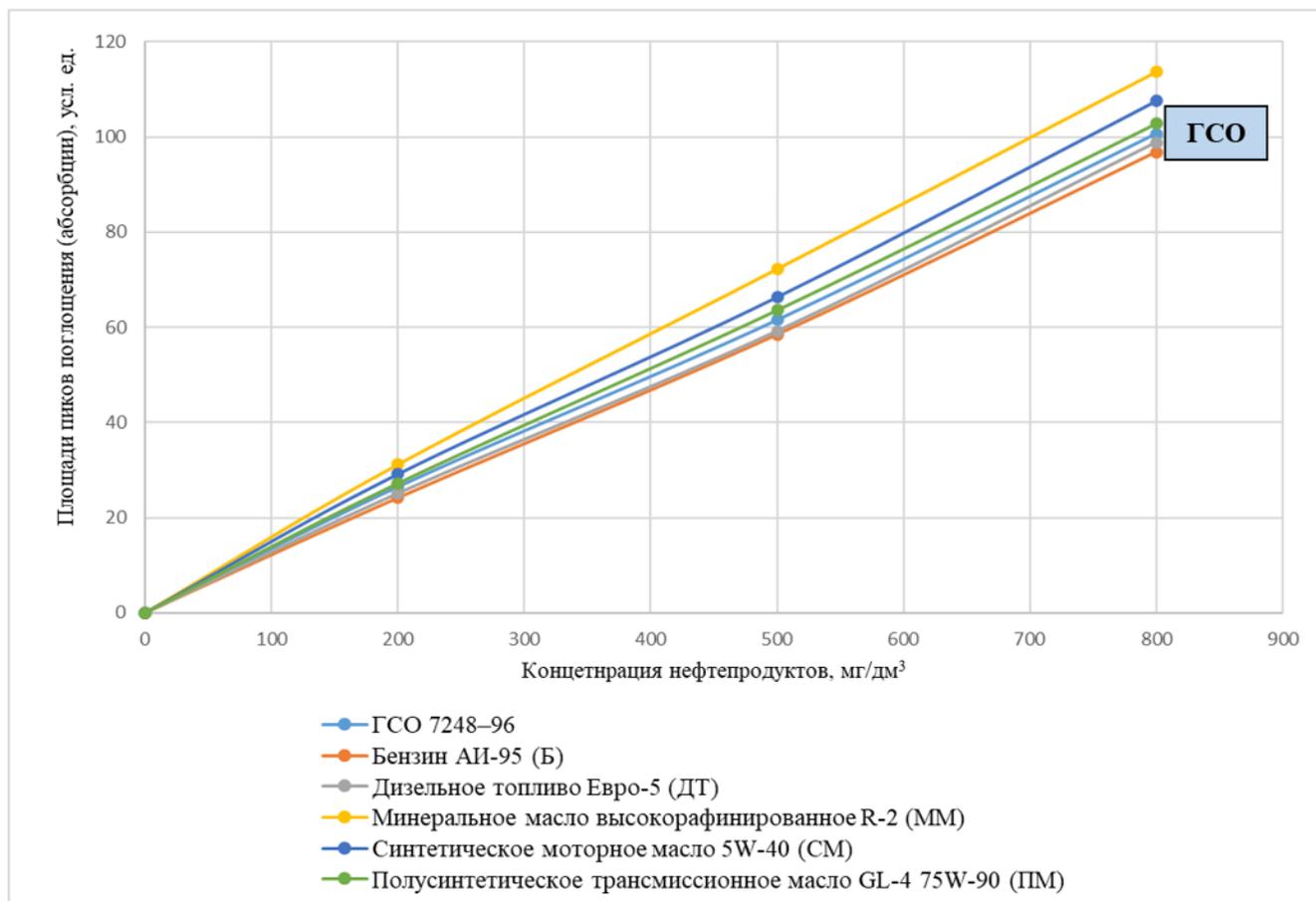


Рисунок 3.4 - Градуировочные графики по площади пиков поглощения (абсорбции) различных нефтепродуктов

По полученным результатам очевидно, что в отличие от флуориметрического метода, метод инфракрасной спектроскопии позволяет осуществлять более точную идентификацию уровня загрязнения почв

нефтепродуктами в связи с наличием стабильности спектров поглощения различных нефтепродуктов, и, соответственно площади пиков поглощения (абсорбции), что объясняется отсутствием зависимости от содержания ароматических углеводородов.

### **3.1.3 Рекомендации по использованию различных методов определения содержания нефтепродуктов в почвах**

По полученным результатам изучения интенсивности флуоресценции и площади пиков поглощения (абсорбции) различных градуировочных составов подтверждено, что при проведении лабораторных исследований по установлению содержания нефтепродуктов в почвах оказывает влияние вид нефтепродукта, поступившего в почву.

Для разработки рекомендаций по использованию флуоресцентного метода и метода инфракрасной спектроскопии при оценке загрязнения земель нефтепродуктами был проведен контроль измерений, заключающийся в проверке отклонения измеренного значения по отношению к действительному по определенным концентрациям, с использованием приготовленных из исходных градуировочных растворов исследуемых нефтепродуктов и растворов после экстракции соответствующим каждому методу растворителем из почв, загрязненных известным количеством исследуемых нефтепродуктов.

Загрязнение почв нефтепродуктами моделировалось путем внесения определенного количества загрязнителя таким образом, чтобы ожидаемая концентрация в готовом растворе экстрагента составляла приблизительно  $7 \text{ мг/дм}^3$  (для флуоресцентного метода) и  $600 \text{ мг/дм}^3$  (для метода инфракрасной спектроскопии).

Экстракция нефтепродуктов из предварительно загрязненных почв проводилась соответственно при помощи гексана и четыреххлористого углерода в зависимости от метода измерений (рисунок 3.5). Экстракция из каждой пробы почв проводилась дважды новыми порциями растворителя с целью полного извлечения нефтепродуктов.

В таблице 3.4 представлены результаты контроля измерений флуоресцентным методом с использованием градуировочных графиков для различных нефтепродуктов. Были проанализированы растворы с ожидаемой концентрацией  $7 \text{ мг/дм}^3$ , полученных в результате разбавления гексаном исходных растворов с концентрацией  $1000 \text{ мг/дм}^3$  и растворов, полученных в результате экстракции исследуемых нефтепродуктов из почв, загрязненных известным количеством нефтепродуктов. Контроль измерений для минерального высокопарафинированного масла R-2 (ММ) был исключен ввиду нецелесообразности его использования.

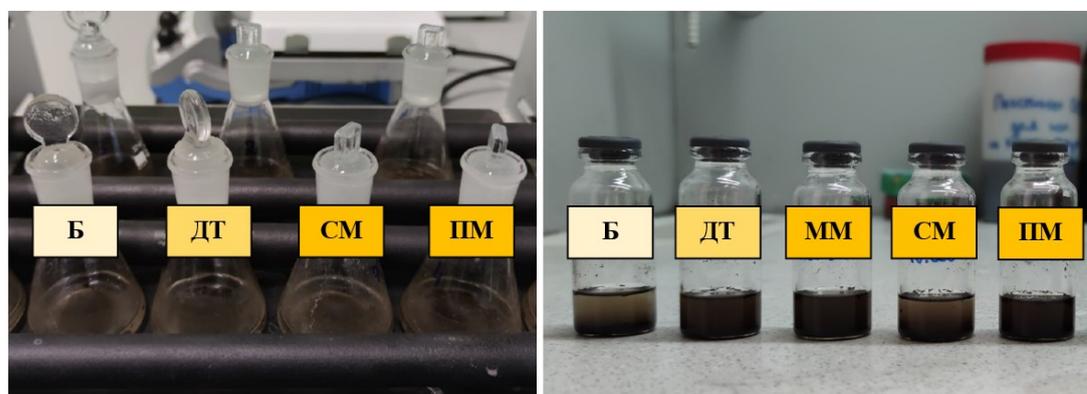


Рисунок 3.5 - Процесс экстракции различных нефтепродуктов из почв, предварительно загрязненных их известным количеством: слева - экстракция гексаном; справа - экстракция четыреххлористым углеродом

Таблица 3.4 - Результаты контроля измерений с использованием градуировочных графиков для различных нефтепродуктов (флуоресцентный метод)

Градуировочный состав нефтепродуктов	Действительное значение аналитического сигнала согласно градуировочному графику при концентрации $7 \text{ мг/дм}^3$ усл. ед.	Измеренное значение аналитического сигнала при ожидаемой концентрации $7 \text{ мг/дм}^3$ , усл. ед. (из исходного раствора)	Измеренное значение аналитического сигнала при ожидаемой концентрации $7 \text{ мг/дм}^3$ , усл. ед. (экстракт из почв)	Проценты отклонения измеренных значений от действительного, %
Б	0,0843	0,0782	0,0791	7,2 / 6,2
ДТ	0,2261	0,2201	0,2193	2,6 / 3,0
СМ	0,0367	0,0381	0,0338	3,8 / 7,9
ПМ	0,1925	0,1972	0,1861	2,4 / 3,32

Для проведения контроля измерений методом инфракрасной спектроскопии с использованием градуировочных графиков для различных видов нефтепродуктов были проанализированы растворы с ожидаемой концентрацией  $600 \text{ мг/дм}^3$ , полученных в результате разбавления четыреххлористым углеродом исходных растворов и растворов, полученных в результате экстракции исследуемых нефтепродуктов из почв, загрязненных известным количеством нефтепродуктов. Результаты представлены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 - Результаты контроля измерений с использованием градуировочных графиков для различных нефтепродуктов (метод инфракрасной спектроскопии)

Градуировочный состав нефтепродуктов	Действительное значение площади пиков поглощения (абсорбции) согласно градуировочному графику при концентрации $600 \text{ мг/дм}^3$ усл. ед.	Измеренное значение площади пиков поглощения (абсорбции) при ожидаемой концентрации $600 \text{ мг/дм}^3$ , усл. ед. (из исходного раствора)	Измеренное значение площади пиков поглощения (абсорбции) при ожидаемой концентрации $600 \text{ мг/дм}^3$ , усл. ед. (экстракт из почв)	Проценты отклонения измеренных значений от действительного, %
<b>Б</b>	71,904	70,102	68,537	2,5 / 4,7
<b>ДТ</b>	73,352	74,692	68,862	1,8 / 6,1
<b>ММ</b>	86,101	89,529	80,871	4,0 / 6,6
<b>СМ</b>	80,656	79,630	76,483	1,3 / 5,2
<b>ПМ</b>	77,068	77,982	72,537	1,2 / 5,9

Проведенные исследования по сравнению аналитических сигналов различных нефтепродуктов и государственных стандартных образцов, используемых для флуоресцентного метода и метода инфракрасной спектроскопии при определении загрязнения почв нефтепродуктами с построением градуировочных графиков, позволили определить средние значения процента отклонения по интенсивности флуоресценции и площади пиков поглощения (абсорбции). Анализ полученных результатов по определению среднего процента отклонения полученных градуировочных графиков по исследуемым видам нефтепродуктов от градуировочных графиков по ГСО

представлен в таблице 3.6.

По полученным результатам можно сделать вывод, что процент отклонения значений градуировочных графиков для большинства исследованных нефтепродуктов от значений градуировочного графика по ГСО 7950-2001 (флуориметрический метод) значительно превышает значение указанной в методике допустимой погрешности (от 25 до 40 %). Однако, при определении содержания определенного вида нефтепродукта (характеризующегося наличием флуоресценции) с использованием соответствующего градуировочного графика, наблюдается повышение точности измерений (процент отклонения измеренного значения от действительного не превышает 8 % по исследуемой выборке нефтепродуктов).

Таблица 3.6 - Отклонение значений градуировочных графиков по исследуемым нефтепродуктам от градуировочных графиков по ГСО

Градуировочный состав нефтепродуктов	Средний процент отклонения по интенсивности флуоресценции, %	Средний процент отклонения по площади пиков поглощения (абсорбции), %
<b>Б</b>	52,7	5,9
<b>ДГ</b>	26,9	3,5
<b>МВ</b>	91,4	16,0
<b>ММ</b>	76,7	8,2
<b>ТМ</b>	8,7	2,7

Повышение точности измерений данным методом возможно лишь в случае загрязнения почв одним нефтепродуктом, при этом необходимо точно знать вид и марку нефтепродукта. В случае загрязнения двумя и более видами нефтепродуктов, идентификация уровня загрязнения почв флуориметрическим методом затруднена, за счет отсутствия возможности определения процентного содержания в почвах каждого из видов. К тому же, как показали результаты исследования смесей нефтепродуктов, при наличии в почвах малофлуоресцирующих нефтепродуктов также исключается возможность правильного определения их валового содержания.

Средний процент отклонения градуировочных графиков исследуемых нефтепродуктов от градуировочного графика по ГСО7248-96 (метод инфракрасной спектроскопии) не превышает 16 % (погрешность измерений согласно методическим указаниям не превышает 30 %). При этом, в случае использования соответствующих градуировочных графиков для каждого вида нефтепродукта, процент отклонения измеренного значения от действительного не превышает 7 %, что значительно повышает точность измерений при определении уровня загрязнения почв нефтепродуктами. В случае загрязнения почв несколькими видами нефтепродуктов, сохраняется возможность определения валового содержания вне зависимости от их процентных содержаний в почве в связи с незначительным различием площади пиков поглощения (абсорбции) как между разными нефтепродуктами, так и при сравнении с ГСО.

Исходя из всех представленных результатов, при оценке загрязнения почв нефтепродуктами на исследуемых территориях резервуарных парков и станций обслуживания карьерной техники целесообразно использовать значения, полученные методом инфракрасной спектроскопии.

### **3.2 Проблема нормирования содержания нефтепродуктов в почвах при оценке загрязнения**

Согласно существующим исследованиям, нормирование содержания нефтепродуктов в почвах зависит от сочетания многих факторов, таких как тип, состав и свойства почв, климатические условия, состав и вид нефтепродуктов, тип растительности, тип землепользования и прочее. Нормативы валового содержания нефтепродуктов в почве не установлены в большинстве стран мира. Основные исследования в этой области направлены на установление уровня концентрации нефтепродуктов, выше которого почва не может сама справиться с загрязнением, т.е. когда ее потенциал самоочищения исчерпан. Попытки нормирования содержания нефтепродуктов по различным показателям вредности приводят к концентрациям, уровень которых колеблется в очень широком диапазоне [76, 119].

В настоящее время имеются сведения о стандартах содержания нефтяных углеводородов в почвах США различных категорий:

- 200 мг/кг для почв детских площадок и сельскохозяйственных угодий;
- 2000 мг/кг для почв под временным или постоянным покрытием;
- 10000 мг/ кг для почв лесопарков и зеленых зон города.

В европейских странах, например в Германии и Нидерландах, применяют три уровня для оценки загрязнения почв:

- если содержание нефтепродуктов в почве составляет 50 мг/кг, то это соответствует фоновому уровню;

- если 1000 мг/кг, то отмечается повышенное содержание, при этом необходимо организовывать мониторинг, выявить и устранить причины загрязнения;

- на высокое содержание нефтепродуктов указывает концентрация более 5000 мг/кг, что является основанием для проведения рекультивации.

При оценке степени загрязнения нефтью и нефтепродуктами почв черноземной зоны Украины руководствуются следующими нормативами:

- слабое загрязнение: 3000-6000 мг/кг;
- среднее загрязнение: 6000-12000 мг/кг;
- сильное загрязнение: 12000-25000 мг/кг;
- очень сильное загрязнение: более 25000 мг/кг [28, 76, 84, 86].

Белорусским специалистом в области геоэкологии были разработаны следующие уровни загрязнения почв нефтепродуктами (нормирование по В.С. Хомичу):

- естественный фон устанавливается, если концентрация нефтепродуктов в почве составляет менее 5 мг/кг;

- от 5 до 50 мг/кг - региональный фон;
- от 50 до 250 мг/кг - слабозагрязненные почвы;
- от 250 до 1000 мг/кг - среднезагрязненные почвы;
- от 1000 до 5000 мг/кг - сильнозагрязненные почвы;
- более 5000 мг/кг - очень сильнозагрязненные почвы [27, 28].

Вопросами нормирования допустимого валового содержания нефтепродуктов в почвах на территории Российской Федерации посвящено множество работ отечественных ученых. Так, например, Пиковский Ю.И. (ведущий научный сотрудник географического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова) предложил в 1993 году при определении степени загрязненности почв нефтепродуктами использовать следующую градацию [28]:

- концентрация нефтепродуктов от 100 до 500 мг/кг можно считать повышенным фоном;
- от 500 до 1000 мг/кг относится к умеренному загрязнению (низкому);
- от 1000 до 2000 мг/кг - к умеренно опасному (высокому);
- от 2000 до 5000 мг/кг - к опасному (сильному);
- свыше 5000 мг/кг - к очень сильному загрязнению, подлежащему санации.

Российские ученые Другов Ю.С. и Родин А.А. предложили установить ОДК (ориентировочную допустимую концентрацию загрязняющего вещества в почве) для тяжелых и легких нефтепродуктов с учетом средней скорости самоочищения для разных типов почв, представленную в таблице 3.7. Авторами отмечается, что способность к самоочищению разделяется по времени: до 5 лет высокая, до 10 - средняя, до 30 - низкая [38].

Таблица 3.7 - Уровни ориентировочно допустимых концентраций (ОДК) нефти и нефтепродуктов в почвах территорий России

Наименование вещества (элементы)	Ландшафтно-геохимический район, почвы	Величина ОДК с учетом фона, мг/кг	Особенности действия на биоту почв
<b>Нефтепродукты легкие:</b> бензин, керосин, дизельное топливо	Мерзлотно-тундрово-таежный район. Почвы: тундровые глеевые, тундровые болотные	2000	Кратковременное сильное наркотическое воздействие, ингибирование микробиологической и фотосинтетической активности растений
	Таежно-лесные районы. Почвы: средне и южно-таежные подзолы, дерново-подзолистые	4000	

## Продолжение таблицы 3.7

	Лесостепные и степные районы. Почвы: серые лесные, черноземы, каштановые	8000	
	Полупустынные и пустынные районы. Почвы: полупустынные бурые, пустынно-песчаные.	8000	
<b>Нефть и нефтепродукты тяжелые</b> (мазут, смазочные масла)	Мерзлотно-тундрово-таежный район. Почвы: тундровые глеевые, тундровые болотные	700	Замедленное, но устойчивое негативное влияние на биоту и почвы. Замедление фотосинтетической активности растений. Ухудшение водно-физических свойств почв.
	Таежно-лесные районы. Почвы: средне и южно-таежные подзолы, дерново-подзолистые	2000	
	Лесостепные и степные районы. Почвы: серые лесные, черноземы, каштановые	4000	
	Полупустынные и пустынные районы. Почвы: полупустынные бурые, пустынно-песчаные.	2000	

За последнее десятилетие предпринималось множество попыток отечественных ученых по установлению допустимых уровней содержания нефти и нефтепродуктов, исходя из угнетения биологической активности и фитотоксичности загрязненных почв.

Почвенные микроорганизмы являются очень чувствительными биоиндикаторами для загрязненных нефтяными углеводородами почв, реагируя на изменения окружающей среды и ее свойств. Тест на численность *Escherichia coli* широко применяется для определения токсического действия. Известны исследования, доказывающие что с увеличением содержания нефтепродуктов в почвах с 22 до 347 мг/кг снижается доля выросших колоний с 210 до 45 [87].

Сотрудниками МГУ им. М.В. Ломоносова экспериментальным путем было установлено, что угнетение роста микроорганизмов в дерново-подзолистых

почвах происходило в различной степени при содержании нефтяных углеводородов от 1 до 5 % (от 10000 до 50000 мг/кг), а для черноземной почвы тенденция к угнетению также сохраняется, но различия при содержании от 1 до 5% менее выражены. Критичным содержанием для чернозема, которое является переломным для многих функций почв, составляет 5 % (50000 мг/кг) [119].

Ученые Южного федерального университета (г. Ростов-на-Дону) провели биодиагностику устойчивости при загрязнении нефтяными углеводородами дерново-карбонатных почв (на территории Западного Кавказа) и бурых лесных почв (на территории Центрального Кавказа, Западного Кавказа, Республики Крым) [9, 57].

При внесении в отобранные с верхнего слоя (0-20 см) дерново-карбонатные почвы Западного Кавказа нефти, мазута, бензина и солярки в количестве 1, 5 и 10% от массы почвы была установлена прямая зависимость снижения значений биологических показателей от концентрации в почве нефтяных углеводородов. При этом, по степени чувствительности к загрязнению нефтью и нефтепродуктами биологические показатели образуют следующий ряд (обобщено для разных загрязняющих веществ и их доз): длина корней (фитотоксичность) > целлюлозолитическая способность > обилие бактерий рода *Azotobacter* > активность каталазы  $\geq$  активность дегидрогеназы [57].

Загрязнение бурой лесной почвы Центрального Кавказа, Западного Кавказа, Республики Крым нефтью приводит к снижению: микробиологических показателей, ферментативной активности, целлюлозолитической способности и численности бактерий. Нефть оказала существенное влияние на фитотоксические свойства бурой лесной почвы (длина корней редиса). Наблюдалась прямая зависимость снижения фитотоксических показателей от концентрации нефти: чем выше доза, тем меньше длина корней редиса. Отмечается, что загрязнение бурой лесной почвы Центрального Кавказа нефтью ведет, в большинстве случаев, к снижению биологической активности почвы. При загрязнении бурой лесной почвы Республики Крым установлено, что основное отрицательное влияние нефти сказывается на ферментативную активность [9].

На основе проведенных исследований по степени нарушения экологических функций почвы были установлены ориентировочные значения предельно допустимого содержания нефти в бурых лесных почвах Центрального Кавказа, Западного Кавказа, Республики Крым, которые по мнению ученых Южного федерального университета целесообразно использовать для разработки региональных экологических нормативов (таблица 3.8).

Таблица 3.8 - Ориентировочные значения для разработки региональных нормативов предельно допустимого содержания нефти в бурых лесных почвах по степени нарушения экофункций [9]

	Не загрязненные	Загрязненные слабо	Загрязненные средне	Загрязненные сильно
Регион	Содержание нефти в почве, % (мг/кг)			
Центральный Кавказ	<0,15 (<1500)	0,15-0,25 (1500-2500)	0,25-1,5 (2500-15000)	>1,5 (>15000)
Западный Кавказ	<0,15 (<1500)	0,15-0,20 (1500-2000)	0,2-0,5 (2000-5000)	>0,5 (>5000)
Республика Крым	<0,15 (<1500)	0,15-0,25 (1500-2500)	0,25-1,5 (2500-15000)	>1,5 (>15000)

Исследованиями различных авторов установлено, что загрязнение почвы нефтью и нефтепродуктами приводит к замедлению роста и развития растений, снижению урожайности сельскохозяйственных культур [14, 71, 87, 131].

Загрязнение торфяных почв нефтяными углеводородами с получением различных концентраций (50, 100, 300, 700, 1000, 3000 и 10000 мг/кг) позволили установить, что отмечается эффект угнетения развития корней проростков горчицы при концентрациях 1000, 3000 и 10000 мг/кг, гороха - при 3000 и 10000 мг/кг. Таким образом, тест прорастания семян выявил пороговый и подпороговый уровни нефтезагрязнения по фитотоксичности: 1000 и 300 мг/кг соответственно. Также было установлено, что при содержании загрязнителя 10000 мг/кг уменьшается масса корнеплодов свеклы и снижается зеленая масса и урожай зерен овса. Для растений кострец, овсяница и донник наблюдается значительное угнетение зеленой массы при концентрации 3000 и 10000 мг/кг. Наибольшую чувствительность проявили растения тимофеевки, у которых масса зелени падала

уже при концентрации 700 мг/кг. Согласно проведенным авторами расчетам, пороговый уровень нефтезагрязнения торфяной почвы по транслокационному показателю соответствует 1000 мг/кг, подпороговый - 300 мг/кг [131].

При исследовании фитотоксичности загрязненных нефтепродуктами светло-каштановых почв (территория почвенного покрова санитарно-защитной зоны ООО «ЛУКОЙЛ-Волгограднефтепереработка») было установлено, что при повышении содержания поллютанта с 48 до 146,4 мг/кг всхожесть семян редиса снижается в 2,4 раза. При содержании нефтепродуктов в почве, равном 347 мг/кг, всхожесть редиса составляет 1% [87].

Сотрудниками «Центра стратегического планирования и управления медико-биологическим рисками здоровью» (Минздрав России) проведены эксперименты по определению закономерности действия нефтяного загрязнения почвы на продукционные процессы в тестовых растениях. Было установлено, что невысокие концентрации нефтяных углеводородов в почве - 500 мг/кг для редиса и 1000 мг/кг для салата в целом оказывали положительное влияние на урожайность и качество овощных культур. Более высокие уровни загрязнения угнетали продукционные процессы. При выращивании картофеля была выявлена тенденция к снижению урожайности при содержании нефтяных углеводородов более 500 мг/кг, а пороговая концентрация составила 1500 мг/кг [71].

Представленная информация отображает существующую проблему нормирования содержания нефтяных углеводородов в почвах, противоречащие результаты различных исследований, а также широкий диапазон значений допустимого уровня содержания нефти и нефтепродуктов в зависимости от используемого показателя вредности и объекта исследования. Помимо экспериментальных данных и авторских классификаций, существует ряд нормативных документов, устанавливающих пороговые уровни загрязнения на территории Российской Федерации.

Нефтепродукты всегда представляют собой сложную смесь углеводородов. На сегодняшний день установлены ПДК с учетом фона (кларка) в почве для следующих углеводородов: бенз(а)пирен - 0,02 мг/кг, бензол - 0,3 мг/кг,

метилбензол - 0,3 мг/кг, этилбензол - 0,1 мг/кг, толуол - 0,3 мг/ кг, ксилол - 0,3 мг/кг. Также из гигиенических нормативов установлена ПДК в почве для одного из продуктов нефти - бензина на уровне 0,1 мг/кг (валовое содержание), но по воздушно-миграционному показателю вредности. Однако для суммарного содержания нефтепродуктов ПДК не установлена [28, 82, 104, 172].

В 1993 году Министерством охраны окружающей среды и природных ресурсов РФ и Комитетом РФ по земельным ресурсам и землеустройству утвержден документ «Порядок определения размеров ущерба от загрязнения земель химическими веществами», в котором рекомендованы показатели уровня загрязнения земель нефтью и нефтепродуктами:

- меньше ПДК - допустимое содержание (но следует учесть, что в РФ ПДК для валового содержания нефти и нефтепродуктов в почве не разработаны, поэтому за допустимое содержание принимается: менее 1000 мг/кг);

- от 1000 до 2000 мг/кг - низкий уровень загрязнения;

- от 2000 до 3000 мг/кг - средний уровень загрязнения;

- от 3000 до 5000 мг/кг - высокий уровень загрязнения;

- более 5000 мг/кг - очень высокий уровень загрязнения [28, 76, 98].

Помимо данной градации уровня загрязнения почв нефтью и нефтепродуктами в ряде регионов РФ установлены нормативы допустимого остаточного содержания нефти и продуктов ее трансформации в почвах (ДОСНП) после проведения рекультивационных и иных восстановительных работ, что связано с тем, что специфика работ по ликвидации последствий нефтяных загрязнений отличается от установленного порядка и правил рекультивации нарушенных земель в общем случае. В качестве ориентировочно допустимых уровней используют фоновые значения содержания углеводородов в почвах или такое содержание нефти и нефтепродуктов, при котором не возникает экологической угрозы [20, 36].

На сегодняшний момент ДОСНП установлены в Ханты-Мансийском автономном округе, Республике Коми, Республике Татарстан, Ненецком автономном округе, Сахалинской области, Чувашской Республике, в

Ставропольском крае [36].

Например, на территории Ханты-Мансийского автономного округа выделяют следующие ДОСНП:

- для категории земель лесохозяйственного использования от 2000 до 60000 мг/кг в зависимости от типа почв и почвенного горизонта;

- для категории земель водохозяйственного использования (включая водоохранные зоны источников питьевого водоснабжения, рыбохозяйственных водных объектов) от 100 до 1000 мг/кг для всех типов почв, но в зависимости от почвенного горизонта;

- для категории земель сельскохозяйственного использования (пашни, поля, луга, пастбища и подобное) от 1000 до 5000 мг/кг в зависимости от типа почв;

- для категории земель строительного использования устанавливается значение 5000 мг/кг [77].

В почвах Сахалинской области после проведения рекультивационных и иных восстановительных работ допустимое содержание также представлено для различных категорий использования земель:

- для земель водного фонда, водоохранных зон, санитарных зон источников питьевого водоснабжения значения варьируются от 1000 до 40000 мг/кг в зависимости от типа почв и почвенного горизонта;

- для земель промышленности от 2000 до 33000 мг/кг в зависимости от типа почв и почвенного горизонта;

- для земель населенных пунктов от 1000 до 7500 мг/кг в зависимости от типа почв и почвенного горизонта;

- для земель сельскохозяйственного использования от 1000 до 6000 мг/кг в зависимости от типа почв и почвенного горизонта [81].

Несколькими Приказами Министерства экологии и природных ресурсов Республики Татарстан установлены следующие ДОСНП:

- для земель особо охраняемых территорий и объектов (светло-серые лесные и лесные почвы) 2000 мг/кг [79];

- для земель сельскохозяйственного назначения 2900 мг/кг [78];

- для земель промышленности, энергетики, транспорта и иного специального назначения допустимое остаточное содержание установлено от 11000 до 15000 мг/кг [80].

Следует отметить, что ДОСНП установлено для крупнейших регионов России по добыче нефти, где наблюдаются повышенные фоновые значения нефтяных углеводородов и минимизация негативного воздействия практически невозможна из-за непрерывного процесса добычи и переработки больших объемов углеводородного сырья. ДОСНП руководствуются при проведении рекультивационных и иных восстановительных работ в основном в случае возникновения разливов нефти, а не нефтепродуктов. При этом, нефтепродукты более токсичны для почв, особенно с температурой кипения от 150 до 275 °С (керосиновые и нафтенные фракции) [15, 76].

Исходя из представленной информации, становится очевидным, что на сегодняшний момент нет четко регламентированных, обоснованных и единых уровней загрязнения, а также рекомендаций по необходимым природоохранным мероприятиям в зависимости от содержания нефтепродуктов. Существующие нормативные документы носят рекомендательный характер, при этом отсутствуют данные, на основе чего выделены уровни загрязнения земель нефтью и нефтепродуктами. Многочисленные результаты исследований загрязненных почв нефтяными углеводородами по признакам фитотоксичности и подавления биологической активности почв практически не находят точек соприкосновения по допустимым уровням, т.к. учитываются различные факторы на авторское усмотрение, в результате чего получается широкий разброс значений.

### **3.3. Установление уровней загрязнения почв нефтепродуктами при оценке территорий производственных объектов минерально-сырьевого комплекса**

При проведении оценки степени загрязнения почв нефтепродуктами территорий производственных объектов минерально-сырьевого комплекса целесообразно использовать комплексный подход с учетом следующих факторов:

1. Основные потребляемые и подлежащие хранению (в случае наличия

собственных резервуарных парков на территории предприятия) виды нефтепродуктов на данных объектах представлены бензинами, дизельным топливом, минеральными, полусинтетическими и синтетическими маслами, которые являются более токсичными для почв, чем сырая нефть.

2. Снижение содержания нефтепродуктов должно осуществляться до таких значений, при котором повышается способность почв к самоочищению, т.е. остается такое количество нефтепродуктов, с которым почва может справиться самостоятельно (при условии отсутствия прочих серьезных нарушений качественных и количественных характеристик) или при искусственной активации процессов самоочищения (внесение удобрений, глубокое рыхление).

3. Почвы производственных объектов минерально-сырьевого комплекса не используются в сельскохозяйственных целях, для которых согласно некоторым исследованиям отечественных ученых необходимо обеспечение низких концентраций нефтепродуктов (в пределах 100-700 мг/кг);

### **3.3.1 Разработка градации степени загрязнения почв нефтепродуктами**

Обобщая результаты инженерно-экологической съемки территорий различных производственных объектов (включающей в себя органолептическую и визуальную оценку) и результаты лабораторных исследований по определению содержания нефтепродуктов методом инфракрасной спектроскопии получены следующие комплексные характеристики участков почв на территориях группы исследуемых резервуарных парков и парков карьерной техники, представленных соответственно в таблицах 3.9 и 3.10.

При оценке полученных результатов были исключены:

- пробные площадки, представляющие собой насыпь автодороги (привозной грунт: искусственный строительный или плодородный) с содержанием нефтепродуктов менее 25 мг/кг;

- пробные площадки, представляющие собой фоновые участки (вне зоны непосредственного воздействия производственного объекта на почвенный покров).

Таблица 3.9 - Комплексная характеристика пробных площадок на территориях группы исследуемых резервуарных парков

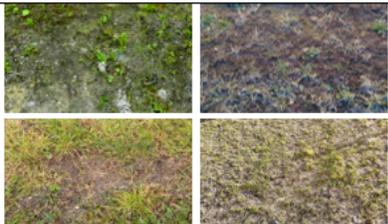
Характерный вид растительности	Степень угнетения растительности	Органолептическая оценка (запах)	Содержание НП, мг/кг
	Угнетение растительности отсутствует	Без запаха нефтепродуктов	100-800
	Наблюдается угнетение растительности различной степени	Слабовыраженный запах нефтепродуктов	1200-4600
	Участок полностью лишен растительности	Ярковывраженный запах нефтепродуктов	5500-18000

Таблица 3.10 - Комплексная характеристика пробных площадок на территориях группы исследуемых 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 различной степени	Слабовыраженный запах нефтепродуктов	1500-4800
	Участок полностью лишен растительности	Ярковывраженный запах нефтепродуктов	5200-9000

Анализируя результаты, можно говорить о том, 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. Обобщая действующие рекомендации Минприроды России по допустимому уровню содержания нефтепродуктов в почвах и исследования различных ученых по вопросу фитотоксичности, при содержании менее 1000 мг/кг не происходит существенных изменений в почвенном микробиоценозе, не нарушаются основные функции почв, при этом в ряде случаев отмечается ингибирование микробиологической и фотосинтетической активности растений [28, 69, 71, 76, 98, 107, 131]. Полученные результаты полевых и лабораторных исследований почв резервуарного парка и парка карьерной техники не противоречат данному значению допустимого содержания нефтепродуктов.

Частичное угнетение растительности сигнализирует о том, что в почве содержится такое количество нефтепродуктов, с которым она уже 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*). При механическом рыхлении активируется процесс физико-химического окисления углеводородов за счет увеличения притока кислорода. Внесение биопрепаратов и удобрений способствует увеличению роста колоний углеводородокисляющих микроорганизмов [31, 48, 115, 116]. 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, основные функции почв нарушены, наблюдается высокий уровень фитотоксичности. По результатам исследования почв различных производственных объектов полная деградация наступает при пересечении порога содержания нефтепродуктов  $\sim 5200$  мг/кг. В данном случае целесообразно применение только методов *ex situ* для обеспечения гарантированного результата по снижению содержания нефтепродуктов в почве.

Таким образом, с учетом существующих исследований и проведенных авторских полевых и лабораторных исследований почв различных производственных объектов, оценку степени загрязнения почв нефтепродуктами необходимо проводить комплексно, используя следующую градацию степени загрязнения по прямым и косвенным признакам, представленную в таблице 3.11.

Таблица 3.11 - Градация степени загрязнения почв нефтепродуктами по прямым и косвенным признакам

Уровень загрязнения	Содержание нефтепродуктов, мг/кг	Визуальная характеристика	Органолептическая характеристика (запах)
<b>Допустимое содержание</b>	$\leq 1000$	Признаки угнетения растительности отсутствуют	Запах нефтепродуктов отсутствует

*Продолжение таблицы 3.11*

<b>Повышенное содержание</b>	1000-5000	Наблюдается угнетение растительности	Слабовыраженный запах нефтепродуктов
<b>Высокое содержание</b>	$\geq 5000$	Полное или практически полное отсутствие растительности	Ярковыраженный запах нефтепродуктов

Данная градация степени загрязнения почв нефтепродуктами является базовой. Значение допустимого загрязнения и граничные условия уровней могут быть изменены для некоторых почвенно-климатических зон с учетом способности почв к самоочищению. Так, например, в тундровой зоне экосистема крайне неустойчива к загрязнениям, в отличие от степной зоны, где преобладают черноземы, у которых предел толерантности к загрязнению нефтепродуктами выше [9, 38, 57, 70, 132]. Однако, при изменении граничных условий уровня загрязнения необходимо их обоснование путем лабораторных и экспериментальных исследований.

### **3.4 Выводы к третьей главе**

1. Экспериментальными исследованиями доказано, что при определении содержания нефтепродуктов в почвах в ряде случаев необходимо учитывать вид нефтепродукта, поступившего в почву. При использовании флуориметрического метода наблюдается сильная зависимость аналитического сигнала от вида нефтепродукта, поэтому использование данного метода можно рекомендовать в случае, когда определен вид нефтепродукта, при этом градуировку прибора следует проводить по соответствующим градуировочным растворам данного нефтепродукта. В случае метода инфракрасной спектроскопии наблюдается незначительное различие аналитических сигналов как между разными нефтепродуктами, так и при сравнении с ГСО. Поэтому данный метод может быть рекомендован в качестве общеприменимого при определении содержания нефтепродуктов в почве.

2. На сегодняшний день в Российской Федерации и во всем мире существует проблема нормирования содержания нефти и нефтепродуктов в почвах, что усложняет задачу оценки воздействия производственных объектов на геологическую среду. Однако, при содержании нефтепродуктов более 1000 мг/кг в почвах замедляются процессы самоочищения, что было подтверждено исследованиями различных авторов и результатами инженерно-экологической съемки территорий различных производственных объектов.

3. Обобщая результаты существующих исследований, нормативные документы и проведенную самостоятельно оценку территорий различных производственных объектов минерально-сырьевого комплекса в полевых и лабораторных условиях, разработана на основе прямых и косвенных признаков загрязнения следующая базовая градация для оценки территорий, мг/кг: менее 1000 - допустимое содержание, от 1000 до 5000 - повышенное, более 5000 - высокое.

## **ГЛАВА 4 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ДЕСОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ПОЧВ ОТ НЕФТЕПРОДУКТОВ**

Термические методы очистки почв от нефтепродуктов имеют ряд преимуществ, таких как короткое время обработки (от нескольких минут до нескольких часов), при высокой эффективности удаления всего спектра углеводородных фракций (более 99 %). Так же отсутствует вторичное загрязнение почв, в отличие от методов химической и физико-химической очистки. Преимущество перед способами биологической очистки заключается в отсутствии зависимости эффективности удаления углеводородов от природно-климатических условий.

Основные недостатки, обозначенные в большинстве существующих исследованиях, заключаются в образовании отходящих газов при десорбции углеводородов и необратимых нарушениях естественной структуры и свойств почв. Однако, данные недостатки могут быть нивелированы при помощи подбора газоочистного оборудования и оптимальных технологических режимов термической обработки.

Термодесорбционная очистка может быть щадящей экологически эффективной технологией в случае использования низких температур обработки загрязненных почв, что позволит сохранить максимально возможное количество гумуса и структуру почв (т.е. не допускать спекание почвенных частиц, идентифицируемое невооруженным взглядом). Согласно ряду нормативных документов и справочных данных [2, 34, 35], температура выжигания всего гумуса из почв варьируется от 350 до 525 °С, при этом, максимальные температуры выжигания применимы для торфяных и оторфованных горизонтов почв. При определении гумуса в дисперсных почвах (связных и несвязных) температура, при которой выжигается весь гумус, составляет 400-450 °С (при более высоких температурах вместе с гумусом могут выгореть фосфор и калий). Следовательно, для сохранения части гумуса предположительно необходимо

проводить обработку при температуре ниже 450 °С.

Локальные разливы и утечки нефтепродуктов представляют особую опасность, что связано с тем, что данные загрязнения зачастую остаются без внимания на производственных объектах минерально-сырьевого комплекса. При возникновении поверхностных разливов и утечек в первую очередь техногенную нагрузку испытывает гумусовый горизонт в пределах первых 20 см. Следовательно, разрабатываемый щадящий экологически эффективный способ очистки почв от нефтепродуктов в первую очередь направлен на санирование приповерхностного слоя в пределах первых 20 см.

Для предотвращения накопления загрязнений нефтепродуктами необходима организация мониторинга почв. Своевременное обнаружение загрязнений препятствует накоплению и формированию долгосрочных последствий. Наиболее эффективна очистка, проводимая на свежезагрязненных территориях. Следовательно, очистка почв должна проводиться своевременно, что позволит предотвратить накопление нефтепродуктов и неконтролируемые процессы их миграции.

При разработке способа термодесорбционной очистки почв от нефтепродуктов также важно определить спектр веществ, для которого он применим. Учитывая, что на исследуемых группах производственных объектов минерально-сырьевого комплекса основные виды эксплуатируемых нефтепродуктов представлены бензинами, дизельным топливом и различными маслами (загрязнения данными углеводородными веществами представляет особую опасность из-за высокой проникающей способности и трудности визуальной идентификации), разрабатываемый способ направлен на очистку почв от данных нефтепродуктов.

Обобщая данные аспекты и результаты проведенной инженерно-экологической съемки различных групп производственных объектов, были выделены следующие характеристики, определяющие направление экспериментальных исследований термического воздействия на загрязненные почвы:

- способ должен быть применим в различных почвенно-климатических зонах Российской Федерации для большинства типов почв;

- способ должен применяться оперативно в случае идентификации превышения содержания нефтепродуктов 1000 мг/кг, что позволит предотвратить процессы их накопления и неконтролируемой миграции, которые приводят к нарушению основных функций почв как питательного субстрата для растительности;

- способ направлен на санирование локальных разливов и утечек (площадью до 5 м<sup>2</sup>) в приповерхностном слое почв в пределах первых 20 см;

- способ направлен на очистку почв от нефтепродуктов, входящих в группы бензины, дизельное топлива и различные смазочные масла [17, 18, 20, 21, 142-145].

#### **4.1 Подбор оптимального температурного режима для очистки почв от нефтепродуктов с территорий различных производственных объектов минерально-сырьевого комплекса**

Ключевым показателем, имеющим значение при подборе температурного режима, является интервал кипения нефтепродуктов, который для исследуемых групп углеводородов составляет (указано: точка начала процесса кипения и полной перегонки, соответственно):

- бензины: от 30-40 до 180-205 °С;

- дизельное топливо: от 170-200 до 300-360 °С;

- различные смазочные масла (минеральные, полусинтетические и синтетические): от 150-190 до 260-370 °С.

Следует отметить, что известны результаты, относящиеся к кипению смеси различных нефтепродуктов. При смешивании образуется раствор, который не относится к чистым растворам нефтепродукта. Экспериментальными исследованиями подтверждена теория растворов, что точка кипения таких смесей всегда лежит между точками кипения компонентов смеси [10, 94].

Экспериментальные исследования проводились при помощи

термогравиметрического анализатора LECO TGA701 (рисунок 4.1, слева) с дальнейшим определением остаточного содержания нефтепродуктов в почвах методом инфракрасной спектроскопии.

Анализатор TGA701 используется в лабораторных для определения влажности, зольности и количества летучих компонентов в органических, неорганических и синтетических материалов при нагревании. Измерения осуществляются гравиметрическим методом с получением термогравиметрических кривых (далее - ТГК), предоставляющих собой зависимость потери массы образцов от температуры в контролируемой среде. Прибор состоит из компьютера и многопроцессорной печи (рисунок 4.1, справа), которая позволяет одновременно анализировать до 19 образцов.



Рисунок 4.1 - Термогравиметрический анализатор LECO TGA701: слева - общий вид; справа - карусель загрузки проб

Подбор температурного режима, при котором происходит снижение концентрации нефтепродуктов до установленного допустимого значения (менее 1000 мг/кг), проводился на почвах, отобранных с территорий группы исследуемых резервуарных парков, и применен далее на загрязненных почвах группы станций обслуживания карьерной техники.

В настоящее время точного времени выпаривания определенного количества какого-либо вида нефтепродукта не установлено. В данном случае с целью создания оптимального температурного режима, максимально щадящего

структуру и свойства почвы, предполагается равномерный нагрев. Следовательно, время нагрева непосредственно зависит от скорости нагрева и времени выдерживания при конечной температуре обработки.

Первоначальный температурный интервал при проведении экспериментальных исследований был выбран: от температуры окружающей среды ( $\sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) до  $170\text{ }^{\circ}\text{C}$  (температура, при которой протекает процесс кипения различной интенсивности для всех исследуемых групп нефтепродуктов). В случае, если выбранный интервал не позволит произвести очистку загрязненных почв до допустимого уровня проводилось увеличение конечной температуры обработки, но не более  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Для проведения термогравиметрического анализа создавалась температурная программа, представляющая собой набор регулируемых аналитических параметров: навеска проб почв, конечная температура, расход газа (воздух). Остальные параметры выбирались стандартными согласно спецификации оборудования, или рассчитывались программным обеспечением анализатора самостоятельно. На рисунке 4.2 представлен пример результатов термогравиметрического анализа в графическом виде (ТГК). Анализатор использовался только для создания необходимой температуры термодесорбционной очистки.

После термической обработки почвы были проанализированы на остаточное содержание нефтепродуктов методом инфракрасной спектроскопии. В таблице 4.1 представлены остаточные концентрации нефтепродуктов в почвах с установленным превышением допустимого уровня ( $C_{\text{НП}} \geq 1000\text{ мг/кг}$ ) по всей группе исследуемых резервуарных парков. По сравнению с первоначальными значениями, концентрация нефтепродуктов снизилась в среднем на 20-50 % по всем пробам. При анализе полученных значений остаточного содержания нефтепродуктов становится очевидным, что установленный температурный режим не позволяет снизить уровень концентрации нефтепродуктов до допустимого во всех образцах загрязненных почв.

Анализируя термогравиметрические кривые, можно предположить, что при

170 °С происходит выкипание бензиновых фракций и лишь части дизельного топлива, что объясняется более тяжелым фракционным составом и более высокой начальной и конечной температурами выкипания. Для достижения более высокой степени очистки почв от нефтепродуктов, были изменены параметры термического воздействия: увеличена конечная температура до 200 °С;

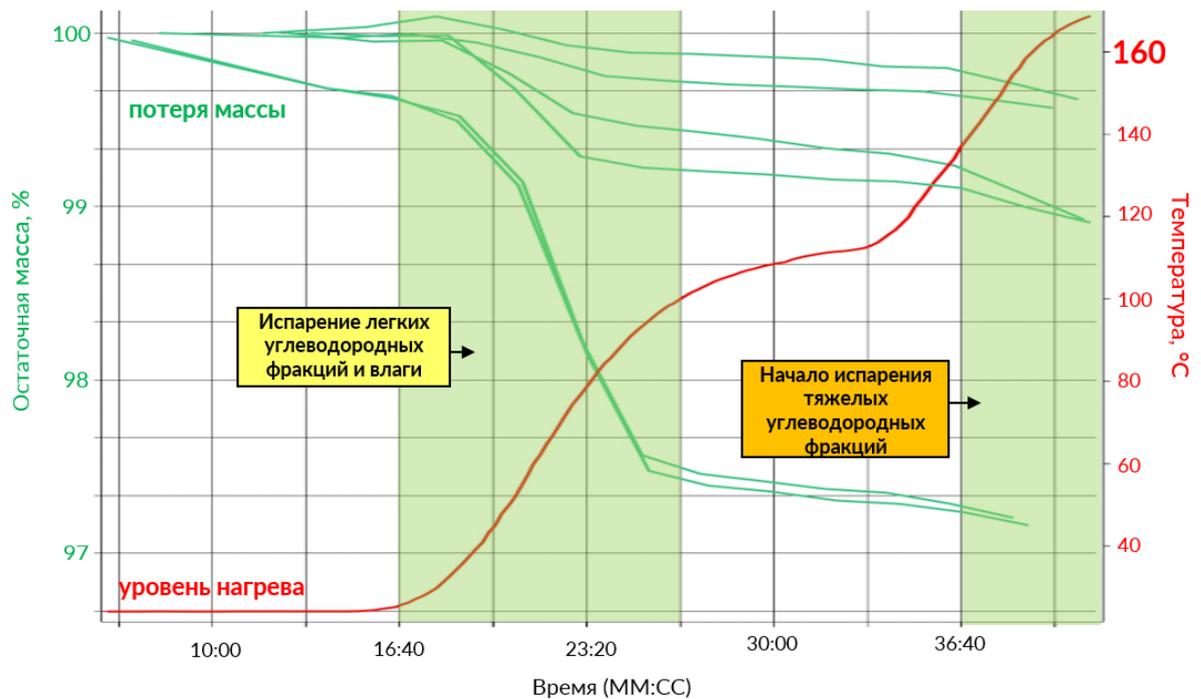


Рисунок 4.2 - Пример графических результатов термогравиметрического анализа с конечной температурой обработки 170 °С (выделенные области отображают интервалы температур, при которых наиболее интенсивно происходит потеря массы исследуемых образцов почв)

Таблица 4.1 - Остаточное содержание нефтепродуктов в загрязненных почвах группы исследуемых резервуарных парков после обработки при 170 °С

РЕЗЕРВУАРНЫЕ ПАРКИ			
№ пробной площадки	Содержание НП до термической обработки, мг/кг	Содержание НП после термической обработки, мг/кг	Потеря НП от начального содержания, %
<b>1</b>			
3	1500	1100	27
4	1800	1250	31
<b>2</b>			
1	8500	5600	34
2	6000	3100	48
9	15000	9150	39

продолжение Таблицы 4.1

3			
1	4750	2550	46
2	5750	3450	40
3	18000	8200	54
4			
1	2100	1550	26
2	1200	1000	17
3	3000	1700	43
4	7400	4300	42
5	5500	4150	25
5			
1	2000	1550	23
2	4650	3450	26
3	3450	2800	19
4	3000	2500	17

Пример графических результатов термогравиметрического анализа с измененными параметрами (увеличение конечной температуры обработки до 200 °С) представлены на рисунке 4.3. Термически обработанные почвы были также проанализированы на остаточное содержание нефтепродуктов методом инфракрасной спектроскопии. Результаты представлены в таблице 4.2.

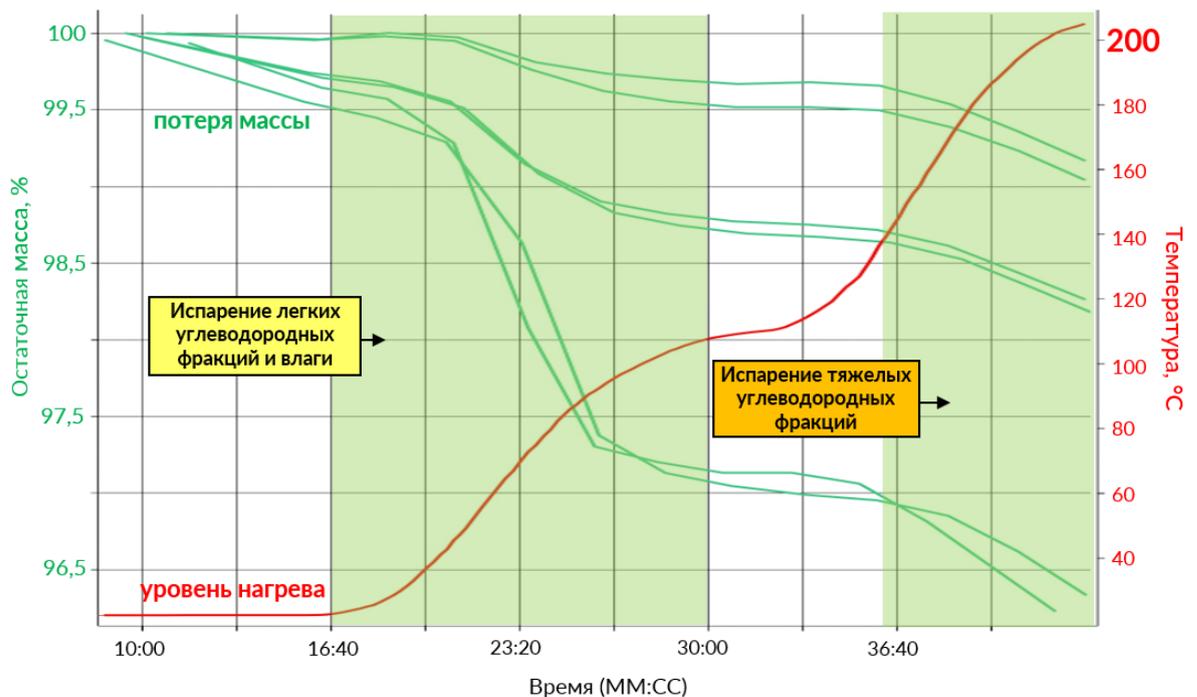


Рисунок 4.3 - Пример графических результатов термогравиметрического анализа с конечной температурой обработки 200 °С

Снижение концентрации нефтепродуктов по сравнению с первоначальными значениями составляет от 25 до 90 % по всем пробам.

Таблица 4.2 - Остаточное содержание нефтепродуктов в загрязненных почвах группы исследуемых резервуарных парков после обработки при 200 °С

<b>РЕЗЕРВУАРНЫЕ ПАРКИ</b>			
<b>№ пробной площадки</b>	<b>Содержание НП до термической обработки, мг/кг</b>	<b>Содержание НП после термической обработки, мг/кг</b>	<b>Потеря НП от начального содержания, %</b>
<b>1</b>			
3	1500	800	47
4	1800	950	47
<b>2</b>			
1	8500	2350	72
2	6000	1700	72
9	15000	1950	87
<b>3</b>			
1	4750	600	87
2	5750	1900	67
3	18000	3250	82
<b>4</b>			
1	2100	950	55
2	1200	900	25
3	3000	1100	63
4	7400	2000	73
5	5500	2500	55
<b>5</b>			
1	2000	950	53
2	4650	1550	67
3	3450	1300	62
4	3000	1000	67

Термическое воздействие при 200 °С предположительно позволило снизить содержание нефтепродуктов до допустимого в почвах, где основным видом загрязняющего вещества является бензин. Для достижения необходимой степени очистки от фракций дизельного топлива были изменены следующие параметры:

- увеличена конечная температура до 250 °С;
- добавлена выдержка в 1 минуту при температуре 170 °С (средняя температура конца кипения бензинов);
- добавлена выдержка в 1 минуту при температуре 250°С (конечная

температура, при которой предполагается перегонка большей части фракций дизельного топлива).

Пример графических результатов термогравиметрического анализа с измененными параметрами представлены на рисунке 4.4. Остаточное содержание нефтепродуктов представлено в таблице 4.3.

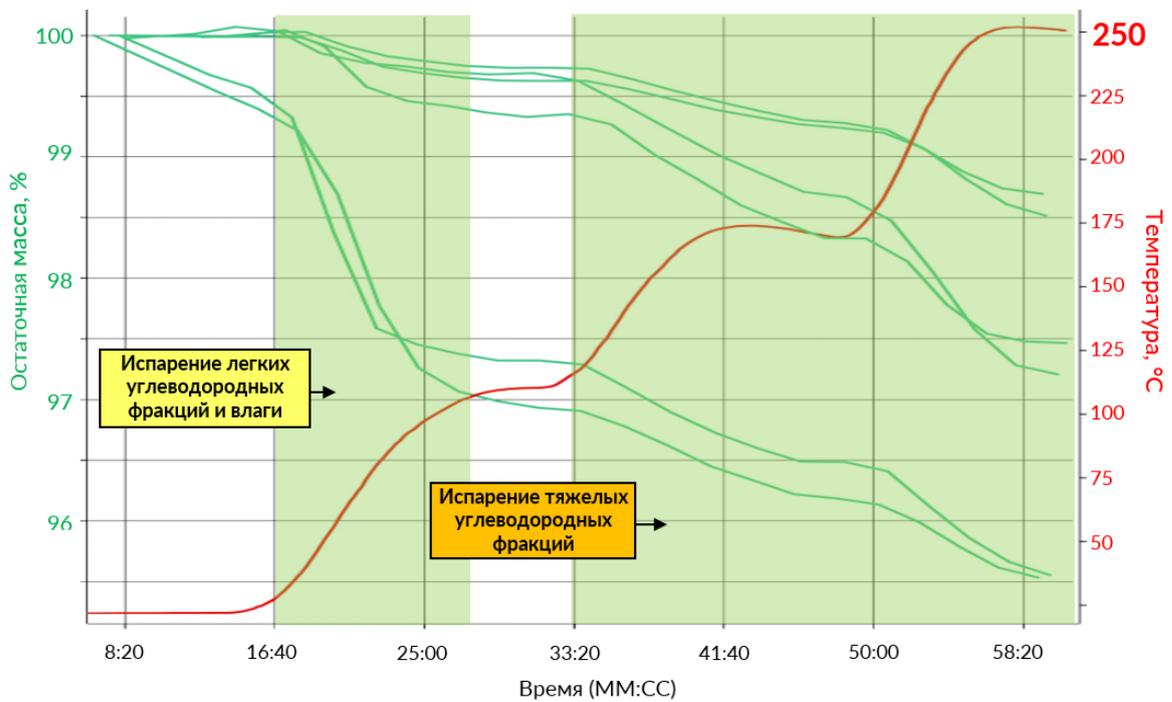


Рисунок 4.4 - Пример графических результатов термогравиметрического анализа с конечной температурой обработки 250 °С

Таблица 4.3 - Остаточное содержание нефтепродуктов в загрязненных почвах группы исследуемых резервуарных парков после обработки при 250 °С

<b>РЕЗЕРВУАРНЫЕ ПАРКИ</b>			
<b>№ пробной площадки</b>	<b>Содержание НП до термической обработки, мг/кг</b>	<b>Содержание НП после термической обработки, мг/кг</b>	<b>Потеря НП от начального содержания, %</b>
<b>1</b>			
3	1500	600	60
4	1800	650	64
<b>2</b>			
1	8500	1000	88
2	6000	950	84
9	15000	850	94
<b>3</b>			
1	4750	600	87
2	5750	950	83

продолжение Таблицы 4.3

3	18000	1000	94
<b>4</b>			
1	2100	300	86
2	1200	250	79
3	3000	700	77
4	7400	950	87
5	5500	1000	82
<b>5</b>			
1	2000	450	78
2	4650	900	81
3	3450	800	77
4	3000	750	75

Снижение концентрации нефтепродуктов по сравнению с первоначальными значениями составляет от 60 до 95 % по всем пробам, при этом остаточное содержание нефтепродуктов  $\leq 1000$  мг/кг. При визуальном осмотре, признаков спекания почвенных частиц или нарушения общей структуры обнаружено не было.

Полученный путем проведения экспериментальных исследований температурный режим был применен на загрязненных почвах группы исследуемых станций обслуживания карьерной техники, которые также могут быть загрязнены преимущественно дизельным топливом, а также бензином и различными смазочными маслами в незначительном количестве. Остаточное содержание нефтепродуктов представлено в таблице 4.4.

Таблица 4.4 - Остаточное содержание нефтепродуктов в загрязненных почвах группы исследуемых станций обслуживания карьерной техники после обработки при 250 °С

<b>СТАНЦИИ ОБСЛУЖИВАНИЯ КАРЬЕРНОЙ ТЕХНИКИ</b>			
№ пробной площадки	Содержание НП до термической обработки, мг/кг	Содержание НП после термической обработки, мг/кг	Потеря НП от начального содержания, %
<b>1</b>			
3	6700	1000	85
4	9000	950	89
6	5200	1000	81

продолжение Таблицы 4.4

2			
1	3200	650	80
2	1550	350	77
5	4100	800	80
3			
3	3900	1000	74
5	2950	850	71
4			
1	4800	950	80
3	1650	550	67
4	2900	900	69
5			
3	1500	400	73
4	7650	650	92
5	1600	300	81
6			
1	2550	750	71
2	3100	950	69
4	4800	950	80

Результаты обработки загрязненных почв, отобранных с территорий группы исследуемых станций обслуживания техники, показали, что наблюдается снижение концентрации нефтепродуктов до допустимого уровня по всем образцам.

Почвы, отобранные с фоновых участков исследуемых групп производственных объектов, были также обработаны при температуре 250 °С с целью получения процента потери гумуса. Результаты представлены в таблице 4.5.

Средний процент потери гумуса от исходного содержания по всем исследуемым образцам составил приблизительно 50 %. Сохранение части гумусовых компонентов увеличивает качество обработанных почв для последующего их возврата в экосистему с внесением необходимого количества удобрений при необходимости.

Таким образом, обобщая полученные результаты, было выдвинуто предположение, что подбор оптимальной температуры обработки в зависимости от уровня содержания нефтепродуктов и вида нефтепродукта, поступившего в

почву, позволит максимально сохранить качество и свойства почв, что позволит осуществлять их возврат в место изъятия, и при этом снизить содержание нефтепродуктов до допустимого уровня [17, 18, 20, 21, 142-145].

Таблица 4.5 - Содержание гумуса в почвах фоновых участков исследуемых групп производственных объектов до обработки при 250 °С и после

№ объекта в группе	Содержание гумуса до термической обработки, %	Содержание гумуса после термической обработки, %	Потеря от исходного содержания, %
<b>РЕЗЕРВУАРНЫЕ ПАРКИ</b>			
1	1,20	0,65	45,8
2	2,80	1,35	51,8
3	1,59	0,78	50,9
4	5,50	2,91	47,1
5	3,50	1,80	48,6
<b>СТАНЦИИ ОБСЛУЖИВАНИЯ КАРЬЕРНОЙ ТЕХНИКИ</b>			
1	3,40	1,65	48,3
2	4,45	2,30	49,6
3	6,15	3,10	47,5
4	5,90	3,10	48,5
5	3,92	2,02	52,4
6	4,73	2,25	48,3

#### 4.2 Определение граничных условий низкотемпературной десорбционной очистки искусственно загрязненных различными нефтепродуктами почв

С целью разработки технологических режимов термодесорбционной очистки локальных загрязнений почв от нефтепродуктов на объектах минерально-сырьевого комплекса проведено исследование по установлению максимальной концентрации нефтепродуктов, которая может быть снижена до допустимого уровня при использовании установленного ранее температурного режима (обработка при 250 °С).

Исследования проводились в 5 этапов:

1. Имитация загрязнений почв в диапазоне концентраций от 2000 до 200000 мг/кг с использованием различных нефтепродуктов.

2. Термодесорбционная очистка загрязненных почв с конечной температурой обработки 150, 200 и 250 °С.

3. Анализ термогравиметрических кривых (ТГК) с целью получения процента потери по массе загрязненных почв при термической обработке.

4. Определение остаточного содержания нефтепродуктов в обработанных почвах методом инфракрасной спектроскопии и определение остаточного содержания гумуса.

5. Анализ результатов эксперимента с получением значений максимальных концентраций различных нефтепродуктов, которые могут быть снижены до допустимого уровня при конечной температуре обработки 150, 200 и 250 °С [179].

#### **4.2.1 Имитационное загрязнение почвогрунтов нефтепродуктами**

Для имитации загрязнений использовалась чистая почва Ленинградской области (подзолистая, содержание гумуса 8,89 %) с фоновым содержанием нефтепродуктов менее 25 мг/кг (согласно результатам лабораторных исследований с учетом чувствительности используемого метода) и следующие виды нефтепродуктов, используемые ранее (с указанием аббревиатур):

- бензин АИ-95 (Б);
- дизельное топливо Евро-5 (ДТ);
- минеральное масло высокоразфинированное (глубокой очистки) R-2 (ММ);
- синтетическое моторное масло 5W-40 (СМ);
- полусинтетическое трансмиссионное масло GL-4 75W-90 (ПМ).

Навеска проб чистой почвы (2 грамма с точностью 0,001) проводилась в специальные алюминиевые тигли (рисунок 4.5, слева), помещаемые в дальнейшем в керамические тигли термогравиметрического анализатора LECO TGA701.

Количественное внесение исследуемых нефтепродуктов (каждого по отдельности) проводилось гравиметрическим методом при помощи микролитрового шприца с получением загрязненных почв в диапазоне от 2000 до 200000 мг/кг (рис. 4.5, справа). Всего было получено 15 комплектов загрязненных почв (по 3 комплекта, загрязненных каждым по отдельности видом из исследуемых нефтепродуктов, для обработки при конечных температурах нагрева 150, 200 и 250 °С, соответственно) [179].

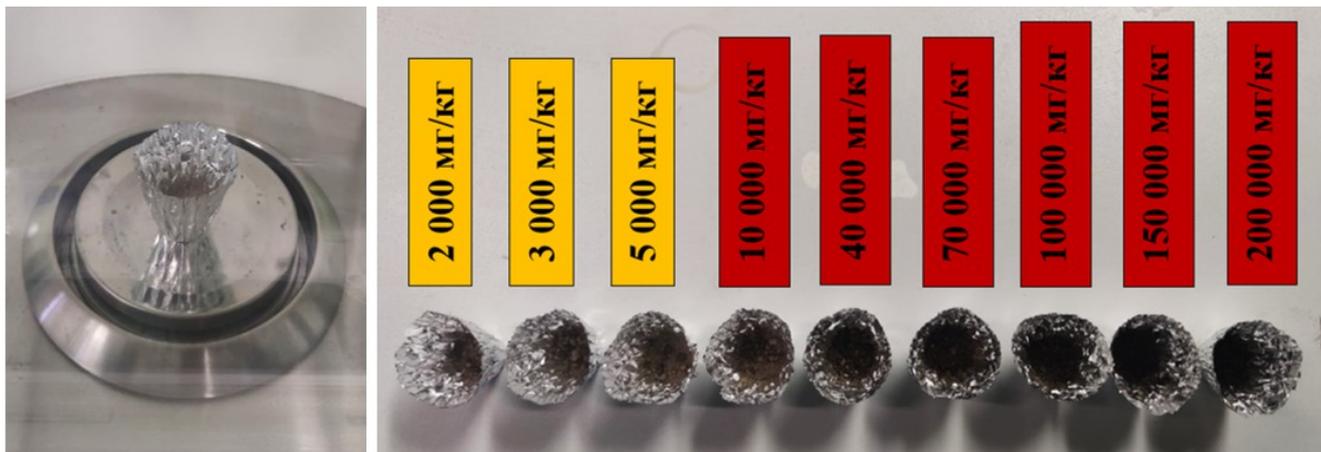


Рисунок 4.5 - Имитационное загрязнение почв нефтепродуктами: слева - внесение нефтепродукта при помощи хроматографического шприца; справа - полученные образцы загрязненных почв

#### 4.2.2 Исследование низкотемпературного термодесорбционного воздействия на искусственно загрязненные нефтепродуктами почвы

Для каждого из исследуемых видов нефтепродуктов была проведена серия экспериментов, заключающаяся в термической обработке загрязненных почв с максимальным нагревом до 150, 200 и 250 °С.

Остаточное содержание нефтепродуктов в обработанных почвах проводилось только спектрометрическим методом при помощи ИК-Фурье спектрометра IRAffinity-1 фирмы Shimadzu. Исключение из методов определения содержания нефтепродуктов флуориметрического метода обуславливается тем фактом, что эффектом флуоресценции обладают лишь ароматические углеводороды, которые частично или полностью десорбируются в процессе термической обработки, что может существенно исказить результаты при определении остаточного содержания.

С целью получения процента потери гумуса в почвах при различных температурах обработки также были проведены исследования по определению общего содержания органического углерода для:

- чистой почвы (не обработанной термически) - получение значения начального содержания гумуса;

- обработанных термически чистых почв при температурах 150, 200 и 250°C, а также проб почв, искусственно загрязненных нефтепродуктами, с остаточным содержанием менее 25 мг/кг - получение остаточного содержания гумуса.

Для учета потери массы незагрязненной нефтепродуктами почвы (в процессе термической обработки) осуществлялась загрузка чистых образцов почв при проведении каждой серии эксперимента. По полученным ТГК незагрязненной почвы были рассчитаны:

- процент влажности почвы (по потере массы при нагреве от 25 до 105 °С);
- предположительное остаточное содержание гумуса (по разнице общей потери массы чистых почв при нагреве до 150, 200 и 250 °С и процента влажности).

При термической обработке почв, загрязненных по отдельности исследуемыми нефтепродуктами в диапазоне концентраций от 2000 до 200000 мг/кг с максимальной температурой нагрева 150, 200 и 250°C, был получен следующий массив данных:

- общий процент потери массы при термической обработке;
- процент потери массы нефтепродуктов (с учетом общей потери массы образца чистой почвы);
- остаточное содержание нефтепродуктов, полученных в результате расчета по ТГК (с учетом процента потери массы образца чистой почвы);
- остаточное содержание нефтепродуктов (по результатам определения методом инфракрасной спектроскопии);
- средняя степень очистки;
- характеристика общего процента потери массы образца чистой почвы по ТГК и указанием остаточного содержания гумуса;
- значение максимального содержания нефтепродукта в почве, которое может быть снижено до допустимого уровня (рассчитывается исходя из средней степени очистки).

В таблицах 4.6 и 4.7 представлены примеры массива данных при обработке почв, загрязненных бензином, с максимальным нагревом до 150 и 200 °С, соответственно. На рисунках 4.6 и 4.7 представлены соответствующие ТКГ [179].

Таблица 4.6 - Результаты термодесорбционного воздействия для почв, загрязненных бензином, при конечной температуре обработки 150 °С

Начальная концентрация НП, мг/кг	2000 0,2%	3000 0,3%	5000 0,5%	10000 1%	40000 4%	70000 7%	100000 10%	150000 15%	200000 20%
% потери массы (потеря НП)	2,81 (≈0,2)	2,91 (≈0,3)	3,10 (0,49)	3,59 (0,98)	6,51 (3,9)	9,44 (6,83)	12,36 (9,75)	17,20 (14,59)	22,05 (19,44)
Остаточная концентрация НП, мг/кг (по % потери массы - ТКГ)	≈0	≈0	100	200	1000	1700	2500	4100	5600
Остаточная концентрация НП, мг/кг (по результатам анализа)	40	80	120	250	1000	1800	2500	4200	5500
Среднее значение степени очистки, %	98								
% потери чистой почвы	Общий % потери: 2,61 (в т.ч. влага: 2,05) Выжигание гумуса (по ТКГ): 0,56 Остаточное содержание гумуса (по результатам анализа): 8,20								

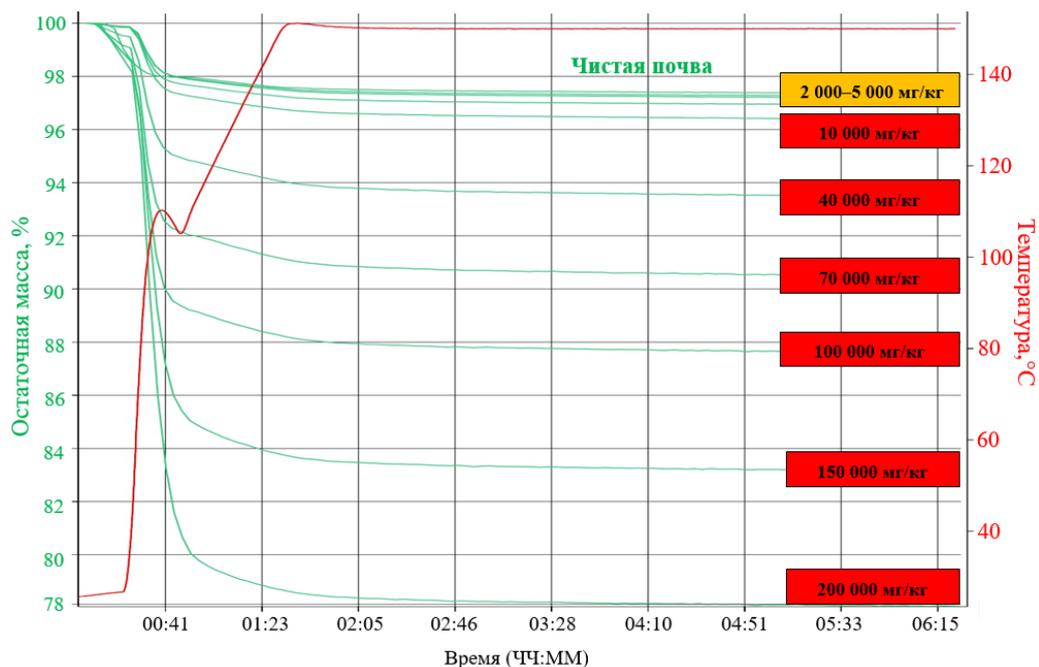


Рисунок 4.6 - Полученная ТКГ при обработке почв, загрязненных бензином, с максимальным нагревом до 150 °С

Таблица 4.7 - Результаты термодесорбционного воздействия для почв, загрязненных бензином, при конечной температуре обработки 200 °С

Начальная концентрация НП, мг/кг	2000 0,2%	3000 0,3%	5000 0,5%	10000 1%	40000 4%	70000 7%	100000 10%	150000 15%	200000 20%
% потери массы (потеря НП)	3,95 (≈0,2)	4,05 (≈0,3)	4,25 (≈0,5)	4,75 (≈1)	7,72 (3,97)	10,68 (6,93)	13,67 (9,92)	18,69 (14,94)	23,67 (19,92)
Остаточная концентрация НП, мг/кг (по % потери массы - ТГА)	≈0	≈0	≈0	≈0	300	400	500	600	800
Остаточная концентрация НП, мг/кг (по результатам анализа)	≤25	≤25	≤25	25	300	450	520	600	800
Среднее значение степени очистки, %	≥99								
% потери чистой почвы	Общий % потери: 3,75 (в т.ч. влага: 2,00) Выжигание гумуса (по ТГА): 1,75 Остаточное содержание гумуса (по результатам анализа): 7,02								

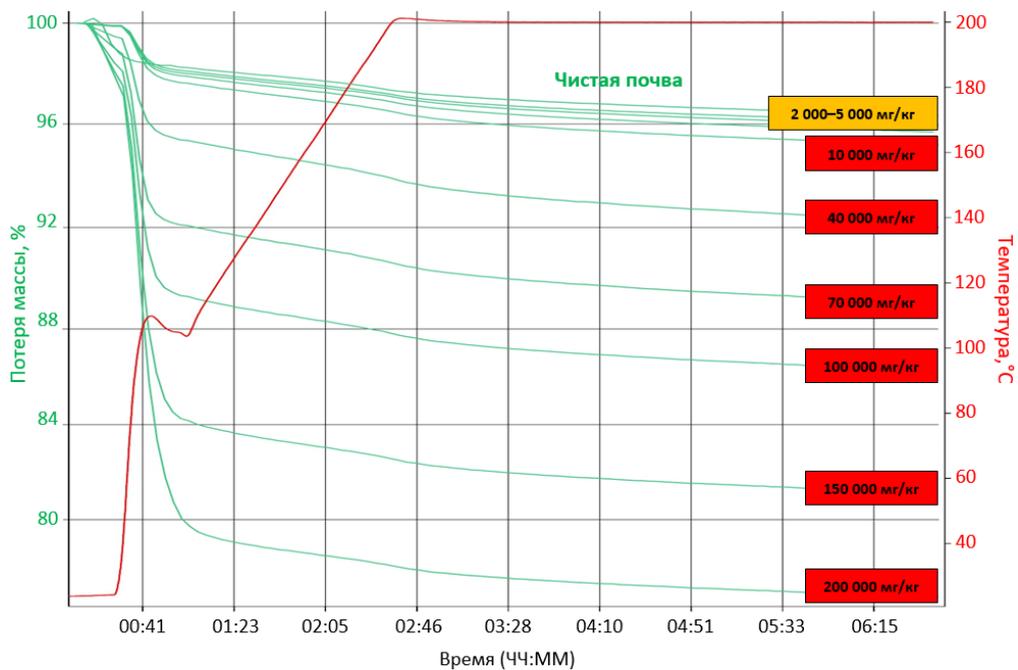


Рисунок 4.7 - Полученная ТКГ при обработке почв, загрязненных бензином, с максимальным нагревом до 200 °С

Предоставление массива данных при обработке 250 °С в данном случае нецелесообразно, так как при 200 °С происходит практически полная десорбция бензиновых фракций. Полученные массивы данных для всех серий экспериментов

представлены в Приложении Г. Результаты для исследуемых масел были объединены в одну группу в связи с тем, что прослеживается идентичность полученных данных.

Следует отметить, что спецификация используемого оборудования позволяет осуществлять выдерживание образцов почв при заданной конечной температуре до относительной постоянной массы, что обеспечивает практически полный выход фракций нефтепродуктов, которые могут быть десорбированы.

По результатам лабораторных анализов по определению общего содержания органического углерода было установлено, что средний процент содержания гумуса в почвах составляет:

- 8,89% (в незагрязненной почве);
- 8,25% (в почве, обработанной при 150 °С);
- 7,12% (в почве, обработанной при 200 °С);
- 4,48% (в почве, обработанной при 250 °С).

В целом, несмотря на возможные допущения при определении содержания гумуса, можно говорить о том, что полученные экспериментальным путем температурные режимы позволяют сохранить часть полезного органического вещества в почвах. Данные результаты позволяют предположить о снижении затрат на рекультивационные работы за счет отсутствия необходимости использования почвенных плодородных смесей, а также сокращения количества вносимых удобрений, требуемых для восстановления плодородности земель с использованием очищенных почв.

Согласно зарубежным источникам, теплопроводность разных типов почв мало отличается друг от друга, поэтому нагрев минимально зависит от неоднородности структуры почв или распределения загрязняющих веществ, при этом, обработанные при помощи термической десорбции почвы высушиваются, что делает даже плотные глины достаточно проницаемыми для десорбции, что делает данный метод эффективным. Исследуемые почвы относятся в основном к типу подзолистых и серых лесных, распространение которых наблюдается приблизительно более чем на 50 % территории Российской Федерации. Несмотря

на представленную информацию, при практическом применении представленной технологии на территории конкретного производственного объекта возможно проведение предварительных исследований термодесорбции по нескольким реперным пробам почв.

Экспериментальные исследования по установлению оптимального температурного режима путем термического воздействия на почвы, отобранные с территорий различных производственных объектов, подтверждают предположение о возможности использования низкотемпературной термодесорбции для очистки почв от нефтепродуктов при возникновении локальных разливов и утечек. Также, было установлено, что термическая обработка при 250 °С фоновых проб почв, имеющих различное исходное содержание гумуса и относящихся к разным типам почв, позволяет сохранить порядка 50 % гумуса от его исходного содержания.

Предположение о возможности использования низкотемпературной термодесорбции для очистки почв от нефтепродуктов с сохранением максимально возможного количества гумуса было подтверждено экспериментальными исследованиями, не проводившимися ранее, по имитации загрязнения почв нефтепродуктами, представленных бензином, дизельным топливом и различными маслами, и их термической обработки в пределах установленного температурного режима. Следует отметить, что на время десорбции влияет в основном только вид нефтепродукта, что связано с температурами начала их кипения и разным содержанием легких и тяжелых фракций. Также было установлено, что в почвах с температурой обработки 250 °С также наблюдается сохранение приблизительно 50 % гумуса от исходного содержания. При обработке почв при 150 и 200 °С процент сохранения гумуса от исходного содержания выше - порядка 90 и 80 %, соответственно.

Исходя из представленных результатов, разработаны мероприятия по санированию территорий при помощи низкотемпературной десорбции от нефтепродуктов по двум основным сценариям с гарантированным снижением до допустимого значения [179]:

1. В случае, когда по результатам анализа производственных процессов, с риском возникновения локальных разливов и утечек, определен вид нефтепродукта, являющийся единственным углеводородным загрязнителем на территории с выявленным превышением допустимого уровня (1000 мг/кг);

2. В случае, когда по результатам анализа производственных процессов, с риском возникновения локальных разливов и утечек, выявлено несколько потенциальных видов нефтепродуктов (смесь нефтепродуктов) или идентификация вида нефтепродукта невозможна по тем или иным причинам на территории с выявленным превышением допустимого уровня (1000 мг/кг).

При осуществлении санирования территорий по первому сценарию рекомендовано:

1. Термодесорбционная очистка при 150 °С:

- в случае загрязнения почв бензином до 4000 мг/кг (время обработки приблизительно 4-6 часов);

- в случае загрязнения почв дизельным топливом до 3000 мг/кг (время обработки приблизительно 4-6 часов);

2. Термодесорбционная очистка при 200 °С:

- в случае загрязнения почв бензином свыше 40000 мг/кг (время обработки приблизительно 4-6 часов);

- в случае загрязнения почв дизельным топливом в диапазоне концентраций от 3000 до 6000 мг/кг (время обработки приблизительно 6 часов);

- в случае загрязнения почв 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 приблизительно 6 часов);

- в случае загрязнения почв 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 (смесь 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 менее 4000 мг/кг для обеспечения гарантированного результата.

#### **4.3 Технико-экономическое обоснование внедрения термодесорбционной очистки почв от нефтепродуктов**

Разработанные технологические режимы могут быть использованы на предприятиях минерально-сырьевого комплекса, а также на предприятиях прочей отраслевой принадлежности с целью поддержания допустимого содержания нефтепродуктов в почве (менее 1000 мг/кг) и/или при проведении рекультивационных работ.

В общем виде реализация на предприятии может выглядеть следующим образом:

1. Проводится выделение границ потенциальной территории загрязнения нефтепродуктами.

2. На карты или планы местности намечают места расположения пробных площадок, выделенных по косвенным признакам загрязнения почв нефтепродуктами.

3. Выявляется вид или виды нефтепродуктов, путем визуального определения источников разливов и утечек, которыми являются технические сооружения или оборудование.

4. Проводится отбор проб почвы на выделенной территории потенциального загрязнения нефтепродуктами и на фоновом незагрязненном участке. Отбор проб

проводится на каждой пробной площадке с глубины от 0 до 20-30 см с получением объединенной пробы почв. Упаковка, транспортировка и хранение проб осуществляется в посуде из темного стекла.

5. После отбора проб почв проводится определение содержания в них нефтепродуктов в лабораторных условиях одним из стандартных методов. Полученные результаты сравниваются с допустимым содержанием 1000 мг/кг. Определяется уровень загрязнения почв.

6. Проводится определение содержания гумуса в почвах, отобранных на фоновом не загрязненном участке (в случае необходимости проведения рекультивационных работ).

8. Проводится снятие слоя загрязненных почв и транспортировка автосамосвалами на место временного складирования (в случае организованной стационарной производственной площадки для очистки почв) или проводится очистка непосредственно на месте загрязнения (в случае использования мобильных установок).

9. Термическую обработку загрязненной почвы проводят путем использования установок с возможностью регулирования температуры внутри камеры. В установке также должен обеспечиваться только косвенный нагрев почв (с целью исключения проявления процессов спекания почвенных частиц) и перемешивание (для равномерного прогрева). Для обработки используют разработанные технологические режимы термической обработки в зависимости от уровня загрязнения и вида нефтепродукта, поступившего в почву.

10. После проведения термической обработки почв проводят контроль остаточного содержания нефтепродуктов в лабораторных условиях одним из стандартных методов. Полученные результаты сравниваются с допустимым содержанием нефтепродуктов.

11. Очищенная почва возвращается в место изъятия. При необходимости проведения рекультивационных работ почва перемешивается с гумусом. Расчет добавляемого количества гумуса на килограмм почвы проводится с учетом остаточного содержания гумуса после термической обработки при 150, 200 или

250 °С.

На сегодняшний день на производственных объектах минерально-сырьевого комплекса наиболее распространенная схема санирования загрязненных нефтепродуктами территорий включает в себя выполнение следующих видов работ:

1. выемка загрязненных почв (выполняется самостоятельно предприятием или на основе договора подряда с подрядчиком);

2. вывоз загрязненных почв и их последующая утилизация (перемещение с помощью транспортных средств вне границ земельного участка, находящегося в собственности юридического лица или индивидуального предпринимателя либо предоставленного им на иных правах и заключение договора подряда с подрядчиком, имеющим лицензию на обезвреживание и размещение нефтезагрязненных грунтов);

3. закупка строительного или плодородного грунта (на основе договора на поставку грунта в соответствии с условиями спецификации в зависимости от конечной цели санирования территорий производственного объекта);

4. обратная засыпка грунта (выполняется самостоятельно предприятием или на основе договора подряда с подрядчиком).

При внедрении термодесорбционной очистки почв от нефтепродуктов с целью поддержания допустимого содержания нефтепродуктов в почве (менее 1000 мг/кг) на территориях производственных объектов без проведения рекультивационных работ сокращается количество затрат за счет:

- отсутствия необходимости вывоза и утилизации загрязненных нефтепродуктами почв;

- использования для обратной засыпки очищенных почв, изъятых в месте непосредственного загрязнения, т.е. не требуется услуги по вывозу и утилизации загрязненных почв;

- отсутствие необходимости закупки строительного грунта для обратной засыпки.

В случае необходимости проведения рекультивационных работ сокращается количество затрат за счет:

- отсутствия необходимости вывоза и утилизации загрязненных нефтепродуктами почв;

- использования для обратной засыпки очищенных почв, изъятых в месте непосредственного загрязнения, т.е. не требуется услуги по вывозу и утилизации загрязненных почв;

- отсутствие необходимости закупки плодородного грунта для проведения рекультивационных работ. При восстановлении плодородия очищенных почв сокращается количество вносимого биогумуса (вермикомпоста) за счет сохранения от 50 до 90 % гумуса в термически обработанных почвах от исходного содержания гумуса в загрязненных почвах.

В таблице 4.8 представлено сравнение средних удельных затрат при реализации наиболее распространенной схемы санирования загрязненных нефтепродуктами территорий и при использовании низкотемпературной десорбционной очистки предприятием самостоятельно. Сравнение затрат приведено для очистки 1 м<sup>3</sup> загрязненной нефтепродуктами почвы.

При сравнении затрат использовались средние значения стоимости работ по различным регионам Российской Федерации. Следует отметить, что при осуществлении низкотемпературной десорбционной очистки на предприятии затраты зависят от таких факторов, как объем образующихся загрязненных почв, периодичность проведения очистки, используемое оборудование. Следовательно, при принятии решения о реализации данной технологии на конкретном предприятии необходимо составление сметы и проведение экономической оценки эффективности. В Приложении Д представлен пример расчетов.

Анализируя полученные расчеты, можно говорить о том, что затраты на очистку 1 м<sup>3</sup> загрязненной нефтепродуктами почвы при использовании низкотемпературной десорбционной очистки сокращаются в среднем на 30 % по сравнению с наиболее распространенным методом, включающим выемку почв, передачу на утилизацию и засыпку строительным или плодородным грунтом.

Также, может быть получена дополнительная выгода в случае оказания услуг по очистке почв от нефтепродуктов для сторонних организаций.

Таблица 4.8 - Сравнение основных удельных затрат на очистку 1 м<sup>3</sup> загрязненной нефтепродуктами почвы

Вид работ	Стоимость, руб	Общая сумма затрат, руб (средняя сумма затрат, руб)
<b>Санитарное территории по классической схеме</b>		
Выемка загрязненных почв	от 500 до 2500	от 5200 до 16700 (10950)
Вывоз загрязненных почв и их последующая утилизация	от 3000 до 10500	
Закупка строительного или плодородного грунта	от 400 до 3000	
Обратная засыпка грунта	от 300 до 700	
<b>Использование низкотемпературной десорбционной очистки предприятием самостоятельно</b>		
Выемка загрязненных почв	от 500 до 2500	от 4400 до 9710 (7055)
Затраты на электроэнергию при среднем количестве расходуемых кВт от 1000 до 1600 (с учетом среднего требуемого времени обработки почв и различных мощностей электропечей)	от 3600 до 5760 (средняя стоимость в РФ в 2022 году: 1 кВт = 3,6 руб)	
Биогумус (вермикомпост) - закупается в случае необходимости восстановления плодородия земель	от 0 до 750	
Обратная засыпка почв после термодесорбционной очистки	от 300 до 700	

#### 4.4 Выводы к четвертой главе

1. Экспериментальным путем установлен температурный режим, позволяющий очистить загрязненные нефтепродуктами почвы различных производственных объектов минерально-сырьевого комплекса, с конечной температурой обработки 250 °С, что значительно ниже температуры полного выжигания гумуса, позволяя максимально сохранить структуру и свойства почв как питательного субстрата для растительности при возврате в место изъятия.

2. Основываясь на результатах проведенных экспериментальных исследований по термической обработке искусственно загрязненных почв

различными нефтепродуктами в диапазоне концентраций от 2000 до 200000 мг/кг при максимальных температурах обработки 150, 200 и 250 °С, а также определению процента потери гумуса в термически обработанных почвах, разработаны технологические режимы низкотемпературной десорбционной очистки на предприятиях минерально-сырьевого комплекса и варианты, при которых данная очистка экономически и экологически целесообразна.

3. Разработанные технологические режимы могут быть использованы на предприятиях минерально-сырьевого комплекса, а также на предприятиях прочей отраслевой принадлежности 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).

## 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 м<sup>3</sup> 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 токсичных фракций углеводородов и повышения продуктивности почв. Также будут проводиться исследования по повышению оперативности и производительности проведения очистки путём перехода от методов санирования *ex situ* к методам *in situ*.

Другое направление исследований предполагает проведение нормирования содержания нефтепродуктов в почве, в связи с отсутствием их предельно-допустимых концентраций. Несмотря на то, что нефтепродукты являются более токсичными и распространёнными загрязняющими почву веществами по сравнению с природными углеводородами, большинство существующих работ направлено на нормирование содержания сырой нефти.

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 ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абуталиева, И.Р. Влияние добычи углеводородов на почвенный покров пустынной зоны нижнего Поволжья / И.Р. Абуталиева // Вестник АГТУ. - 2008. - № 6(47). - С. 200-204.
2. Алексеева, В. Определение органических веществ: [Электронный ресурс]. URL: <https://pandia.ru/text/78/010/75868.php> (Дата обращения: 12.01.2022).
3. Арчегова, И. Б. Оптимизация очистки почвы и водных объектов от нефти с помощью биосорбентов / И.Б. Арчегова, Ф.М. Хабибуллина, А.А. Шубаков // Сибирский экологический журнал. - 2012. - № 2 - С. 769-776.
4. Ахмадиев, Г.М. Сравнительная оценка способов и устройств обеззараживания и утилизации отходов различного происхождения // Аэкономика: экономика и сельское хозяйство. - 2017. - № 3. - С. 8-15.
5. Ахмадов, Х.Х. Основные этапы реконструкции установок термического крекинга на Бакинских нефтеперерабатывающих заводах / Х.Х. Ахмадов, А.М. Сыркин, Д.В. Штепа // История и педагогика естествознания. - 2017. - № 4. - С. 27-32.
6. Бахонина, Е.И. Современные технологии переработки и утилизации углеводородсодержащих отходов. Термические методы утилизации и обезвреживания углеводородсодержащих отходов / Е.И. Бахонина // Башкирский химический журнал. - 2015. - Т. 22. - №1. - С. 20-29.
7. Беховых, Ю.В. Зависимость теплофизических коэффициентов серых лесных почв Северо-Запада Бие-Чумышской возвышенности от увлажнения / Ю.В. Беховых, Е.Г. Сизов, А.А. Левин // Вестник АГАУ. - 2017. - № 5(151). - С. 49-55.
8. Беховых, Ю.В. Характерные особенности теплофизических характеристик некоторых типов лесных почв Алтайского края / Ю.В. Беховых, А.Г. Болотов, Е.Г. Сизов // Вестник АГАУ. - 2011. - № 3. - С. 31-36.
9. Биодиагностика устойчивости бурых лесных почв Центрального Кавказа, Западного Кавказа и Республики Крым к загрязнению нефтью / Д.И. Мощенко, А.А. Кузина, С.И. Колесников [и др.] // Экосистемы. - 2020. - № 24. - С. 124-129.

10. Блинов, В.И. Диффузионное горение жидкостей / В.И. Блинов - М: АКАД, 1961 - 209 с.

11. Бобровский, М.В. Лесные почвы Европейской России: биотические и антропогенные факторы формирования / Отв. ред.: А.С. Комаров; Рецензенты: д.б.н., проф. Л. О. Карпачевский, д.г.н., проф. И. В. Иванов; Институт физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН. - М.: Товарищество научных изданий КМК, 2010. - 360 с.

12. Бузмаков, С.А. Оценка состояния почвенного покрова на территории нефтяных месторождений /С.А. Бузмаков, С.А. Кулакова // Географический вестник. - 2010. - № 4. - С. 653-657.

13. Бузмаков, С.А. Трансформация геосистем в районах нефтедобычи /С.А. Бузмаков, С.М. Костарев // Известия вузов. Нефть и газ. - 2004. - № 5. - С. 124-131.

14. Булуктаев, А.А. Фитотоксичность и ферментативная активность почв Калмыкии при нефтяном загрязнении / А.А. Булуктаев // Юг России: экология, развитие. - 2017. - № 4. - С. 147-156.

15. Булуктаев, А.А. Фитотоксичность нефтезагрязненных почв аридных территорий (в условиях модельного эксперимента) / А.А. Булуктаев // Russian Journal of Ecosystem Ecology. - 2019. - № 4 (3). - С. 1-10.

16. **Быкова, М.В.** Контроль загрязнения почвогрунтов нефтью и нефтепродуктами на территории производственных объектов снижение и негативного воздействия / **М.В. Быкова**, М.А. Пашкевич // Сборник научных трудов участников II Международной научно-практической конференции «Измерительная техника и технологии контроля параметров природных и техногенных объектов минерально-сырьевого комплекса», Санкт-Петербург. - 2019. - С. 12-14.

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

18. **Быкова, М.В.** Оценка степени загрязненности территорий производственных объектов нефтепродуктами и способ их очистки / **М.В. Быкова**, М.А. Пашкевич // Научный журнал Российского газового общества. - 2019. - № 3 (22). - С. 36-41.

19. **Быкова, М.В.** Оценка уровня загрязнения нефтепродуктами территорий различных производственных объектов и способ их очистки / **М.В. Быкова**, М.А. Пашкевич // Материалы XXI Международной научно-практической конференции 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, Томск, Томский политехнический университет. - 2020. - с. 461-462.

20. **Быкова, М.В.** Проблема нормирования при оценке уровня загрязнения почв нефтепродуктами / М.В. Быкова // Вестник Евразийской Науки (интернет-журнал). - 2019. - Том 11. - № 6. - С. 1-7.

21. **Быкова, М.В.** Проблема промышленного загрязнения почв нефтепродуктами / **М.В. Быкова**, М.А. Пашкевич // Тенденции развития науки и образования. - 2020. - № 67. - Ч.1. - С. 78-82.

22. **Быкова, М.В.** Снижение уровня загрязнения почв нефтепродуктами при локальных разливах и утечках на производственных объектах / **М.В. Быкова** // Сборник материалов III Международного молодежного научно-практического форума «Нефтяная столица», Нижневартовск. - 2020. - С. 286-289.

23. **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.

24. **Быкова, М.В.** Снижение экологической опасности загрязненных нефтепродуктами почв на производственных объектах / **М.В. Быкова**, М.А. Пашкевич // Сборник тезисов докладов IV Международной научно-практической конференции «Промышленная безопасность предприятий минерально-сырьевого комплекса в XXI веке», Санкт-Петербург, СПГУ - 2018. -

C.146-147.

25. Вальков, В.Ф. Почвоведение. Учебник для вузов / В.Ф. Вальков, К.Ш. Казеев, С.И. Колесников - Москва: ИКЦ МарТ, Ростов н/Д: Издательский центр МарТ, 2004. - 496 с.

26. Варехов, А.Г. Флуоресцентный метод исследования и измерение октанового числа бензинов / А.Г. Варехов // Техничко-технологические проблемы сервиса. - 2013. - № 2 (24). - С. 14-18.

27. Васильченко, А.В. Оценка токсического загрязнения почв нефтепродуктами в результате деятельности автозаправочных станций с использованием метода биотестирования / А. В. Васильченко, Л. В. Галактионова // Современные проблемы науки и образования. - 2015. - № 2. - С 14-22.

28. Васильченко, А.В. Проблема экологической оценки загрязнения почв нефтепродуктами / А.В. Васильченко, Т.С. Воеводина // Вестник Оренбургского государственного университета. - 2015. - № 10 (185). - С. 147-151.

29. Владимиров, В.А. Аварийные и другие несанкционированные разливы нефти /В.А. Владимиров, П.Ю. Дубнов // Стратегия гражданской защиты: проблемы и исследования. - 2013. - С. 365-382.

30. Газалиев, И.М. Оценка состояния окружающей среды в условиях добычи нефти и газа в Дагестане/ И.М. Газалиев, З.М. Алибегова // Геоэкология. Юг России: экология, развитие. - 2009. - № 3. - С. 80-84.

31. Глазовская, М.А. Комплексный эксперимент по изучению факторов самоочищения и рекультивации загрязненных нефтью почв в различных природных зонах / М.А. Глазовская, Ю.И. Пиковский // Миграция загрязняющих веществ в почвах и сопредельных средах. Труды III всесоюз. совещ. (Обнинск, 1985). Л.: Гидрометеиздат, 1985. - С. 185-191.

32. Годовой отчет о деятельности федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору в 2020 году: [Электронный ресурс] // Федеральная служба по экологическому, технологическому и атомному надзору. URL:[https://www.gosnadzor.ru/public/annual\\_reports/%D0%93%D0%BE%D0%B4%D0%BE%D0%B2%D0%BE%D0%B9%20%D0%BE%D1%82%D1%87%D0%B5%D](https://www.gosnadzor.ru/public/annual_reports/%D0%93%D0%BE%D0%B4%D0%BE%D0%B2%D0%BE%D0%B9%20%D0%BE%D1%82%D1%87%D0%B5%D)

1%82%20%D0%B7%D0%B0%202020%20%D0%B3%D0%BE%D0%B4.pdf (Дата обращения 20.08.2021).

33. Голованов А.И. Рекультивация нарушенных земель / А.И. Голованов, Ф.М. Зимин, В.И. Сметанин. - М.: КолосС, 2009. -325 с.

34. ГОСТ 23740-2016 Грунты. Методы определения содержания органических веществ (с Поправкой). - М.: Стандартинформ, 2019. - 11 с.

35. ГОСТ 27784-88 Почвы. Метод определения зольности торфяных и оторфованных горизонтов почв. - М.: Издательство стандартов, 1988. - 4 с.

36. ГОСТ Р 57447-2017 Наилучшие доступные технологии. Рекультивация земель и земельных участков, загрязненных нефтью и нефтепродуктами. Основные положения. - М.: Стандартинформ, 2019. - 30 с.

37. Джакупова, И.Б. Влияние транспортировки нефти на окружающую среду Западного Казахстана / И.Б. Джакупова, А.Ж. Бажанов // Инновационная наука. - 2015. - № 5. - С. 225-227.

38. Другов, Ю.С. Экологические анализы при разливах нефти и нефтепродуктов / Ю.С. Другов, А.А. Родин - СПб.: 2000. - 250 с.

39. Ерофеева, В.В. Оценка загрязнения почв урбанизированных экосистем (на примере г. Москвы) / В.В.Ерофеева, Е.В.Аникина // МНИЖ. - 2021. - № 4-2(106). - С 53-57.

40. Ефремова, В. А. Химико-биологическая оценка состояния городских почв / В.А. Ефремова, Л.В. Кондакова, Е.В. Дабах // Сибирский экологический журнал. - 2013. - № 5. - С. 741-750.

41. Жакишева, А.А. Экологические последствия добычи нефтегазовых ресурсов / А.А. Жакишева // Вестник Челябинского государственного университета. - 2011. - № 31(246). - С. 137-140.

42. Жаров, О.А. Современные методы переработки нефтешламов / О.А. Жаров, В.Л. Лавров // Экология производства. - 2004. - № 5. - С. 43-51.

43. Журавлев, А.П. Рекультивация нефтешламов и замазученных грунтов различной степени загрязнения без существенных капиталовложений, затрат и загрязнения окружающей среды / А.П. Журавлев, Р.И. Шаяхмедов //

Экологический Вестник России. - 2016. - № 2. - С. 21-23.

44. Иванов, В.С. Загрязнение почв г. Витебска сульфатами, нитратами и нефтепродуктами / В.С. Иванов, О.А. Черкасова // Вестник Витебского государственного медицинского университета. - 2011. - Т. 10. - № 4. - С. 111-119.

45. Иванова, Л.В. ИК-спектметрия в анализе нефти и нефтепродуктов / Л.В. Иванова, Р.З. Сафиева, В.Н. Кошелев // Вестник Башкирского университета. - 2008. - Т. 13. - № 4. - С. 869-874.

46. Изменение свойств нефтезагрязненных почв / А.С. Мерзлякова, А.А. Околелова, В.Н. Заикина [и др.] // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. - 2017. - Т. 7. - № 2. - С.173-180.

47. Иншаков, С.А. Оценка экологической безопасности деятельности АЗС / С.А.Иншаков, Н.А.Иншаков // Вестник российских университетов. Математика. - 2014. - Т. 19. - Вып. 5. - С. 1420-1421.

48. Исмаилов, Н.М. Самоочищающая способность почв от нефти и нефтепродуктов в зависимости от структуры углеводородов / Н.М. Исмаилов, А.С. Гасымова // Аридные экосистемы. - 2016. - № 4 (69). - С. 73-80.

49. К вопросу обеспечения единства измерений при оценке содержания нефтепродуктов в почвах / Г.А. Ступакова, К.Г. Панкратова, В.И. Щелоков [и др.] // Плодородие. - 2011. - № 1. - С. 24-25.

50. Казакова, М.П. Рекультивация земель, загрязнение нефтью и нефтепродуктами / М.П.Казакова, Е.С.Колупаева // Вопросы российской юстиции. - 2020. - № 9. - С. 776-781.

51. Карпов, А.В. Рекультивация нефтезагрязненных земель на рабочих площадках ООО «ЛУКОЙЛ-Волгограднефтепереработка» как способ создания биогеохимического барьера с использованием нанотехнологий / А.В. Карпов, О.А. Макаров, Г.К. Лобачева // Вестник Волгоградского государственного университета. Серия 10: Инновационная деятельность. - 2012. - № 6. - С. 110-118.

52. Каукин, А.С. Ситуация на мировом рынке нефти во втором квартале 2021 г. / А.С. Каукин, Е.М. Миллер // Экономическое развитие России. - 2021. - № 8. - С. 17-22.

53. Кахраманов, Н.Т. Проблемы и решения, связанные с очисткой нефтезагрязненного грунта / Н.Т. Кахраманов, Р.Ш. Гаджиева, М.М. Агагусейнова // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. - 2012. - № 3. - С. 55-59.

54. Клаптюк, И.В. Обнаружение следов светлых нефтепродуктов на месте пожара при поджогах / И.В. Клаптюк, И.Д. Чешко // Научно-аналитический журнал. Вестник Санкт-Петербургского университета государственной противопожарной службы МЧС России. - 2012. - № 3. - С. 38-43.

55. Ковда, В.А. Почвоведение. Типы почв, их география и использование // В.А. Ковда, Б.Г. Розанов - М.: Высшая Школа, 1988. - 368 с.

56. Ковриго, В.П. Почвоведение с основами геологии / В.П. Ковриго, И.С. Кауричев, Л.М. Бурлакова - М.: Колос, 2000. - 416 с.

57. Колесников, С.И. Влияние загрязнения нефтью, мазутом, бензином и дизельным топливом на биологические свойства дерново-карбонатных почв Западного Кавказа / С.И. Колесников, Р.К. Татлок, З.Р. Тлехас // Новые технологии. - 2012. - № 2. - С. 94-97.

58. Коллегия Минэнерго России 2021: Отчет о функционировании и развитии ТЭК России в 2020 году 2021: [Электронный ресурс]. // Министерство энергетики Российской Федерации. URL: <https://minenergo.gov.ru/node/20322> (дата обращения 20.08.2021).

59. Кондратьева, Т. А. Оценка уровня загрязнения экосистемы г. Казань тяжелыми металлами и нефтепродуктами / Т.А. Кондратьева, Р.Н. Исмаилова, И.Б. Выборнова // Вестник Казанского технологического университета. - 2016. - № 95(9). - С. 818-821.

60. Конюшенко, И.О. Исследование особенностей и возможностей идентификации бензинов лазерной флуориметрии с применением метода главных компонент для обработки результатов спектроскопических измерений / И.О. Конюшенко, С.А. Кукушкин, В.М. Немец // Вестник СПбГУ. - 2012. - Сер. 4. - Вып. 4. - С. 36-42.

61. Королев, В. А. Методы очистки глинистых грунтов от нефтяных

загрязнений / В.А. Королев, К.А. Ситар // Тр. межд. научн. конф. Сергиевские чтения. - М.: ГЕОС. - 2004. - Вып. 6. - С. 267-270.

62. Королев, В. А. Роль электроповерхностных явлений в механизмах вторичной миграции нефти / В. А. Королев, М. А. Некрасова, С. Л. Полищук // Геология нефти и газа. - 1997. - № 6. - С. 28-32.

63. Куликова, М.А. Механизм загрязнения почвенно-растительного покрова в зоне воздействия предприятий алюминиевой отрасли / М.А. Куликова // Записки Горного Института. - 2008. - Том 174. - С. 233-235.

64. Лагутенко, М.А. Направления совершенствования технологии термического обезвреживания нефтесодержащих отходов / М.А. Лагутенко, Т.А. Литвинова, Т.П. Косулина // Научный журнал КеБГАУ. - 2013. - № 93(09). - С. 1-14.

65. Лебедева, Л.В. Влагосодержание и теплофизические характеристики в почвах дендрария в течение вегетации / Л.В. Лебедева, С.В. Макарычев // Вестник АГАУ. - 2019. - № 4(174). - С. 44-49.

66. Логинов, О.Н. Биорекультивация: микробиологические технологии очистки нефтезагрязненных почв и техногенных отходов / О.Н. Логинов, Н.Н. Силищев, Т.Ф. Бойко, Н.Ф. Галимзянова. - М.: Наука, 2009. - 112 с.

67. Макарычев, С.В. Теплофизическая характеристика генетических горизонтов серых лесных и дерново-подзолистых почв / С.В. Макарычев, Л.В. Лебедева // Вестник АГАУ. - 2017. - № 9 (155). - С. 43-47

68. Маркин, Н.С. Геохимическая характеристика почв наиболее загрязненной части Балея (Забайкальский край) / Н.С.Маркин, А.Т.Корольков // Известия Иркутского государственного университета. Серия: Науки о Земле. - 2021. - Т. 35. - С. 71-83.

69. Мельник, И.В. Анализ современного состояния наземной растительности на территории Соколовских нефтяных ям в Астраханской области / И.В. Мельник, А.Е. Дроздова // Научный журнал КубГАУ. - 2017. - № 131. - С. 1046-1055.

70. Мельцер, Л.И. Фитоэкологическое картографирование и карты

устойчивости фитоценозов / Л.И. Мельцер // Геоботаническое картографирование. - 1999. - № 1997. - С. 28-46.

71. Методологические и концептуальные проблемы нормирования нефтезагрязнений в почве / Н.В. Русаков, М.А. Водянова, Н.Ю. Стародубова [и др.] // Гигиена и санитария. - 2017. - № 10. - С. 929-933.

72. Методы определения нефтепродуктов в водах и других объектах окружающей среды (обзор) / И.И. Леоненко, В.П. Антонович, А.М. Андрианов [и др.] // Методы и объекты химического анализа. - 2010. - Т. 5. - № 2. - С. 58-72.

73. Метрологическое обеспечение внутрилабораторных испытаний нефтепродуктов / С.М. Горюнова, О.В. Задворнова, Р.А. Юсупов [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. - 2003. - № 1. - С. 399-403.

74. Мотин, А.С. Прогнозирование производства и потребления нефтепродуктов до 2020 г / А.С. Мотин // Государственная служба. - 2008. - № 5(55). - С. 192-196.

75. Назарко, Н.Д. Перспективы использования микроорганизмов для биодegradации нефтяных загрязнений почв / Н.Д. Назарко, В.Г. Щербаков, А.В. Александрова // Известие ВУЗов. Пищевая технология. - 2004. - № 4. - С. 89-91.

76. Нормирование допустимого остаточного содержания нефти и продуктов ее трансформации в почвах / Р.Р. Шагидуллин, В.З. Латыпова, Д.В. Иванов [и др.] // Госресурсы. - 2011. - № 5 (41). - С. 2-5.

77. Об утверждении регионального норматива «Допустимое остаточное содержание нефти и нефтепродуктов в почвах после проведения рекультивационных и иных восстановительных работ на территории ханты-мансийского автономного округа - Югры» (с изменениями на: 22.07.2016). - 2004. - 5 с.

78. Об утверждении регионального норматива «Допустимое остаточное содержание нефти и продуктов ее трансформации в почве после проведения рекультивационных и иных восстановительных работ на территории Республики Татарстан». - Газета «Республика Татарстан», № 190, от 22.09.2009.

79. Об утверждении региональных нормативов «Допустимое остаточное

содержание нефти и продуктов ее трансформации в светло-серых и серых лесных почвах Республики Татарстан после проведения рекультивационных и иных восстановительных работ для земель особо охраняемых территорий и объектов». - Газета «Республика Татарстан», № 130, от 30.06.2012.

80. Об утверждении региональных нормативов «Допустимое остаточное содержание нефти и продуктов ее трансформации в черноземах типичных, черноземах выщелоченных, черноземах оподзоленных, светло-серых лесных, серых лесных, темно-серых лесных, дерново-подзолистых, дерново-карбонатных выщелоченных, дерново-карбонатных оподзоленных почвах и грунтах после проведения рекультивационных и иных восстановительных работ на территории Республики Татарстан для земель промышленности, энергетики, транспорта и иного специального назначения». - 2020. - 5 с.

81. Об утверждении региональных нормативов допустимого остаточного содержания нефти и продуктов ее трансформации в почвах Сахалинской области после проведения рекультивационных и иных восстановительных работ. - 2018. - 13 с

82. Об утверждении санитарных правил и норм СанПиН 1.2.3685-21 Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания. - 2021. - 29 с.

83. Обзор мировых энергетических рынков: рынок нефти на январь 2021 года: [Электронный ресурс] // Научно-исследовательский финансовый институт Министерства финансов Российской Федерации. URL: [https://www.nifi.ru/images/FILES/energo/2021/oilmarket\\_january\\_2021.pdf](https://www.nifi.ru/images/FILES/energo/2021/oilmarket_january_2021.pdf) (Дата обращения 20.08.2021).

84. Околелова, А.А. Особенности определения и нормирования нефтепродуктов в почвах / А.А. Околелова, В.Ф. Желтобрюхов // Естественно-гуманитарные исследования. - 2013. - № 1. - С. 1-7.

85. Околелова, А.А. Оценка содержания нефтепродуктов в почвах / А.А. Околелова, В.Н. Капля, А.Г. Лапченков // Научные Ведомости. Серия: Естественные науки. - 2019. - Т. 43. - № 1. - С. 76-84.

86. Околелова, А.А. Принципы нормирования нефтепродуктов в почве / А.А. Околелова // Естественно-гуманитарные исследования. - 2017. - № 3 (17). - С. 6-16.

87. Околелова, А.А. Фитотоксичность нефтезагрязненных почв / А.А. Околелова, А.С. Мерзлякова, Н.В. Герман. // Естественно-гуманитарные исследования. - 2014. - № 1 (3). - С. 1-6.

88. Определение содержания нефтепродуктов в почве методом БИК-спектроскопии / К.Г. Панкратова, В.И. Щелоков, Г.А. Ступакова [и др.] // Плодородие. - 2013. - № 2. - С. 47-49.

89. Особенности разработки стандартных образцов состава органических веществ на примере ГСО состава растворов нефтепродуктов в водорастворимой матрице / Н.Г. Ковалева, О.Ф. Альферова, А.И. Казика [и др.] // Стандартные образцы. - 2006. - № 4. - С. 43-50.

90. Отражение кризисов 2020-2021 годов в энергетических прогнозах: [Электронный ресурс]. // Аналитический Центр при Правительстве Российской Федерации. URL: <https://ac.gov.ru/uploads/2-Publications/energo/2021/Energo102.pdf> (Дата обращения 20.08.2021).

91. Оценка степени загрязнения типичных и южных черноземов Предуралья нефтепродуктами / А.В. Тесля, Л.В. Галактионова, А.С. Васильченко [и др.] // Вестник ОГУ. - 2013. - № 6(155). - С. 92-95.

92. Оценка экологического состояния территории, прилегающей к Ольховскому месторождению / М.Ю. Гарицкая, А.И. Байтелова, О.Н. Алеева [и др.] // Карельский научный журнал. - 2015. - № 3(12). - С.91-94.

93. Очистка окружающей среды от углеводородных загрязнений / В. Ж. Аренс, А. З. Саушкин, О. М. Гридин. - Москва: Изд-во «Интербук», 1999. - 371 с.

94. 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.: 1 ил.

95. Пермяков, В.Н. Анализ причин аварийности при транспортировке

углеводородного сырья / В.Н. Пермяков, Л.А. Казанцева // Известия вузов. - Нефть и газ. - 2017. - № 4. - С. 126-128.

96. Перспективный метод очистки нефтезагрязненных почв под существующей инфраструктурой // Ю.В. Коржов, Е.Д. Лапшина, Д.И. Хорошев [и др.] // Сибирский экологический журнал. - 2010. - № 3. - С. 419-428.

97. Пименова, М.А. Особенности термических технологий утилизации промышленных и коммунальных отходов / М.А. Пименова, А.В. Собкалов, А.В. Сай // Научно-аналитический журнал «Вестник Санкт-Петербургского университета Государственной противопожарной службы МЧС России». - 2014. - № 4. - С. 26-33.

98. Письмо Минприроды России (Министерства охраны окружающей среды и природных ресурсов РФ) № 04-25. О порядке определения размеров ущерба от загрязнения земель химическими веществами. - 1993. - 24 с.

99. ПНД Ф 16.1:2.21-98. Количественный химический анализ почв и отходов. Методика измерений массовой доли нефтепродуктов в пробах почв и грунтов флуориметрическим методом на анализаторе жидкости Флюорат-02 (М 03-03-2012). - М.: 2010. - 25 с.

100. Преимущества использования керамических матриц для иммобилизации радиоактивных отходов / О.Э. Шубабко, Д.Д. Владимирова, Г.Е. Овсянникова [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. - 2018. - С. 911-913.

101. Разработка мелиоранта на основе природного минерала для рекультивации почвенного покрова, загрязненного нефтепродуктами, в условиях Волгоградской области / А.С. Овчинников, А.В. Карпов, В.В. Бородачева [и др.] // Известия Нижневолжского агроуниверситетского комплекса: наука и высшее профессиональное образование. - 2013. - № 2(30). - С. 1-6.

102. Разработка технологии и оборудования для детоксикации почв, грунтов и нефтешламов от нефтепродуктов / В.И. Трушляков, В.В. Шалай, В.П. Доронин [и др.] // Омский научный вестник. - 1999. - С. 22-24.

103. РД 52.18.575-96. Методические указания. Определение валового

содержания нефтепродуктов в пробах почвы методом инфракрасной спектроскопии. Методика выполнения измерений. - СПб: Гидрометеоздат, 1999. - 31 с.

104. Саксонов, М.А. Экологический мониторинг нефтегазовой отрасли. Физико-химические и биологические методы: учебное пособие / М.А. Саксонов [и др.] - Иркутск: Иркут. Ун-т, 2005. - 114 с.

105. Середин, В. В. Исследование механизма агрегации частиц в глинистых грунтах при загрязнении их углеводородами / В.В. Середин, М.Р. Ядзинская // *Фундаментальные исследования*. - 2014. - № 8-6. - С. 1408-1412.

106. Сидоренко, В.М. Дистанционный флуориметрический мониторинг нефтяных загрязнений на водной поверхности / В.М. Сидоренко, М.Д. Магомедов, П.Г. Огнева // *Записки Горного Института*. - 2001. - Т. 149. - С. 117-120.

107. Синдирева, А.В. Использование газонных трав для фиторемедиации почв, загрязненных нефтепродуктами / А.В. Синдирева, С.Б. Ловинецкая, В.В. Гейс // *Вестник ОмГАУ*. - 2016. - № 1 (21). - С. 92-97.

108. Сияк, Ю.В. Прогнозные оценки спроса на моторные топлива для нужд автотранспорта и нефтепродуктов на конечное потребление (на примере Тульской области) / Ю.В. Сияк // *Научные труды: Институт народнохозяйственного прогнозирования РАН*. - 2017. - Т. 15. - С. 218-233.

109. Скатков, А.В. Организация WEB-ориентированного сервиса мониторинга окружающей среды с использованием данных дистанционного зондирования земли и конвейеризации обработки данных / А.В. Скатков, К.В. Кротов - DOI: 10.31854/1813-324X-2021-7-1-105-121 // *Труды учебных заведений связи*. - 2021. - № 7(1). - С. 105-121.

110. Скворцов, М.В. Боросиликатные стекла на основе природных материалов для иммобилизации радиоактивных отходов / М.В. Скворцов, Н.Ю. Михайленко, С.В. Стефановский // *Успехи в химии и химической технологии*. - 2017. - Т. 31. - № 3. - С. 108-110.

111. Современное состояние земель, загрязненных нефтью при аварийных

разливах, на территории Иркутской области / Т.Е. Афонина, В.Ю. Гребенщиков, А.Ю. Пузырева [и др.] // Природообустройство. - 2015. - № 5. - С.88-94.

112. Солнцева, Н.П. Особенности загрязнения почв при нефтедобыче / Н.П. Солнцева // Тр. Всесоюзсовещ. - Л.: Гидрометеиздат, 1985. - С. 62-65.

113. Соловьянов, А.А. Переработка нефтешламов с использованием химических и биологических методов / А.А. Соловьянов // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. - 2012. - № 5. - С. 30-39.

114. Стратегии выхода для рынка нефти. Энергетический бюллетень. Выпуск № 95: [Электронный ресурс] // Аналитический Центр при Правительстве Российской Федерации. URL: [https://ac.gov.ru/uploads/2-Publications/energo/%D0%B1%D1%8E%D0%BB%D0%BB%D0%B5%D1%8D0%B5%D0%BD%D1%8C\\_%E2%84%96\\_95.pdf](https://ac.gov.ru/uploads/2-Publications/energo/%D0%B1%D1%8E%D0%BB%D0%BB%D0%B5%D1%8D0%B5%D0%BD%D1%8C_%E2%84%96_95.pdf) (Дата обращения: 20.08.2021).

115. Технологии восстановления почв, загрязненных нефтью и нефтепродуктами. Справочник. - М.: РЭФИА, НИА-Природа, 2003. - 258 с. 210

116. Тимергазина, И.Ф. К проблеме биологического окисления нефти и нефтепродуктов углеводородокисляющими микроорганизмами / И.Ф. Тимергазина, Л.С. Переходова // Нефтегазовая геология. Теория и практика. - 2012. - № 1. - С. 88-101.

117. Ткаченко, И.Ю. Оценивание неопределенности измерений массовой доли нефтепродуктов в пробах почв флуориметрическим методом / И.Ю. Ткаченко, Д.Б. Гладилович, Г.Р. Нежиховский // Системы обработки информации. - 2014. - № 3 (119). - С. 69-75.

118. Трусей, И.В. Распределение микроорганизмов в загрязненном нефтепродуктами грунте зон аэрации и насыщения / И.В. Трусей, А.Ю. Озерский, В.П. Лобыгин // Сибирский экологический журнал. - 2009. - № 1. - С. 29-35.

119. Узких, О.С. Биодиагностика нефтезагрязненных почв методом мультисубстратного тестирования / О.С. Узких, Д.М. Хомяков // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология». - 2009. - № 4 (72). - С. 105-109.

120. Ушаков, И.Е. Радиолокационный мониторинг загрязнений морской

поверхности нефтепродуктами с буровых платформ и транспортных судов / И.Е. Ушаков // Записки Горного Института. - 2016. - Т. 219. - С. 421-427.

121. Фалалеева, Н.А. Витрификация отходов как способ их переработки в шлаки для вяжущих и бетонов // Вологодские чтения. - 2008. - С. 29-32.

122. Федорец, Н.Г. Методика исследования почв урбанизированных территорий: учебно-методическое пособие / Н.Г. Федорец [и др.] - Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2009. - 84 с.

123. Финоченко, В.А. Анализ методов определения концентраций нефтепродуктов в природных и сточных водах / В.А. Финоченко, Т.А. Финоченко // Вестник РГУПС. - 2003. - № 1. - С. 100-102.

124. Хворова, Л.А. Численное моделирование составляющих теплового режима почв Алтайского Приобья / Л.А. Хворова, А.В. Жариков // Известия АлтГУ. - 2013. - № 1 (77). - С. 126-130.

125. Ходжаева, Г.К. Мероприятия по предупреждению разливов нефти на нефтепроводах / Г.К. Ходжаева // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. - 2013. - Т. 15, № 3(13). - С.1180-1183.

126. Шабанов Е.А. Разработка метода оперативного мониторинга процессов загрязнения и очистки грунтов от нефтепродуктов при освоении недр: дис. ... канд. техн. наук: 25.00.36 / Шабанов Евгений Анатольевич. - Кемерово, 2018. - 127 с.

127. Шантарин, В.Д. Пиролиз углеродосодержащих отходов с получением топливных горючих газов / В.Д. Шантарин, М.В. Киселев // Проблемы современной науки и образования. - 2014. - № 3. - С.56-58.

128. Швецов, А.Я. Мониторинг загрязненности нефтепродуктами природной среды Барнаульской нефтебазы / А.Я. Швецов, В.С. Осьмушкин // Интерэкспо Гео-Сибирь. - 2005. - № 4. - С.56-60.

129. Шеков, А.А. Исследование бензинов методом флуоресцентного анализа / А.А. Шеков, А.А. Корякин, В.С. Зырянов // Вестник восточносибирского института МВД России. - 2010. - № 1 (52). - С. 71-75.

130. Шувалов, Ю.В. Рациональные способы санирования очагов

техногенного загрязнения углеводородными соединениями / М.А. Пашкевич, Н.А. Юрлова, Е.А. Синькова. - СПб.: X-PRINT, 2008. - 256 с.

131. Эколого-гигиенические показатели и критерии в мониторинге нефтезагрязнения торфяных почв / О.Н. Дубинина, Н.Ю. Хуснутдинова, Л.В. Михайлова [и др.] // Гигиена и санитария. - 2014. - № 5. - С. 94-97.

132. Экономическая оценка вреда, причиняемого арктическим экосистемам при освоении нефтегазовых ресурсов / М.Н. Игнатьева, В.Г. Логинов, А.А. Литвинова [и др.] // Экономика региона. - 2014. - № 1. - С. 102-111.

133. Экспериментальные исследования спектров флуоресценции природных образования и нефтяных загрязнений / Ю.В. Федотов, О.А. Матросова, М.Л. Белов [и др.] // Машиностроение и компьютерные технологии. - 2011. - № 11. - С. 134-148.

134. Юльtimiрова, И.А. Проблемы утилизации нефтешламов / И.А. Юльtimiрова // Налоги. Инвестиции. Капитал. - 2004. - № 1. - С. 9-13.

135. Aerobic composting remediation of petroleum hydrocarbon-contaminated soil. Current and future perspectives. / H.-T. Tran, C. Lin, X.-T. Bui [et al.] - DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.142250 // Science of The Total Environment. - 2021. - Vol. 753, 142250.

136. Alekseenko, V.A. Geochemical Barriers for Soil Protection in Mining Areas. In: J. Bech, C. Bini, M.A. Pashkevich (eds.) / V.A. Alekseenko, N.G. Maximovich, A.V. Alekseenko - DOI: 10.1016/B978-0-12-809588-1.00009-8 // Assessment, Restoration and Reclamation of Mining Influenced Soils. Academic Press. - 2017. - PP. 255-274.

137. Application of bioemulsifiers in soil oil bioremediation processes / C. Calvo, M. Manzanera, G.A. Silva-Castro [et al.] - DOI: 10.1016/j.scitotenv. 2008.07.008 // Future prospects. Science of the Total Environment. - 2009. - Vol. 407. - № 12. - PP. 3634-3640.

138. Balba, M.T. Bioremediation of oil-contaminated soil: microbiological methods for feasibility assessment and field evaluation. / M.T. Balba, N. Al-Awadhi, R. Al-Daher. - DOI: 10.1016/S0167-7012(98)00020-7 // Journal of Microbiological

Methods. - 1998. - Vol. 32. - № 2. - PP. 155-164.

139. Berkadu, A.A. Surfactant-Enhanced Soil Washing for Removal of Petroleum Hydrocarbons from Contaminated Soils: A Review / A.A. Berkadu, Q. Chen - DOI: 10.1016/S1002-0160(18)60027-X // *Pedosphere*. - 2018. - Vol. 28. - PP. 383-410.

140. Beyke, G. In situ thermal remediation of DNAPL and LNAPL using electrical resistance heating. / G. Beyke, D. Fleming, - DOI:10.1002/rem.20047 // *Remediation Journal*. - 2005. - Vol. 15. - № 3. - PP. 5-22.

141. Bundy, J.G. Microbial communities in different soil types do not converge after diesel contamination. / J.G. Bundy, G.I. Paton, C.D. Campbell - DOI: 10.1046/j.1365-2672.2002.01528.x // *Journal of Applied Microbiology*. - 2002. - Vol. 92/ - № 2. - PP. 276-288.

142. **Bykova, M.V.** Assessment and abatement of the soil oil-contamination level in industrial areas / **M.V. Bykova**, M.A. Pashkevich, V.A. Matveeva [et al.] // *Topical issues of rational use of natural resources - proceedings of the international forum-contest of young researchers, 2018. - 2019. - PP. 345-359.*

143. **Bykova, M.V.** Engineering and ecological survey of oil-contaminated soils in industrial areas and efficient way to reduce the negative impact / **M.V. Bykova**, M.A. Pashkevich - // *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.*

144. **Bykova, M.V.** Engineering and ecological survey of oil-contaminated soils in industrial areas and efficient way to reduce the negative impact / **M.V. Bykova**, M.A. Pashkevich - DOI: 10.1201/9781003017226-20 // *Scientific Reports on Resource Issues «Efficiency and Sustainability in the Mineral Industry»*, Freiberg, TU Bergakademie Freiberg. - 2019. - Vol. 1. - PP. 164-168.

145. **Bykova, M.V.** Thermal desorption treatment of petroleum hydrocarbon-contaminated soils of tundra, taiga, and forest steppe landscapes / **M.V. Bykova**, A.V. Alekseenko, M.A. Pashkevich [et al.] - <https://doi.org/10.1007/s10653-020-00802-0> // *Environmental Geochemistry and Health*. - 2021. - Vol. 43. - PP. 2331-2346.

146. Characterization of hydrocarbon-degrading microbial populations in

contaminated and pristine Alpine soils. / R. Margesin, D. Labbe, F. Schinner [et al.] - DOI: 10.1128/AEM.69.6.3085-3092.2003 // Applied and Environmental Microbiology. - 2003. - Vol. 69. - № 6. - PP. 3085-3092.

147. Combined application of ozone and hydrogen peroxide to degrade diesel contaminants in soil and groundwater. / W.-Y. Chen, P. Pokhrel, Y.-S. Wang [et al.] - DOI: 10.3390/w13233404 // Water (Switzerland). - 2021. - Vol. 13. - № 23, 3404.

148. Davis, E.L. Ground water issue: steam injection for soil and aquifer remediation. Washington, DC: US Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Office of Solid Waste and Emergency Response. - 1998. - Report № EPA/540/8-97/505.

149. Disinfection technology of hospital wastes and wastewater: Suggestions for disinfection strategy during coronavirus Disease 2019 (COVID-19) pandemic in China / J. Wang, J. Shen, D. Ye [et al.] - DOI: 10.1016/j.envpol.2020.114665 // Environmental Pollution. - 2020. - Vol. 262, 114665.

150. Dolbear, G.E. Hydrocracking: reactions, catalysts, and processes. Petroleum chemistry and refining / G.E. Dolbear. - Washington, DC: Taylor & Francis, 1998. - 657 p.

151. Downey, D.C. Performance of selected In situ soil decontamination technologies: an air force perspective / D.C. Downey, M.G. Elliott - DOI: 10.1002/ep.670090318 // Environ Prog. - 1990. - Vol. 9. - № 3. - PP. 169-73.

152. Ecological effects of oil pollution on soil-plant system. / L. Zhu, J. Ding, J. Wang [et al.] - DOI: 10.3724/SP.J.1145.2012.00320 // Chinese Journal of Applied and Environmental Biology. - 2012. - Vol. 18. - № 2. - PP. 320-330.

153. Efremova, V.A. A chemical and biological assessment of the state of urban soils / V. A. Efremova, E. V. Dabakh, L. V. Kondakova // Contemporary Problems of Ecology. - 2013. - № 5. - PP. 561-568.

154. Exner, J.H. Alternatives to incineration in remediation of soil and sediments assessed / J.H. Exner // Rem J. - 1995. - № 5(3). - PP.1-18.

155. Fingas, M. An overview of in-situ burning / M. Fingas // Oil spill science and technology. Burlington: Gulf Professional Publishing. - 2010. - Vol. 67. - PP. 737-

903.

156. Gan, S. Remediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) / S. Gan, E.V. Lau, H.K. Ng // *Journal of Hazardous Materials*. - 2009. - Vol. 172. - № 2-3. - PP. 532-549.

157. Gennadiev, A.N. The Maps of Soil Tolerance toward Pollution with Oil Products and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Methodological Aspects / A.N. Gennadiev, Yu.I. Pikovskii - DOI: 10.1134/S1064229307010115 // *Eurasian Soil Science*. - 2007. - № 40(1). - PP. 70-81.

158. Gennadiev, A.N. The maps of soil tolerance toward pollution with oil products and polycyclic aromatic hydrocarbons: Methodological aspects / A.N. Gennadiev, Yu.I. Pikovskii - DOI: 10.1134/S1064229307010115 // *Eurasian Soil Science*. - 2007. - Vol. 40. - № 1. - PP. 70-81.

159. Gilot, P. Evaporation phenomena during thermal decontamination of soils. / P. Gilot, J.B. Howard, W.A. Peters - DOI: 10.1021/es960293p // *Environmental Science and Technology*. - 1997. - Vol. 31. - № 2. - PP. 461-466.

160. Giusti, L. A review of waste management practices and their impact on human health // *Waste Management*. - 2009. - Vol. 29. - № 8. - PP. 2227-2239.

161. Guolin, J. Prospects for the development of oil sludge processing processes / J. Guolin, L. Minmin, C. Tintin // *Chemistry and technology of fuels and oils*. - 2011. - № 4. - PP. 44-54.

162. Hamby, D.M. Site remediation techniques supporting environmental restoration activities a review / D.M. Hamby // *Sci Total Environ*. - 1996. - Vol. 19. - № 3. - PP. 203-224.

163. Impacts of thermal and smoldering remediation on plant growth and soil ecology / A. Pape, C. Switzer, N. McCosh [et al.] - DOI: 10.1016/j.geoderma.2014.12.004 // *Geoderma*. - 2015. - Vol. 243. - PP. 1-9.

164. In situ thermal desorption of coal tar. / K.S. Hansen, D.M. Conley, H.J. Vinegar [et al.] // In: *Proceedings of the IGT/GRI International Symposium on Environmental Biotechnologies and Site Remediation Technologies, 1998 Dec 7-9, Orlando, United States*. Washington, DC: US Environmental Protection Agency; 1998. -

PP. 1-22.

165. Integrating Thermal Analysis and Reaction Modeling for Rational Design of Pyrolytic Processes to Remediate Soils Contaminated with Heavy Crude Oil. / Y. Gao, D.P. Dias, P.J.J. Alvarez [et al.] - DOI: 10.1021/acs.est.1c03607 // Environmental Science & Technology. - 2021. - Vol. 55. - № 17. - PP. 11987-11996.

166. Jia Q. Study on ecological evaluation of urban land based on GIS and RS technology / Q. Jia, A. Zhessakov - DOI: 10.1007/s12517-021-06586-6 // Arabian Journal of Geosciences. - 2021. - Vol. 14. - № 4.

167. Khan, FI. An overview and analysis of site remediation technologies / FI. Khan, T. Husain, R. Hejazi // J Environ Manage. - 2004. - Vol. 71. - № 2. - PP. 95-122.

168. Kondrasheva, N.K. Development of domestic technologies of producing high quality clean diesel fuel / N.K. Kondrasheva, A.M. Eremeeva, K.S. Nelkenbaum. - DOI: 10.6060/ivkkt.20186109-10.5651 // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya. - 2018. - Vol. 61. - PP. 76-82.

169. Korzhov, Yu.V. Cleansoil as a perspective method of remediation of oil-contaminated soils under existing infrastructure // Yu. V. Korzhov, E. D. Lapshina, D.I. Khoroshev // Contemporary Problems of Ecology. - 2010. - № 3. - PP. 292-298.

170. Kovaleva, E.I. Ecological Evaluation of Oil-Contaminated Soils (Sakhalin) Using Enchytraeidae / E.I. Kovaleva - DOI:10.1134/S1064229317030073// Eurasian Soil Science. - 2017. - Vol. 50. - № 3. - PP. 350-358.

171. Kuzhaeva, A. Effects of oil pollution on the environment / A. Kuzhaeva, I. Berlinskii - DOI: 10.5593/sgem2018/5.1/S20.041 // International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management.SGEM. - 2018. - Vol. 18. - PP. 313-320.

172. Lief, R.N. Hydrous pyrolysis of pole treating chemicals / R.N. Lief, R.D. Aines, K.G. Knauss // Lawrence Livermore laboratory report. Livermore (US): Lawrence Livermore National Laboratory. - 1997, Nov. - Report No.: UCRL-CR-129838.

173. Mabery, C.F. On the specific heats and heat of vaporization of the paraffine and methylene hydrocarbons / C.F. Mabery, AH. Goldstein // P Am Acad Arts Sci. -

1902. - Vol. 37. - № 20. - PP. 539-549.

174. Matsuura, Y. Simple method for separating phenanthrene from soil by cloud-point extraction / Y. Matsuura, T. Sekikawa, M. A. Sakata - DOI: 10.1080/15320383.2018.1562421 // Soil and Sediment Contamination. - 2019. - Vol. 28. - № 3. - PP. 274-284.

175. McCullough, M.L. Evaluation of remedial options for treatment of heavy metal and petroleum hydrocarbon contaminated soil / M.L. McCullough, J.V. Dagdigian - DOI: 10.1002/rem.3440030302 // Rem J. - 1993. - Vol. 3. - № 3. - PP. 265-286.

176. Mohamed, A.M.I. Remediation of saturated soil contaminated with petroleum products using air sparging with thermal enhancement / A.M.I. Mohamed, N.A.S. Elminshawy, A.M. Saif - DOI: 10.1016/j.jenvman.2006.04.005 // J Environ Manage. - 2007. - Vol. 83. - № 3. - PP. 339-350.

177. Nyer, E.K. In situ treatment technology, second edition / E.K. Nyer. - Boca Raton, FL: CRC Press, 2000. - 552 p

178. OPEC Monthly Oil Market Report April 2022: [Электронный ресурс] // Organization of the Petroleum Exporting Countries. URL: [https://www.opec.org/opec\\_web/en/publications/338.htm](https://www.opec.org/opec_web/en/publications/338.htm) (Дата обращения: 20.08.2021).

179. Pashkevich, M.A. Methodology for thermal desorption treatment of local soil pollution by oil products at the facilities of the mineral resource industry / M.A. Pashkevich, **M.V. Bykova** - DOI: 10.1201/9781003017226-20 // Journal of Mining Institute. - 2022. - PP. 1-12. - URL: <https://pmi.spmi.ru/index.php/pmi/article/view/15618/15611> (date of request: 22.03.2022).

180. Past, present and future of soil quality indices: A biological perspective. / F. Bastida, A. Zsolnay, T. Hernandez [et al.] - DOI: 10.1016/j.geoderma.2008.08.007 // Geoderma. - 2008. - Vol. 147. - № 3-4. -PP. 59-171.

181. Potential of surfactant foam stabilized by Ethylene glycol and Allyl alcohol for the remediation of diesel contaminated soil. / A. Karthick, M. Chauhan, M. Krzan [et al.] - DOI: 10.1016/j.eti.2019.100363// Environmental Technology and Innovation. - 2019. - Vol. 14, 100363.

182. Production and characterization of surfactin-like biosurfactant produced by novel strain *Bacillus nealsonii* S<sub>2</sub>MT and its potential for oil contaminated soil remediation. / I.A. Phulpoto, Z. Yu, B. Hu [et al.] - DOI: 10.1186/s 12934-020-01402-4 // *Microbial Cell Factories*. - 2020. - Vol. 19 - № 1, 145.

183. Pyrolytic remediation of crude oil-contaminated soil / C.-U. Kang, D.-H. Kim, M.A. Khan [et al.] - DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.136498 // *Science of The Total Environment*. - 2020, 136498.

184. Pyrolytic treatment and fertility enhancement of soils contaminated with heavy hydrocarbons. / J.E Vidonish, K. Zygourakis, X. Gao [et al.] - DOI: 10.1021/acs.est.5b02620 // *Environmental Science and Technology*. - 2016. - Vol. 50. - PP. 2498-2506.

185. Radio frequency heating for soil remediation / S.L. Price, R.S. Kasevich, M.A. Johnson [et al.] - DOI: 10.1080/10473289.1999.10463796 // *J Air Waste Manage.* - 1999. - Vol. 49. - № 2. - PP. 136-145.

186. Recommended reference materials for the realization of physicochemical properties. / K.N. Marsh editor// - Oxford: Blackwell. - 1987.

187. Reduction in Fine Particulate Air Pollution and Mortality / F. Laden, J. Schwartz, F.E. Speizer [et al.] - DOI: 10.1164/rccm.200503-443OC // *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*. - 2006. - Vol. 173. -№ 6. - PP. 667-672.

188. Rein, G. Smouldering combustion phenomena in science and technology / G. Rein // *In Rev Chem Eng.* - 2009. - № 1. - PP. 3-18.

189. Self-sustaining smoldering combustion for NAPL remediation: laboratory evaluation of process sensitivity to key parameters / P. Pironi, C. Switzer, J.I. Gerhard [et al.] - DOI: 10.1021/es102969z // *Environ Sci Technol.* - 2011. - Vol. 45. - № 7. - PP. 2980-2986.

190. Self-sustaining smoldering combustion of coal tar for the remediation of contaminated sand: two-dimensional experiments and computational simulations / T. Hasan, J.I. Gerhard, R. Hadden [et al.] // *Fuel*. - 2015. - № 150. - PP. 288-297.

191. Self-sustaining smoldering combustion: a novel remediation process for non-

aqueous-phase liquids in porous media / C. Switzer, P. Pironi, J.I. Gerhard [et al.] - DOI: 10.1021/es803483s // Environ Sci Technol. - 2009. - Vol. 43. - № 15. - PP. 5871-5877.

192. Shearer, T.L. A comparison of In situ vitrification and rotary kiln incineration for soils treatment / T.L Shearer - DOI: 10.1080/10473289.1991. 10466921 // J Air Waste Manage Assoc. - 1991. - Vol. 41. - № 9. - PP. 1259-1264.

193. Smith, M.T. Treatment of contaminated soils by batch thermal desorption [dissertation]. Calgary: University of Calgary. - 1997.

194. Smoldering Remediation of Coal-Tar-Contaminated Soil: Pilot Field Tests of STAR. / G.C. Scholes, J.I. Gerhard, G.P. Grant [et al.] - DOI: 10.1021/acs.est.5b03177// Environmental Science and Technology. - 2015. - Vol. 49. - № 24. - PP. 14334-14342.

195. Speight, J.G. The desulfurization processes. The desulfurization of heavy oils and residua / J.G. Speight. - New York: CRC Press, 1999. - 476 p.

196. Speight, J.G. Thermal chemistry of petroleum constituents. Petroleum chemistry and refining. / J.G. Speight. - Washington, DC: Taylor & Francis, 1998. – 350 p.

197. Stegemeier, G.L. Thermal treatment technologies: Thermal desorption: Thermal conduction heating for in-situ thermal desorption of soils (Book Chapter) / G.L. Stegemeier, H.J. Vinegar, - ISBN: 978-142003645-9, 978-084939586-4 // Hazardous and Radioactive Waste Treatment Technologies Handbook 2001, 4.6-1-4.6-37.

198. Sultanbekov, R.R. Effect of temperature fields and bottom sediments of oil products on the stress-strain state of the design of a vertical steel tank / R.R. Sultanbekov, R.D. Terekhin, M.N. Nazarova - DOI:10.1088/1742-6596/1431/1/012055// Journal of Physics: Conference Series. - 2020. - 1431(1), 012055.

199. Sultanbekov, R.R. The influence of total sediment of petroleum products on the corrosiveness of the metal of the tanks during storage / R.R. Sultanbekov, M.N. Nazarova - DOI: 10.1051/e3sconf/201912101015 // E3S Web Conference. - 2019. - 121, 01015.

200. Surfactants-based remediation as an effective approach for removal of environmental pollutants - A review / T. Rasheed, S. Shafi, M. Bilal [et al.] - DOI: 10.1016/j.molliq.2020.113960 // Journal of Molecular Liquids. - 2020. - Vol. 318, 113960.

201. The impact of lead co-contamination on ecotoxicity and the bacterial community during the bioremediation of total petroleum hydrocarbon-contaminated soils. / L.S. Khudur, E. Shahsavari, G.T. Webster [et al.] DOI:10.1016/j.envpol.2019.07.107 // Environmental Pollution. - 2019. - Vol. 253. - PP. 939-948.

202. Thermal removal of pyrene contamination from soil: basic studies and environmental health implications / H.H. Saito, V. Bucala, J.B. Howard [et al.] - DOI: 10.1289/ehp.98106s41097 // Environ Health Perspect. - 1998. - № 106. - PP. 1097-1107.

203. Thermal Treatment of Hydrocarbon-Impacted Soils: A Review of Technology Innovation for Sustainable Remediation. / J.E. Vidonish, K. Zygourakis, C.A. Masiello [et al.] - DOI: 10.1016/J. ENG.2016.04.005 // Engineering. - 2016 - Vol. 2. - PP. 426-437.

204. Treatment of Nonhazardous Petroleum-Contaminated Soils by Thermal Desorption Technologies / W.L. Troxler, J.J. Cudahy, R.P. Zink [et al.] - DOI: 10.1080/1073161x.1993.10467224 // Air & Waste. - 1993. - Vol. 43. - № 11. - PP. 1512-1525.

205. Use of incineration MSW ash: A review / C.H.K. Lam, A.W.M. Ip, J.P. Barford [et al.] - DOI: 10.3390/su2071943 // Sustainability. - 2010. - Vol. 2 - № 7. - PP. 1943-1968.

206. Ushakov, I.E. Non-contact methods and means of measuring the oil film thickness on the water surface / I.E. Ushakov, A.A. Vinogradova - DOI: 10.1088/1742-6596/1384/1/012066 // Journal of Physics: Conference Series. - 2019. - Vol. 1384, 1. 17.

207. Vermeulen, F. In-situ electromagnetic heating for hydrocarbon recovery and environmental remediation. / F. Vermeulen, B. McGee - DOI: 10.2118/00-08-das // Journal of Canadian Petroleum Technology. - 2000. - Vol. 39. - № 08. - PP. 24-28.

208. Volumetric scale-up of smoldering remediation of contaminated materials / C. Switzer, P. Pironi, J.I. Gerhard [et al.] - DOI: 10.1016/j.jhazmat. 2013.11.053 // J Hazard Mater. - 2014. - № 268. - PP. 51-60.

209. Vvedenskij, R.V. Environmental impact of the tunnel construction / R.V. Vvedenskij, S.G. Gendler, T.S. Titova - DOI: 10.18720/MCE.79.15// Magazine of Civil Engineering. - 2018. - № 3. - pp. 140-149.

210. Wu, T.N. Environmental perspectives of microwave applications as remedial alternatives: Pract Period / T.N. Wu // Hazard Toxic Radioact Waste Manage. - 2008. - Vol. 12. - № 2. - PP. 102-115.

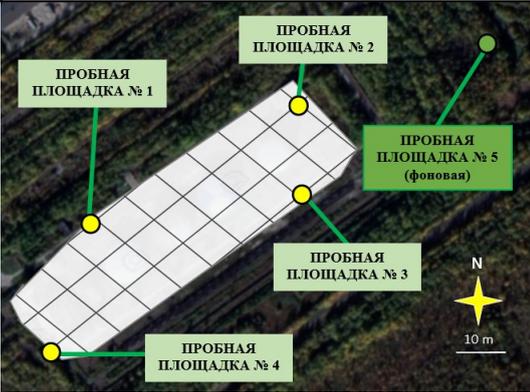
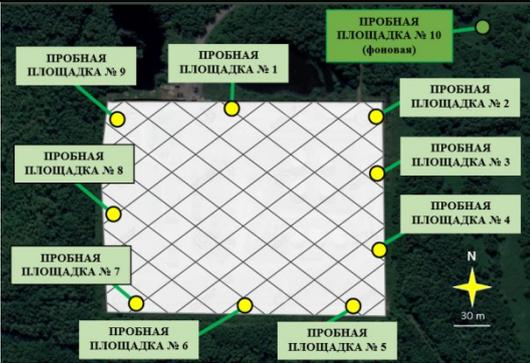
211. Xu, Y. The application of ultrasonic technology for cleaning oil contaminated sand. / Y. Xu, C. Langbauer, H. Hofstaetter - DOI: 10.2118/185261-ms //Society of Petroleum Engineers - SPE Asia Pacific Health, Safety, Security, Environment and Social Responsibility Conference. - 2017, 133003.

212. Yeung, A.T. Remediation technologies for contaminated sites. In: Chen Y, Zhan L, Tang X, editors Advances in environmental geotechnics. Hangzhou: Zhejiang University Press. - 2010. - PP. 328-69.

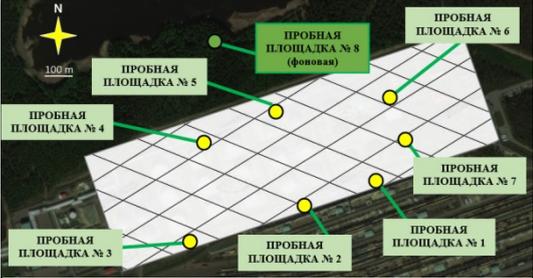
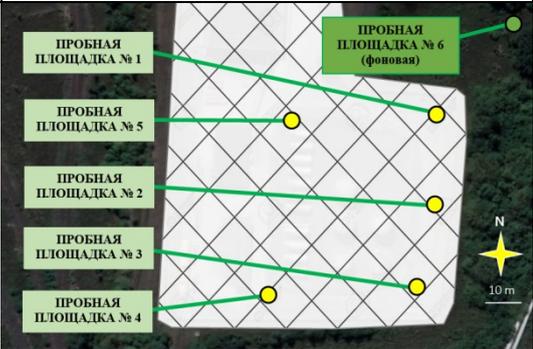
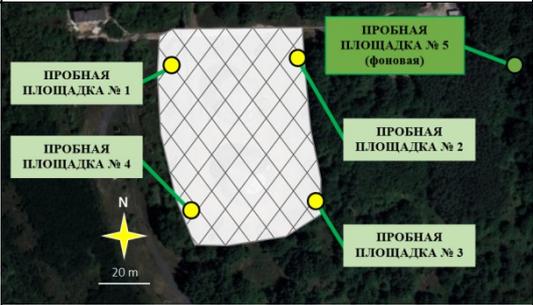
## ПРИЛОЖЕНИЕ А

### Схемы расположения и характеристики пробных площадок территорий исследуемых производственных объектов

Таблица А.1 – Схемы расположения и характеристики пробных площадок территорий исследуемой группы резервуарных парков

№ объекта	Расположение пробных площадок	Характеристика пробных площадок
1		<p><b>№ 1:</b> угнетение растительности отсутствует, почвы без запаха нефтепродуктов;</p> <p><b>№ 2:</b> угнетение растительности отсутствует, почвы без запаха нефтепродуктов;</p> <p><b>№ 3:</b> наблюдается незначительное угнетение растительности, почвы имеют слабовыраженный запах нефтепродуктов;</p> <p><b>№ 4:</b> наблюдается незначительное угнетение растительности, почвы имеют слабовыраженный запах нефтепродуктов;</p> <p><b>№ 5 (фоновая):</b> угнетение растительности отсутствует, почвы без запаха нефтепродуктов.</p>
2		<p><b>№ 1:</b> растительность отсутствует, почвы имеют ярковыраженный запах нефтепродуктов;</p> <p><b>№ 2:</b> растительность отсутствует, почвы имеют ярковыраженный запах нефтепродуктов;</p> <p><b>№ 3:</b> технический грунт, растительность отсутствует, почвы без запаха нефтепродуктов;</p> <p><b>№ 4:</b> технический грунт, растительность отсутствует, почвы без запаха нефтепродуктов;</p> <p><b>№ 5:</b> угнетение растительности отсутствует, почвы без запаха нефтепродуктов;</p> <p><b>№ 6:</b> угнетение растительности отсутствует, почвы без запаха нефтепродуктов;</p> <p><b>№ 7:</b> угнетение растительности отсутствует, почвы без запаха нефтепродуктов;</p> <p><b>№ 8:</b> угнетение растительности отсутствует, почвы без запаха нефтепродуктов;</p> <p><b>№ 9:</b> растительность отсутствует, почвы имеют ярковыраженный запах нефтепродуктов, наблюдается свежее пятно нефтепродуктов площадью около 4 м<sup>2</sup>;</p> <p><b>№ 10 (фоновая):</b> угнетение растительности отсутствует, почвы без запаха нефтепродуктов.</p>

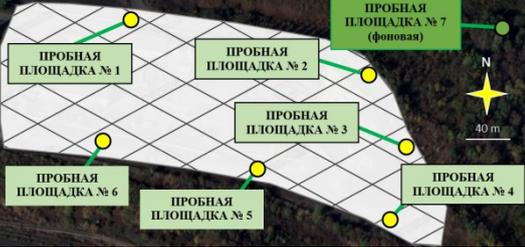
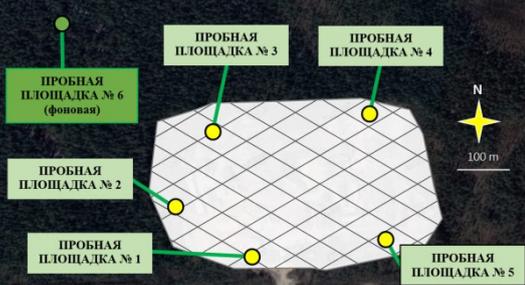
## Продолжение таблицы А.1

3		<p><b>№ 1:</b> наблюдается угнетение растительности, почвы имеют слабовыраженный запах нефтепродуктов;</p> <p><b>№ 2:</b> растительность отсутствует, почвы имеют ярковыраженный запах нефтепродуктов, наблюдается свежее пятно нефтепродуктов площадью около 3 м<sup>2</sup>;</p> <p><b>№ 3:</b> растительность отсутствует, почвы имеют ярковыраженный запах нефтепродуктов, наблюдается свежее пятно нефтепродуктов площадью около 5 м<sup>2</sup>;</p> <p><b>№ 4:</b> угнетение растительности отсутствует, почвы без запаха нефтепродуктов;</p> <p><b>№ 5:</b> угнетение растительности отсутствует, почвы без запаха нефтепродуктов;</p> <p><b>№ 6:</b> технический грунт вблизи автодороги, растительность отсутствует, почвы без запаха нефтепродуктов;</p> <p><b>№ 7:</b> угнетение растительности отсутствует, почвы без запаха нефтепродуктов;</p> <p><b>№ 8 (фоновая):</b> угнетение растительности отсутствует, почвы без запаха нефтепродуктов.</p>
4		<p><b>№ 1:</b> наблюдается угнетение растительности, почвы имеют слабовыраженный запах нефтепродуктов;</p> <p><b>№ 2:</b> наблюдается угнетение растительности, почвы имеют слабовыраженный запах нефтепродуктов;</p> <p><b>№ 3:</b> наблюдается угнетение растительности, почвы имеют слабовыраженный запах нефтепродуктов;</p> <p><b>№ 4:</b> растительность отсутствует, почвы имеют ярковыраженный запах нефтепродуктов;</p> <p><b>№ 5:</b> растительность отсутствует, почвы имеют ярковыраженный запах нефтепродуктов;</p> <p><b>№ 6 (фоновая):</b> угнетение растительности отсутствует, почвы без запаха нефтепродуктов;</p>
5		<p><b>№ 1:</b> наблюдается угнетение растительности, почвы имеют слабовыраженный запах нефтепродуктов;</p> <p><b>№ 2:</b> наблюдается угнетение растительности, почвы имеют слабовыраженный запах нефтепродуктов;</p> <p><b>№ 3:</b> наблюдается угнетение растительности, почвы имеют слабовыраженный запах нефтепродуктов;</p>

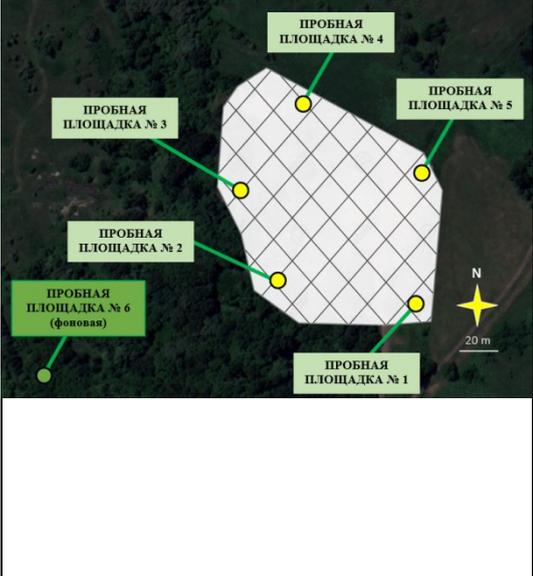
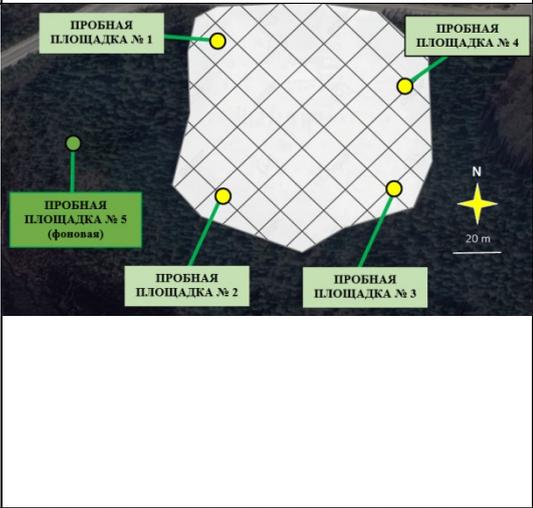
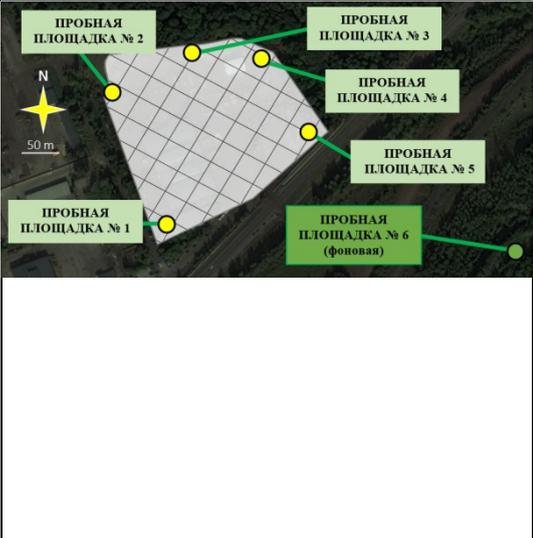
## Продолжение таблицы А.1

		<p><b>№ 4:</b> наблюдается угнетение растительности, почвы имеют слабовыраженный запах нефтепродуктов;</p> <p><b>№ 5 (фоновая):</b> угнетение растительности отсутствует, почвы без запаха нефтепродуктов</p>
--	--	---

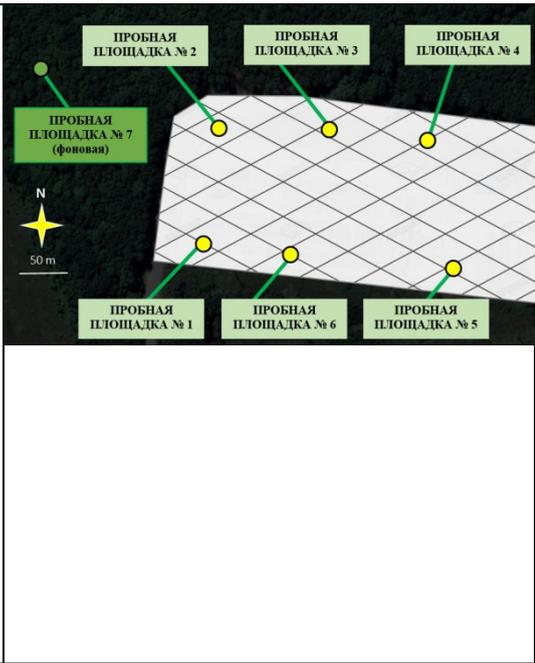
Таблица А.2 – Схемы расположения и характеристики пробных площадок территорий исследуемой группы станций обслуживания карьерной техники

№ объекта	Расположение пробных площадок	Характеристика пробных площадок
1		<p><b>№ 1:</b> угнетение растительности отсутствует, почвы без запаха нефтепродуктов;</p> <p><b>№ 2:</b> угнетение растительности отсутствует, почвы без запаха нефтепродуктов;</p> <p><b>№ 3:</b> растительность отсутствует, почвы имеют ярковыраженный запах нефтепродуктов;</p> <p><b>№ 4:</b> растительность отсутствует, почвы имеют ярковыраженный запах нефтепродуктов, наблюдается свежее пятно нефтепродуктов площадью около 2 м<sup>2</sup>;</p> <p><b>№ 5:</b> угнетение растительности отсутствует, почвы без запаха нефтепродуктов;</p> <p><b>№ 6:</b> растительность отсутствует, почвы имеют ярковыраженный запах нефтепродуктов;</p> <p><b>№ 7 (фоновая):</b> угнетение растительности отсутствует, почвы без запаха нефтепродуктов.</p>
2		<p><b>№ 1:</b> наблюдается угнетение растительности, почвы имеют слабовыраженный запах нефтепродуктов;</p> <p><b>№ 2:</b> наблюдается незначительное угнетение растительности, почвы имеют слабовыраженный запах нефтепродуктов;</p> <p><b>№ 3:</b> угнетение растительности отсутствует, почвы без запаха нефтепродуктов;</p> <p><b>№ 4:</b> угнетение растительности отсутствует, почвы без запаха нефтепродуктов;</p> <p><b>№ 5:</b> наблюдается угнетение растительности, почвы имеют слабовыраженный запах нефтепродуктов;</p> <p><b>№ 6 (фоновая):</b> угнетение растительности отсутствует, почвы без запаха нефтепродуктов;</p>

## Продолжение таблицы А.2

3	 <p>PROBНАЯ ПЛОЩАДКА № 4 PROBНАЯ ПЛОЩАДКА № 5 PROBНАЯ ПЛОЩАДКА № 3 PROBНАЯ ПЛОЩАДКА № 2 PROBНАЯ ПЛОЩАДКА № 6 (фоновая) PROBНАЯ ПЛОЩАДКА № 1</p> <p>N 20 m</p>	<p>№ 1: технический грунт вблизи автодороги, растительность отсутствует, почвы без запаха нефтепродуктов;          № 2: угнетение растительности отсутствует, почвы без запаха нефтепродуктов;          № 3: наблюдается угнетение растительности, почвы имеют слабовыраженный запах нефтепродуктов;          № 4: угнетение растительности отсутствует, почвы без запаха нефтепродуктов;          № 5: наблюдается угнетение растительности, почвы имеют слабовыраженный запах нефтепродуктов;          № 6 (фоновая): угнетение растительности отсутствует, почвы без запаха нефтепродуктов.</p>
4	 <p>PROBНАЯ ПЛОЩАДКА № 1 PROBНАЯ ПЛОЩАДКА № 4 PROBНАЯ ПЛОЩАДКА № 5 (фоновая) PROBНАЯ ПЛОЩАДКА № 2 PROBНАЯ ПЛОЩАДКА № 3</p> <p>N 20 m</p>	<p>№ 1: наблюдается угнетение растительности, почвы имеют слабовыраженный запах нефтепродуктов;          № 2: угнетение растительности отсутствует, почвы без запаха нефтепродуктов;          № 3: наблюдается незначительное угнетение растительности, почвы имеют слабовыраженный запах нефтепродуктов;          № 4: наблюдается угнетение растительности, почвы имеют слабовыраженный запах нефтепродуктов;          № 5 (фоновая): угнетение растительности отсутствует, почвы без запаха нефтепродуктов.</p>
5	 <p>PROBНАЯ ПЛОЩАДКА № 2 PROBНАЯ ПЛОЩАДКА № 3 PROBНАЯ ПЛОЩАДКА № 4 PROBНАЯ ПЛОЩАДКА № 5 PROBНАЯ ПЛОЩАДКА № 1 PROBНАЯ ПЛОЩАДКА № 6 (фоновая)</p> <p>N 50 m</p>	<p>№ 1: угнетение растительности отсутствует, почвы без запаха нефтепродуктов;          № 2: угнетение растительности отсутствует, почвы без запаха нефтепродуктов;          № 3: наблюдается угнетение растительности, почвы имеют слабовыраженный запах нефтепродуктов;          № 4: растительность отсутствует, почвы имеют ярковыраженный запах нефтепродуктов;          № 5: наблюдается угнетение растительности, почвы имеют слабовыраженный запах нефтепродуктов;          № 6 (фоновая): угнетение растительности отсутствует, почвы без запаха нефтепродуктов;</p>

## Продолжение таблицы А.2

6	 <p>ПРОБНАЯ ПЛОЩАДКА № 2</p> <p>ПРОБНАЯ ПЛОЩАДКА № 3</p> <p>ПРОБНАЯ ПЛОЩАДКА № 4</p> <p>ПРОБНАЯ ПЛОЩАДКА № 7 (фоновая)</p> <p>ПРОБНАЯ ПЛОЩАДКА № 1</p> <p>ПРОБНАЯ ПЛОЩАДКА № 6</p> <p>ПРОБНАЯ ПЛОЩАДКА № 5</p> <p>N</p> <p>50 m</p>	<p><b>№ 1:</b> наблюдается угнетение растительности, почвы имеют слабовыраженный запах нефтепродуктов;</p> <p><b>№ 2:</b> наблюдается угнетение растительности, почвы имеют слабовыраженный запах нефтепродуктов;</p> <p><b>№ 3:</b> угнетение растительности отсутствует, почвы без запаха нефтепродуктов;</p> <p><b>№ 4:</b> наблюдается угнетение растительности, почвы имеют слабовыраженный запах нефтепродуктов;</p> <p><b>№ 5:</b> угнетение растительности отсутствует, почвы без запаха нефтепродуктов;</p> <p><b>№ 6:</b> угнетение растительности отсутствует, почвы без запаха нефтепродуктов;</p> <p><b>№ 7 (фоновая):</b> угнетение растительности отсутствует, почвы без запаха нефтепродуктов.</p>
---	--	--

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

### Результаты определения содержания нефтепродуктов в почвах флуориметрическим методом

Таблица Б.1 – Содержание нефтепродуктов в почвах исследуемых групп производственных объектов минерально-сырьевого комплекса

РЕЗЕРВУАРНЫЕ ПАРКИ			
№ пробной площадки	Горизонт отбора проб	Содержание нефтепродуктов по горизонтам, мг/кг	Среднее содержание нефтепродуктов в слое 0-20 см, мг/кг
<b>1</b>			
1	A0	1300	1100
	A1	900	
2	A0	400	450
	A1	500	
3	A0	1100	1100
	A1	1100	
4	A0	2500	2250
	A1	2000	
5 (фооновая)	A0	110	120
	A1	130	
<b>2</b>			
1	A0	11400	10100
	A1	8800	
2	A0	5500	5450
	A1	5400	
3	A0	30	30
	A1	30	
4	A0	75	70
	A1	66	
5	A0	220	220
	A1	220	
6	A0	700	500
	A1	300	
7	A0	500	480
	A1	450	
8	A0	800	850
	A1	900	
9	A0	11900	12100
	A1	12300	
10 (фооновая)	A0	210	200
	A1	190	
<b>3</b>			
1	A0	7000	5800
	A1	4600	
2	A0	6700	7200
	A1	7600	
3	A0	16000	16500
	A1	17000	
4	A0	80	70
	A1	60	
5	A0	150	160
	A1	170	

## Продолжение таблицы Б.1

6	A0	30	25
	A1	20	
7	A0	30	35
	A1	40	
8 (фоновая)	A0	200	180
	A1	160	
<b>4</b>			
1	A0	3000	2800
	A1	2550	
2	A0	1100	1100
	A1	1100	
3	A0	3300	3300
	A1	3250	
4	A0	8000	7950
	A1	7900	
5	A0	4700	4500
	A1	4350	
6 (фоновая)	A0	120	100
	A1	80	
<b>5</b>			
1	A0	3000	2700
	A1	2450	
2	A0	4900	5000
	A1	5100	
3	A0	2950	2950
	A1	2950	
4	A0	3700	3600
	A1	3550	
5 (фоновая)	A0	220	210
	A1	200	
<b>СТАНЦИИ ОБСЛУЖИВАНИЯ КАРЬЕРНОЙ ТЕХНИКИ</b>			
<b>№ пробной площадки</b>	<b>Горизонт отбора проб</b>	<b>Содержание нефтепродуктов по горизонтам, мг/кг</b>	<b>Среднее содержание нефтепродуктов в слое 0-20 см, мг/кг</b>
<b>1</b>			
1	A0	1400	1350
	A1	1300	
2	A0	600	610
	A1	620	
3	A0	5700	5650
	A1	5600	
4	A0	10000	9900
	A1	9850	
5	A0	330	320
	A1	310	
6	A0	5200	5250
	A1	5300	
7 (фоновая)	A0	120	120
	A1	120	
<b>2</b>			
1	A0	3800	3750
	A1	3700	
2	A0	1350	1400
	A1	1450	
3	A0	320	310
	A1	300	
4	A0	500	450

## Продолжение таблицы Б.1

	A1	400	
5	A0	4300	4350
	A1	4400	
6 (фооновая)	A0	250	250
	A1	240	
<b>3</b>			
1	A0	20	20
	A1	20	
2	A0	320	320
	A1	320	
3	A0	4200	4250
	A1	4300	
4	A0	500	550
	A1	590	
5	A0	3150	3100
	A1	3000	
6 (фооновая)	A0	140	160
	A1	170	
<b>4</b>			
1	A0	4500	4500
	A1	4500	
2	A0	420	410
	A1	400	
3	A0	2000	1900
	A1	1850	
4	A0	2400	2450
	A1	2500	
5 (фооновая)	A0	90	90
	A1	90	
<b>5</b>			
1	A0	400	350
	A1	300	
2	A0	600	600
	A1	600	
3	A0	2700	2200
	A1	1700	
4	A0	7800	8000
	A1	8200	
5	A0	2800	2000
	A1	1400	
6 (фооновая)	A0	130	120
	A1	110	
<b>6</b>			
1	A0	2100	1950
	A1	1800	
2	A0	3000	3200
	A1	3450	
3	A0	810	800
	A1	780	
4	A0	4100	4100
	A1	4100	
5	A0	650	600
	A1	550	
6	A0	620	550
	A1	480	
7 (фооновая)	A0	270	270
	A1	270	

## ПРИЛОЖЕНИЕ В

### Результаты определения содержания нефтепродуктов в почвах методом инфракрасной спектроскопии

Таблица В.1 – Содержание нефтепродуктов в почвах исследуемых групп производственных объектов минерально-сырьевого комплекса

РЕЗЕРВУАРНЫЕ ПАРКИ			
№ пробной площадки	Горизонт отбора проб	Содержание нефтепродуктов по горизонтам, мг/кг	Среднее содержание нефтепродуктов в слое 0-20 см, мг/кг
<b>1</b>			
1	А0	900	800
	А1	700	
2	А0	150	200
	А1	250	
3	А0	1500	1500
	А1	1500	
4	А0	2000	1800
	А1	1600	
5 (фоновая)	А0	110	110
	А1	110	
<b>2</b>			
1	А0	8650	8500
	А1	8350	
2	А0	6100	6000
	А1	5900	
3	А0	менее 25	менее 25
	А1	менее 25	
4	А0	менее 25	менее 25
	А1	менее 25	
5	А0	100	100
	А1	100	
6	А0	650	500
	А1	550	
7	А0	380	400
	А1	420	
8	А0	400	400
	А1	400	
9	А0	15500	15000
	А1	14500	
10 (фоновая)	А0	190	200
	А1	210	
<b>3</b>			
1	А0	4950	4750
	А1	4550	
2	А0	5100	5750
	А1	6400	
3	А0	19000	18000
	А1	17000	
4	А0	670	570
	А1	460	
5	А0	900	800
	А1	700	

## Продолжение таблицы В.1

6	A0	менее 25	менее 25
	A1	менее 25	
7	A0	менее 25	менее 25
	A1	менее 25	
8 (фоновая)	A0	190	190
	A1	190	
<b>4</b>			
1	A0	2200	2100
	A1	2100	
2	A0	1400	1200
	A1	1000	
3	A0	3200	3000
	A1	2800	
4	A0	7400	7400
	A1	7400	
5	A0	5550	5500
	A1	5450	
6 (фоновая)	A0	130	140
	A1	150	
<b>5</b>			
1	A0	2000	2000
	A1	2000	
2	A0	4750	4650
	A1	4550	
3	A0	3500	3450
	A1	3400	
4	A0	2800	3000
	A1	3200	
5 (фоновая)	A0	250	250
	A1	250	
<b>СТАНЦИИ ОБСЛУЖИВАНИЯ КАРЬЕРНОЙ ТЕХНИКИ</b>			
№ пробной площадки	Горизонт отбора проб	Содержание нефтепродуктов по горизонтам, мг/кг	Среднее содержание нефтепродуктов в слое 0-20 см, мг/кг
<b>1</b>			
1	A0	1100	1000
	A1	900	
2	A0	300	300
	A1	300	
3	A0	6700	6700
	A1	6700	
4	A0	9100	9000
	A1	8900	
5	A0	500	450
	A1	400	
6	A0	5200	5200
	A1	5250	
7 (фоновая)	A0	120	120
	A1	120	
<b>2</b>			
1	A0	3100	3200
	A1	3250	
2	A0	1600	1550
	A1	1500	
3	A0	250	250
	A1	250	
4	A0	500	450

## Продолжение таблицы В.1

	A1	400	
5	A0	4000	4100
	A1	4200	
6 (фоновая)	A0	300	290
	A1	280	
<b>3</b>			
1	A0	менее 25	менее 25
	A1	менее 25	
2	A0	220	220
	A1	220	
3	A0	3800	3900
	A1	4000	
4	A0	650	700
	A1	750	
5	A0	3000	2950
	A1	2900	
6 (фоновая)	A0	170	170
	A1	170	
<b>4</b>			
1	A0	4800	4800
	A1	4800	
2	A0	210	210
	A1	210	
3	A0	2100	1650
	A1	1200	
4	A0	2700	2900
	A1	3100	
5 (фоновая)	A0	100	80
	A1	60	
<b>5</b>			
1	A0	300	300
	A1	300	
2	A0	900	800
	A1	700	
3	A0	1700	1500
	A1	1300	
4	A0	8200	7650
	A1	7100	
5	A0	1600	1600
	A1	1600	
6 (фоновая)	A0	120	110
	A1	100	
<b>6</b>			
1	A0	2600	2550
	A1	2500	
2	A0	3100	3100
	A1	3100	
3	A0	800	750
	A1	700	
4	A0	4750	4800
	A1	4850	
5	A0	550	550
	A1	550	
6	A0	650	700
	A1	750	
7 (фоновая)	A0	250	250
	A1	250	

## ПРИЛОЖЕНИЕ Г

### Результаты эксперимента по термодесорбционной очистке почв от нефтепродуктов

Таблица Г.1 – Результаты термодесорбционной очистки почв, загрязненных бензином, дизельным топливом и группой исследуемых масел

ПОЧВЫ ЗАГРЯЗНЕНЫ БЕНЗИНОМ (ОБРАБОТКА ПРИ 150 °С)									
Начальная концентрация НП, мг/кг	2000 0,2%	3000 0,3%	5000 0,5%	10000 1%	40000 4%	70000 7%	100000 10%	150000 15%	200000 20%
% потери массы (потеря НП)	2,81 (~0,2)	2,91 (~0,3)	3,10 (0,49)	3,59 (0,98)	6,51 (3,9)	9,44 (6,83)	12,36 (9,75)	17,20 (14,59)	22,05 (19,44)
Остаточная концентрация НП, мг/кг (по % потери массы - ТГК)	~0	~0	100	200	1000	1700	2500	4100	5600
Остаточная концентрация НП, мг/кг (по результатам анализа)	40	80	120	250	1000	1800	2500	4200	5500
Среднее значение степени очистки, %	98								
% потери чистой почвы	Общий % потери: 2,61 (в т.ч. влага: 2,05) Выжигание гумуса (по ТГК): 0,56 Остаточное содержание гумуса (по результатам анализа): 8,30								
<b>Максимальная концентрация для очистки при данном температурном режиме 40000 мг/кг</b>									
ПОЧВЫ ЗАГРЯЗНЕНЫ БЕНЗИНОМ (ОБРАБОТКА ПРИ 200 °С)									
Начальная концентрация НП, мг/кг	2000 0,2%	3000 0,3%	5000 0,5%	10000 1%	40000 4%	70000 7%	100000 10%	150000 15%	200000 20%
% потери массы (потеря НП)	3,95 (~0,2)	4,05 (~0,3)	4,25 (~0,5)	4,75 (~1)	7,72 (3,97)	10,68 (6,93)	13,67 (9,92)	18,69 (14,94)	23,67 (19,92)
Остаточная концентрация НП, мг/кг (по % потери массы - ТГА)	~0	~0	~0	~0	300	400	500	600	800
Остаточная концентрация НП, мг/кг (по результатам анализа)	≤25	≤25	≤25	25	300	450	520	600	800
Среднее значение степени очистки, %	≥99								
% потери чистой почвы	Общий % потери: 3,75 (в т.ч. влага: 2,00) Выжигание гумуса (по ТГА): 1,75 Остаточное содержание гумуса (по результатам анализа): 7,02								
<b>При 200 °С остаточное содержание в почве снижается до допустимых значений. Максимальная концентрация зависит от времени обработки.</b>									

## Продолжение таблицы Г.1

<b>ПОЧВЫ ЗАГРЯЗНЕНЫ ДИЗЕЛЬНЫМ ТОПЛИВОМ (ОБРАБОТКА ПРИ 150 °С)</b>									
Начальная концентрация НП, мг/кг	2000 0,2%	3000 0,3%	5000 0,5%	10000 1%	40000 4%	70000 7%	100000 10%	150000 15%	200000 20%
% потери массы (потеря НП)	2,76 (0,15)	2,82 (0,21)	2,97 (0,36)	3,31 (0,70)	5,22 (2,61)	7,11 (4,50)	9,08 (6,47)	11,73 (9,52)	15,74 (13,13)
Остаточная концентрация НП, мг/кг (по % потери массы - ТГА)	500	900	1400	3000	13900	25000	35300	54800	68700
Остаточная концентрация НП, мг/кг (по результатам анализа)	600	820	1500	3100	14200	25000	36100	51000	76000
Среднее значение, %	67								
% потери чистой почвы	Общий % потери: 2,61 (в т.ч. влага: 2,01) Выжигание гумуса (по ТГА): 0,60 Остаточное содержание гумуса (по результатам анализа): 8,15								
Максимальная концентрация для очистки при данном температурном режиме 3000 мг/кг									
<b>ПОЧВЫ ЗАГРЯЗНЕНЫ ДИЗЕЛЬНЫМ ТОПЛИВОМ (ОБРАБОТКА ПРИ 200 °С)</b>									
Начальная концентрация НП, мг/кг	2000 0,2%	3000 0,3%	5000 0,5%	10000 1%	40000 4%	70000 7%	100000 10%	150000 15%	200000 20%
% потери массы (потеря НП)	3,92 (0,17)	3,99 (0,24)	4,15 (0,40)	4,55 (0,80)	6,93 (3,18)	9,27 (5,52)	11,51 (7,76)	15,48 (11,73)	19,16 (15,41)
Остаточная концентрация НП, мг/кг (по % потери массы - ТГА)	300	600	1000	2000	8200	14800	22400	32700	45900
Остаточная концентрация НП, мг/кг (по результатам анализа)	330	600	900	2000	8000	15000	22000	34000	48000
Среднее значение, %	80								
% потери чистой почвы	Общий % потери: 3,75 (в т.ч. влага: 2,00) Выжигание гумуса (по ТГА): 1,75 Остаточное содержание гумуса (по результатам анализа): 7,40								
Максимальная концентрация для очистки при данном температурном режиме 6000 мг/кг									
<b>ПОЧВЫ ЗАГРЯЗНЕНЫ ДИЗЕЛЬНЫМ ТОПЛИВОМ (ОБРАБОТКА ПРИ 250 °С)</b>									
Начальная концентрация НП, мг/кг	2000 0,2%	3000 0,3%	5000 0,5%	10000 1%	40000 4%	70000 7%	100000 10%	150000 15%	200000 20%
% потери массы (потеря НП)	6,41 (0,18)	6,50 (0,27)	6,68 (0,45)	7,14 (0,91)	9,84 (3,61)	12,50 (6,27)	15,23 (9,00)	19,65 (13,42)	23,98 (17,75)
Остаточная концентрация НП, мг/кг (по % потери массы - ТГА)	200	300	500	900	3900	7300	10000	15800	22500

Продолжение таблицы Г.1

Остаточная концентрация НП, мг/кг (по результатам анализа)	200	400	500	900	4000	7000	10000	16000	22000
Среднее значение, %	90								
% потери чистой почвы	Общий %: 6,23 (в т.ч. влага: 2,02) Выжигание органики (по ТГА): 4,21 Остаточное содержание гумуса (по результатам анализа): 4,61								
<b>Максимальная концентрация для очистки при данном температурном режиме 10000 мг/кг</b>									
<b>ПОЧВЫ ЗАГРЯЗНЕНЫ РАЗЛИЧНЫМИ МАСЛАМИ (ОБРАБОТКА ПРИ 150 °С)</b>									
Начальная концентрация НП, мг/кг	2000 0,2%	3000 0,3%	5000 0,5%	10000 1%	40000 4%	70000 7%	100000 10%	150000 15%	200000 20%
% потери массы (потеря НП)	2,70 (0,01)	2,71 (0,02)	2,72 (0,04)	2,75 (0,07)	2,97 (0,28)	3,20 (0,51)	3,34 (0,66)	3,67 (0,99)	3,99 (1,30)
Остаточная концентрация НП, мг/кг (по % потери массы - ТГА)	1900	2800	4600	9300	37200	64900	93400	140100	187000
Остаточная концентрация НП, мг/кг (по результатам анализа)	1800	2700	4700	9300	36500	66500	94000	97000	186000
Среднее значение, %	10								
% потери чистой почвы	Общий %: 2,69 (в т.ч. влага: 1,98) Выжигание органики (по ТГА): 0,71 Остаточное содержание гумуса (по результатам анализа): 8,33								
<b>Не обеспечивается необходимая степень очистки</b>									
<b>ПОЧВЫ ЗАГРЯЗНЕНЫ РАЗЛИЧНЫМИ МАСЛАМИ (ОБРАБОТКА ПРИ 200 °С)</b>									
Начальная концентрация НП, мг/кг	2000 0,2%	3000 0,3%	5000 0,5%	10000 1%	40000 4%	70000 7%	100000 10%	150000 15%	200000 20%
% потери массы (потеря НП)	3,91 (0,10)	3,62 (0,14)	4,08 (0,27)	4,34 (0,53)	6,00 (2,19)	7,43 (3,62)	8,72 (4,91)	10,69 (6,89)	12,85 (9,04)
Остаточная концентрация НП, мг/кг (по % потери массы - ТГА)	1000	1600	2300	4700	18100	33800	50900	81100	109600
Остаточная концентрация НП, мг/кг (по результатам анализа)	950	1500	2400	5000	18000	34000	51000	81000	109000
Среднее значение, %	50								
% потери чистой почвы	Общий %: 3,81 (в т.ч. влага: 2,01) Выжигание органики (по ТГА): 1,80 Остаточное содержание гумуса (по результатам анализа): 6,94								
<b>Максимальная концентрация для очистки при данном температурном режиме 2000 мг/кг</b>									

## Продолжение таблицы Г.1

ПОЧВЫ ЗАГРЯЗНЕНЫ РАЗЛИЧНЫМИ МАСЛАМИ (ОБРАБОТКА ПРИ 250 °С)									
Начальная концентрация НП, мг/кг	2000 0,2%	3000 0,3%	5000 0,5%	10000 1%	40000 4%	70000 7%	100000 10%	150000 15%	200000 20%
% потери массы (потеря НП)	6,48 (0,14)	6,56 (0,22)	7,04 (0,37)	7,07 (0,73)	9,11 (2,77)	10,81 (4,47)	12,51 (6,17)	15,67 (9,33)	18,99 (12,43)
Остаточная концентрация НП, мг/кг (по % потери массы - ТГА)	600	800	1300	2700	12300	25300	38300	56700	75700
Остаточная концентрация НП, мг/кг (по результатам анализа)	500	700	1300	2100	12000	18000	31000	56000	75000
Среднее значение, %	75								
% потери чистой почвы	Общий %: 6,34 (в т.ч. влага: 2,02) Выжигание органики (по ТГА): 4,32 Остаточное содержание гумуса (по результатам анализа): 4,35								
<b>Максимальная концентрация для очистки при данном температурном режиме 4000 мг/кг</b>									

## ПРИЛОЖЕНИЕ Д

### Экономическая оценка эффективности при внедрении термодесорбционной очистки почв от нефтепродуктов

При расчете затрат на реализацию схемы санирования загрязненных нефтепродуктами почв с заключением договора подряда (на вывоз и утилизацию) и при реализации термодесорбционной очистки почв были исключены виды работ, такие как выемка загрязненных почв и обратная засыпка грунта ввиду того, что данные стадии являются неотъемлемыми в обоих случаях (выполняются либо самостоятельно предприятием, либо на основании договора подряда с подрядчиком).

Расчеты представлены для производственного объекта хранения нефтепродуктов (бензина и дизельного топлива), расположенного на территории Ленинградской области. Объем загрязненных нефтепродуктами грунтов, подлежащих передаче на утилизацию, составляет 142,86 м<sup>3</sup>/год (норматив образования грунта, загрязненного нефтепродуктами - 200 т/год).

#### 1. Затраты при реализации существующей схемы санирования загрязненных нефтепродуктами почв

1) **Стоимость услуг по вывозу и утилизации загрязненных нефтепродуктами почв/грунтов/песка.** На территории Ленинградской области цены на предоставление услуг на данный вид работ варьируется от 6000 до 10000 руб./м<sup>3</sup>. Средняя цена составляет: 8000 руб./м<sup>3</sup>. Следовательно, расходы предприятия на оказание данных услуг в год (Д 1.1) составляют:

$$C_{\text{ут.гр}} = C_{\text{ед.ут}} \cdot V_{\text{ут.гр}} = 8000 \cdot 142,86 = 1142880 \text{ руб./год } (\sim 1,1 \text{ млн. руб./год}) \quad (\text{Д 1.1})$$

где,  $C_{\text{ут.гр}}$  - стоимость за оказание услуги по утилизации грунта, загрязненного нефтепродуктами, руб./год;

$C_{\text{ед.уд}}$  - средняя цена за единицу утилизируемого грунта, руб./м<sup>3</sup>;

$V_{\text{ут.гр}}$  - объем утилизируемого грунта, м<sup>3</sup>.

#### 2) Стоимость строительного или плодородного грунта, закупаемого

предприятием для обратной засыпки или для проведения рекультивационных работ. Цены на 1 м<sup>3</sup> строительного грунта (песка) для обратной засыпки с доставкой на территории Санкт-Петербурга и Ленинградской области варьируются от 500 до 1000 руб./м<sup>3</sup> (средняя цена: 750 руб./м<sup>3</sup>); плодородного грунта (с доставкой) - от 850 до 1900 руб./м<sup>3</sup> (средняя цена: 1375 руб./м<sup>3</sup>). Следовательно, расходы предприятия на приобретение строительного (Д 1.2) или плодородного грунта (Д 1.3) в год составляют соответственно:

$$\begin{aligned} C_{\text{стр.гр}} &= C_{\text{ед.стр.гр}} \cdot V_{\text{стр.гр}} = 750 \cdot 142,86 = \\ &= 107145 \text{ руб./год} (\sim 110 \text{ тыс. руб./год}) \end{aligned} \quad (\text{Д 1.2})$$

$$\begin{aligned} C_{\text{пл.гр}} &= C_{\text{ед.пл.гр}} \cdot V_{\text{пл.гр}} = 1375 \cdot 142,86 = \\ &= 196433 \text{ руб./год} (\sim 200 \text{ тыс. руб./год}) \end{aligned} \quad (\text{Д 1.3})$$

где,  $C_{\text{стр.гр}}$  и  $C_{\text{пл.гр}}$  - затраты предприятия на приобретение строительного или плодородного грунта в год соответственно, руб./год;

$C_{\text{ед.стр.гр}}$  и  $C_{\text{ед.пл.гр}}$  - цена за единицу строительного или плодородного грунта соответственно, руб./м<sup>3</sup>;

$V_{\text{стр.гр}}$  и  $V_{\text{пл.гр}}$  - объем закупаемого строительного или плодородного грунта в год соответственно, м<sup>3</sup>/год.

**3) Общие затраты при реализации существующей схемы санирования загрязненных нефтепродуктами почв.** Общие затраты в год складываются из стоимости оказания услуг по вывозу и утилизации загрязненных нефтепродуктами почв/грунтов/песка и стоимости строительного (Д 1.4) или плодородного грунта (Д 1.5), закупаемого предприятием для обратной засыпки или для проведения рекультивационных работ:

$$\begin{aligned} C_{\text{общ.1.1}} &= C_{\text{ут.гр}} + C_{\text{стр.гр}} = 1142880 + 107145 = \\ &= 1250025 \text{ руб./год} (\sim 1,25 \text{ млн. руб./год}) \end{aligned} \quad (\text{Д 1.4})$$

$$\begin{aligned} C_{\text{общ.1.2}} &= C_{\text{ут.гр}} + C_{\text{пл.гр}} = 1142880 + 196433 = \\ &= 1339313 \text{ руб./год} (\sim 1,34 \text{ млн. руб./год}) \end{aligned} \quad (\text{Д 1.5})$$

где  $\Pi_{\text{общ.1.1}}$  и  $\Pi_{\text{общ.1.2}}$  - затраты предприятия при реализации существующей схемы санирования загрязненных нефтепродуктами почв в случае закупки строительного и плодородного грунта соответственно, руб./год.

Таким образом, средние общие затраты при реализации существующей схемы санирования загрязненных нефтепродуктами почв ( $\Pi_{\text{общ}}$ ) составит 1294669 руб./год. (~1,3 млн.руб./год).

## **2. Затраты при реализации на предприятии термодесорбционной очистки почв от нефтепродуктов**

**1) Расчет затрат на приобретение оборудования.** С учетом объема образующихся на предприятии загрязненных нефтепродуктами почв (142,86 м<sup>3</sup>/год) при реализации термодесорбционной очистки почв от нефтепродуктов может быть использована следующее оборудование:

- электропечь проходной барабанной модели СБО 7,60/5 (внутренний объем барабана 2,309 м<sup>3</sup>, мощность - 400 кВт, температура нагрева - до 500 °С) - стоимость 1 единицы с учетом доставки, монтажа и пуско-наладки составляет 2037024 руб. ( $\Pi_э$ );

- скруббер сухой химической очистки (для очистки отходящих газов) - стоимость 1 единицы с учетом доставки, монтажа и пуско-наладки составляет 290580 руб. ( $\Pi_с$ ).

Общие капитальные затраты (Д 2.1) на приобретение оборудования составят:

$$Z_{\text{об}} = \Pi_э + 2 \cdot \Pi_с = 2037024 + 2 \cdot 290580 = 2618184 \text{ руб. } (\sim 2,6 \text{ млн. руб.}) \quad (\text{Д } 2.1)$$

**2) Расчет затрат на годовые текущие издержки, связанные с эксплуатацией внедренного оборудования.** Эксплуатационные затраты (2.2) при функционировании внедренного оборудования рассчитываются по следующей формуле Д 2.2:

$$Z_{\text{экспл.}} = Z_{\text{мат}} + Z_{\text{зп}} + Z_{\text{сн}} + A_{\text{м}} \quad (\text{Д } 2.2)$$

где  $Z_{\text{мат}}$  - материальные затраты, руб./год;

$Z_{\text{зп}}$  - заработная плата, руб./год;

$Z_{\text{сн}}$  - страховые взносы, руб./год;

$A_{\text{м}}$  - амортизационные отчисления, руб./год;

**Материальные затраты** в данном случае включают в себя затраты на расходные материалы и затраты на электроэнергию. К расходным материалам относится загрузка для скруббера сухой химической очистки, например, порошкообразная щелочь (NaOH).

Количество закупаемого в год загрузки для скруббера сухой химической очистки составляет 4500 кг (по данным среднего количества порошкообразной щелочи, используемое для загрузки аналогичного скруббера в системе очистки газа инсинераторной установки на данном предприятии). Стоимость 1 кг составляет 45 руб (по договору с поставщиком). Таким образом, **материальные затраты на приобретение расходных материалов** составят: 202500 руб./год.

Затраты на электроэнергию (Д 2.3) для работы электрической барабанной сушилки типа СБО 7,60/5 составляют:

$$Z_{\text{эл}} = C_{\text{эл}} \cdot T \cdot P_{\text{э}} \cdot N = 2,50 \cdot 357 \cdot 400 \cdot 1 = 357000 \text{ руб./год.} \quad (\text{Д 2.3})$$

где  $C_{\text{эл}}$  - тариф на электроэнергию, руб./кВт час (по договору предприятия и ООО ТД «Энергосервис» оптовый тариф составляет 2,50 руб./кВт час;

$T$  - время работы оборудования, час (с учетом объема образующихся загрязненных нефтепродуктами почв 142,86 м<sup>3</sup>/год, среднего времени обработки 1 м<sup>3</sup> для почв, загрязненных бензином или дизельным топливом 5 часов, и объема барабанной электропечи 2,309 м<sup>3</sup>, время работы оборудования составит ~357 часов);

$P_{\text{э}}$  - мощность оборудования, кВт час (400 кВт час);

$N$  - количество единиц оборудования.

**Общая сумма материальных затрат** составит: 559500 руб./год.

**Зарботок сотрудников** непосредственно зависит от отработанного времени с фиксированной ценой за единицу времени (тарифная ставка). Учитывая периодичность проведения работ по очистке загрязненных нефтепродуктами

почв/грунтов/песка (преимущественно: май-сентябрь) оптимальным вариантом является заключение договора внутреннего совместительства с сотрудниками действующего цеха по утилизации бытовых отходов предприятия (инсинераторный цех) на данный период.

Предлагается установление тарифной ставки 200 руб/час, тогда при заключении договора внутреннего совместительства на 4 часа в день с 2-умя сотрудниками инсинераторного цеха на период с мая по сентябрь (109 рабочих дней), тогда затраты на заработную плату (Д 2.4) составят:

$$Z_{зп} = C_T \cdot Ч_{раб} \cdot K_c = 200 \cdot 436 \cdot 2 = 174400 \text{ руб./год.} \quad (\text{Д 2.4})$$

где  $C_T$  - тарифная ставка, руб.;

$Ч_{раб}$  - количество отработанного времени одним сотрудником, час/год.

$K_c$  - количество сотрудников, чел.

**Страховые взносы** включают в себя пенсионные, медицинские и страховые взносы по временной нетрудоспособности и общая ставка составляет 30 % от затрат на заработную плату. Так же, необходимо учесть социальное страхование от несчастных случаев на производстве и профессиональных заболеваний, тариф на которое устанавливается по классам профессионального риска (данное предприятие имеет 5 класс, тариф составляет 0,6 % от заработной платы).

Тогда, **общая сумма всех видов страховых взносов** (Д 2.5) составит:

$$Z_{сн} = Z_{зп} \cdot (0,30 + 0,006) = 174400 \cdot 0,306 = 53366 \text{ руб/год} \quad (\text{Д 2.5})$$

**Амортизация** (Д 2.6) рассчитывается линейным способом по формуле:

$$A_m = Z_{об} \cdot \frac{1}{T_n} = 2618184 \cdot \frac{1}{25} = 104727 \text{ руб/год} \quad (\text{Д 2.6})$$

где  $\frac{1}{T_n}$  - годовая норма амортизации, доли;

$T_n$  - нормативный срок службы оборудования, год.

Таким образом, **затраты на годовые текущие издержки, связанные с эксплуатацией внедренного оборудования** согласно формуле Д 2.2, составят:

$$\begin{aligned} Z_{\text{эксп}} &= Z_{\text{мат}} + Z_{\text{эл}} + Z_{\text{сн}} + A_{\text{м}} = 559500 + 174400 + 53366 + 104727 = \\ &= 891993 \text{ руб./год } (\sim 0,9 \text{ млн. руб./год}) \end{aligned}$$

### 3. Анализ целесообразности внедрения термодесорбционной очистки почв от нефтепродуктов на предприятии

Анализируя затраты на реализацию схемы санирования загрязненных нефтепродуктами почв с заключением договора подряда (на вывоз и утилизацию) и при реализации термодесорбционной очистки почв, годовая экономия (Д 3.1) составит:

$$Э_{\text{г}} = Ц_{\text{общ}} - Z_{\text{эксп}} = 1294669 - 891993 = 402676 (\sim 400 \text{ тыс. руб./год}) \quad (\text{Д 3.1})$$

где,  $Э_{\text{г}}$  - годовая экономия предприятия, руб./год.

Таким образом, *затраты на очистку 1 м<sup>3</sup>* загрязненной нефтепродуктами почвы при реализации низкотемпературной десорбционной очистки на предприятии *сокращаются на 30 %* по сравнению с затратами при реализации схемы санирования загрязненных нефтепродуктами почв с заключением договора подряда (на вывоз и утилизацию).

Также, предприятием может быть получена дополнительная годовая прибыль (Д 3.2) за счет принятия на очистку почв/песка/грунтов, загрязненных нефтепродуктами, в период с мая по сентябрь от сторонних организаций в размере:

$$\begin{aligned} П_{\text{доп}} &= (V_{\text{ут.гр.общ}} - V_{\text{ут.гр}}) \cdot Ц_{\text{ед.ут}} - Z_{\text{доп.эл}} = (249,1 - 142,86) \cdot 8000 - 515000 \\ &== 334920 \text{ руб./год } (\sim 330 \text{ тыс. руб./год}) \end{aligned} \quad (\text{Д 3.2})$$

где  $П_{\text{доп}}$  - дополнительная годовая прибыль предприятия, руб./год;

$V_{\text{ут.гр.общ}}$  - общий объем загрязненных нефтепродуктами почв/грунтов/песка, который может быть очищен при работе электропечи в период с мая по сентябрь (109 рабочих дней при 8-часовом рабочем дне) с учетом среднего времени обработки 1 м<sup>3</sup>, загрязненного бензином, дизельным топливом и маслами

почв/грунтов/песка 7 часов, м<sup>3</sup>;

$V_{\text{ут.гр}}$  - объем утилизируемого грунта, образующегося на предприятии, м<sup>3</sup>;

$C_{\text{ед.уд}}$  - средняя цена за единицу утилизируемого грунта на территории Ленинградской области, руб./м<sup>3</sup>;

$Z_{\text{доп.эл}}$  - дополнительные затраты на электроэнергию при работе оборудования в период с мая по сентябрь (109 рабочих дней при 8-часовом рабочем дне), исключая затраты при работе оборудования для термической обработки загрязненного нефтепродуктами грунта, образующегося на предприятии, руб.

Следовательно, *экономия от внедрения термодесорбционной очистки почв и возможная прибыль* при принятии загрязненных нефтепродуктами почв от сторонних организаций в период с мая по сентябрь составляет суммарно 737596 руб./год (~ 740 тыс.руб./год).

**Срок окупаемости оборудования.** При капитальных вложениях важность приобретает период времени, за который полученная от внедрения нового оборудования экономия и/или прибыль станет равна сумме потраченных на это оборудование средств.

Срок окупаемости с учетом только экономии от внедрения термодесорбционной очистки почв от нефтепродуктов (Д 3.3) и с учетом экономии и дополнительной прибыли (Д 3.4) составит соответственно:

$$O_{\text{об.}} = \frac{C_{\text{общ.}}}{\mathcal{E}_{\text{г}}} = \frac{2618184}{402676} = 6,5 \text{ года } (\sim 6 \text{ лет } 6 \text{ месяцев}) \quad (\text{Д } 3.3)$$

$$O_{\text{об.}} = \frac{C_{\text{общ.}}}{\mathcal{E}_{\text{г}} + П_{\text{доп}}} = \frac{2618184}{737596} = 3,55 \text{ года } (\sim 3 \text{ года } 6 \text{ месяцев}) \quad (\text{Д } 3.4)$$

Таким образом, средний срок окупаемости оборудования составит 5 лет при работе оборудования только в период с мая по сентябрь. При увеличении периода работы оборудования для принятия на очистку почв/песка/грунтов, загрязненных нефтепродуктами, от сторонних организаций максимальная прибыль может составить **до 2 млн.руб./год** со сроком окупаемости оборудования ~ **1 год 6 месяцев.**

## ПРИЛОЖЕНИЕ Е

### Акт внедрения результатов диссертационной работы в учебный процесс Горного университета



УТВЕРЖДАЮ

Проректор по образовательной  
деятельности ФГБОУ ВО «Санкт-  
Петербургский горный университет»

к.т.н., доц. Д.Г. Петраков

« 23 » 03 2022 г.

АКТ

внедрения результатов диссертационной работы в учебный процесс

Результаты диссертационной работы Быковой М.В. «Термодесорбционная очистка почв от углеводов на предприятиях минерально-сырьевого комплекса» внедрены в учебный процесс Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет».

В частности, разработанный автором способ низкотемпературной десорбционной очистки почв предлагается для изучения на практических и лабораторных занятиях при обучении студентов.

В ходе практических занятий обучающиеся направления 05.04.06 «Экология и природопользование» профиль «Экологический мониторинг и охрана окружающей среды» при изучении дисциплины «Утилизация промышленных и бытовых отходов» осваивают теоретические основы способа низкотемпературной десорбционной очистки почв.

Также, в рамках лабораторных занятий обучающиеся направления 21.05.04 «Горное дело» профиль «Горнопромышленная экология» при изучении дисциплины «Нефтегазовая экология» проводят эксперименты, заключающиеся в моделировании искусственного загрязнения почвы нефтепродуктами, такими как бензин, дизельное топливо, минеральное масло, полусинтетическое масло и синтетическое масло с последующей их очисткой при помощи термической обработки.

Декан горного факультета  
д.т.н., проф.

О.И. Казанин

Заведующий кафедрой геоэкологии  
д.т.н., проф.

М.А. Пашкевич

## ПРИЛОЖЕНИЕ Ж

### Акт внедрения результатов диссертационной работы на производственном объекте



## ООО «КОНТУР СПб»

198035, г. Санкт-Петербург, ул. Межевой канал, д. 8, Лит. А  
Тел.: (812) 438-12-80, 702-52-34; факс: (812) 490-58-15  
e-mail: info@balticfuel.ru

«УТВЕРЖДАЮ»:

Генеральный директор ООО «КОНТУР СПб»

 З. З. Копалиани

«03» 02 2022 г.

АКТ № 02

#### О внедрении результатов диссертационной работы «Термодесорбционная очистка почв от углеводородов на предприятиях минерально-сырьевого комплекса»

Настоящим актом подтверждается положительное решение комиссии об использовании диссертационной работы «Термодесорбционная очистка почв от углеводородов на предприятиях минерально-сырьевого комплекса», выполненной Быковой Мариной Валерьевной в «Санкт-Петербургском горном университете» в период с 2018 по 2022 гг. в производственной деятельности Морского топливного терминала «Турухтанные острова» компании ООО «КОНТУР СПб».

Результаты и рекомендации диссертационной работы приняты к использованию при проведении мероприятий по очистке территорий действующих производственных объектов от нефтепродуктов и при проведении работ по рекультивации.

Внедрение результатов диссертационной работы состоит в использовании различных температурных режимов при обработке загрязненных почв в зависимости от уровня загрязнения и вида нефтепродукта, поступившего в почву.

Разработанные рекомендации по применению низкотемпературной десорбции позволяют обеспечить:

- очистку почв от нефтепродуктов на действующих производственных площадках с дальнейшим их использованием в качестве грунта для обратной засыпки;
- очистку почв от нефтепродуктов с сохранением части гумуса в случае использования почв для рекультивации.

Председатель комиссии:  
Главный инженер

 О.В. Кузнецов

Члены комиссии:  
Руководитель направления  
экологической деятельности компании

 Р.С. Фомин

Начальник производственной  
лаборатории

 Л.В. Засовицкий



## ПРИЛОЖЕНИЕ И

## Патент

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** (11) **2 749 625**<sup>(13)</sup> **C1**(51) МПК  
G01N 33/22 (2006.01)ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК  
G01N 33/22 (2021.02)

(21)(22) Заявка: 2020118429, 25.05.2020

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
25.05.2020Дата регистрации:  
16.06.2021Приоритет(ы):  
(22) Дата подачи заявки: 25.05.2020

(45) Опубликовано: 16.06.2021 Бюл. № 17

Адрес для переписки:  
199106, Санкт-Петербург, В.О., 21 линия, 2,  
федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего  
образования "Санкт-Петербургский горный  
университет", Патентно-лицензионный отдел(72) Автор(ы):  
Смирнов Юрий Дмитриевич (RU),  
Сверчков Иван Павлович (RU),  
Пашкевич Мария Анатольевна (RU),  
Чукаева Мария Алексеевна (RU),  
Быкова Марина Валерьевна (RU)(73) Патентообладатель(и):  
федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего  
образования "Санкт-Петербургский горный  
университет" (RU)(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: RU 2132998 C1, 10.07.1999. RU  
2596797 C1, 10.09.2016. RU 2631614 C1,  
25.09.2017. US 6260426 B1, 17.07.2001. GB 210756  
A, 28.10.1970.

## (54) ОГНЕВОЙ СТЕНД ДЛЯ ИСПЫТАНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ ТОПЛИВА

(57) Реферат:

Изобретение относится к устройствам для моделирования процессов сжигания твердого, жидкого топлива и их комбинаций. Оно обеспечивает возможность моделирования процесса сжигания топлива в топках котельных агрегатов с возможностью контроля и управления технологическими параметрами в широких диапазонах. Техническим результатом является создание огневого стенда для испытания различных видов топлива с возможностью измерения параметров горения внутри камеры сгорания во всем объеме работы стенда и получение достоверной информации о процессе горения с последующим анализом газовых проб. Огневой стенд для испытания различных видов топлива может применяться для факельного и

слоевого сжигания. Преимуществами предлагаемого огневого стенда для испытания различных видов топлива являются его многофункциональность, так как с его помощью можно проводить испытания горелочных устройств различных типов, экспериментальное изучение факельного и слоевого процессов горения различных видов топлив, возможность управления температурой сжигания в широких диапазонах путем изменения длины воздухоподогревателя, изучение состава отходящих газов в зависимости от различных условий сжигания твердых и жидких топлив. Огневой стенд для испытания различных видов топлива может применяться для факельного и слоевого сжигания. 2 ил.

RU 2 749 625 C 1

RU 2 749 625 C 1