



УКРАЇНА

(19) UA (11) 23205 (13) C2

(51) 6 C02F1/40,3/34

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) СУМІШ ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ ҐРУНТУ І ВОДИ ВІД НАФТИ І НАФТОПРОДУКТІВ

1

(21) 97041841
(22) 18 04 1997
(24) 15 01 2002
(46) 15 01 2002, Бюл № 1, 2002 р
(72) Дুলьгеров Олександр Миколайович, Качур
Тетяна Лаврентівна, Нудьга Андрій Юрійович,
Фантух Володимир Степанович
(73) Український дослідницький центр екології
нафти і газу
(56) Авт свід. СРСР, № 1710515

2

(57) Суміш для очищення ґрунту і води від нафти і нафтопродуктів на основі комплексних мінеральних добрив, адсорбенту та біомаси мікроорганізмів, який відрізняється тим, що як адсорбент містить будь-який адсорбент вуглеводнів, як біомасу - біомасу мікроорганізмів *Bacillus megaterium* IMB B-7003 в такому співвідношенні компонентів, мас % комплексні мінеральні добрива - 1-40, адсорбент - 40-90, біомаса бактерій *Bacillus megaterium* IMB B-7003 - 2,5-30, волога - до 100%

Винахід відноситься до біотехнології, а саме до речовин для очищення ґрунту і води від токсичних речовин

Надзвичайно ефективним методом очищення навколишнього середовища в результаті біохімічного очищення є очищення мікрофлорою, отриманою в результаті направленої селекції. Біохімічне очищення може застосовуватись як автономно так і в поєднанні з іншими технологіями очищення як заключний етап

Технології біологічного очищення забруднених ґрунтів та ґрунтових вод можна розділити на технології без застосування адаптованої мікрофлори та з застосуванням специфічних мікроорганізмів. Біотехнології очищення ґрунту без внесення адаптованої мікрофлори передбачають створення умов, близьких до оптимальних для розвитку власної ґрунтової мікрофлори, а саме періодичне розпушення ґрунту, його зволоження, внесення біогенних мінеральних компонентів, органічних добрив, примусову аерацію, тобто спрямовані на прискорення процесів самоочищення ґрунту. Якщо ці заходи не в змозі забезпечити необхідних строків чи якості очищення, то вони доповнюються біогенним стимулюванням шляхом внесення в ґрунт чистих культур або ценозів мікроорганізмів, адаптованих до забруднювача

Біогенна стимуляція очищення ґрунту з застосуванням чистих культур мікроорганізмів чи їх ценозів, здатних окислювати аліфатичні, ароматичні та інші вуглеводні, призводить, як правило, до прискорення процесу очищення

Відомий склад для біохімічної ліквідації нафтових забруднень з поверхні водойм на основі ліпофільних добрив (інкапсульована суміш сполук азоту і фосфору), адсорбенту (гідрофобізований спучений перліт) і бактерій *Pseudomonas putida* 36) дозволяє проводити очищення ґрунту і води від широкого спектру нафтопродуктів (А С СРСР 1710515, опубл 7 02 92р, бюл №5)

При внесенні в ґрунт дріжджів роду *Candida*, адаптованих до вуглеводнів, в кількості 1 - 2кг/га в суміші з відходами виноробства (400 - 600кг/га) забезпечує підвищення швидкості деструкції вуглеводнів в 2 - 3 рази, завдяки чому вміст вуглеводнів знижується на 60 - 80% і відновлюється рослинність через 1 - 2 роки після початку робіт по очищенню ґрунту (А с, СРСР 1158258 1985) При внесенні 1000000кл дріжджів роду *Candida* на 1г ґрунту що містив 190мг вуглеводнів, через 19 місяців визначено концентрацію 30мг/г ґрунту, що вдвічі перевершує швидкість самоочищення в контрольному досліді. Винахід передбачає очищення обмежених площ, особливо при забрудненні ґрунтових вод що пов'язано з необхідністю створення системи комунікацій для відкачки і закачування води, а також необхідністю організації цілодобового виробництва

Проте всі вищезгадані пропозиції вимагають створення в зоні забруднення аеробних умов, необхідних для життєдіяльності мікроорганізмів, що застосовуються, а це, відповідно, значно підвищує собівартість проведення процесу

Найближчим по технологічній суті і досягнутим

(13) C2

(11) 23205

(19) UA

результатам до запропонованого є склад для біохімічної ліквідації нафтових забруднень з поверхні водойм на основі ліпофільних добрив (інкапсульована суміш сполук азоту і фосфору), адсорбенту (гідрофобізований спучений перліт) і бактерій *Pseudomonas putida* 36. Недоліками прототипу є неможливість його застосування в анаеробних умовах при підземному забрудненні ґрунту внаслідок використання як біологічного компоненту бактерій *Pseudomonas putida*, які є строгими аеробами та низька швидкість окислення нафтопродуктів при щільній нафтовій плівці на поверхні водойм.

В основу винаходу була поставлена задача удосконалення складу сумішей для очищення ґрунту і води від нафти і нафтопродуктів, при застосуванні якого підвищення ефективності рекультиваци ґрунтів та очищення ґрунтових вод забезпечується за рахунок внесення специфічної мікрофлори та біогенних елементів і дозволяє очищати забруднений ґрунт та ґрунтові води при великій концентрації забруднюючих сполук.

Вирішення цієї задачі досягається тим, що в склад суміші для очищення ґрунту і води від токсичних речовин який передбачає застосування адсорбенту у вигляді порошку, мікроорганізмів і біогенних елементів, згідно з винаходом застосовується штам *Bacillus megaterium* IMB B-7003 при наступному співвідношенні компонентів, мас %:

біогенні добрива - суміш сполук азоту, фосфору та калію - 1 - 40, адсорбент - 40 - 90, біомаса бактерій *Bacillus megaterium* 1KD - 2,5 - 30, вологість - до 100%, але не більше 10%.

Обробку водойм ведуть сумішшю, яка містить 2,5 - 5 мас % біомаси бактерій, 5 - 25 мас % комплексних мінеральних добрив типу амофоски або нітроамофоски і 70 - 90 мас % адсорбенту - гідрофобізованого спученого перліту. Запропонована суміш дозволяє створювати оптимальні умови для біодеградації як легких фракцій нафти, так і конденсованих вуглеводнів типу асфальтенів. За рахунок поглинання нафти адсорбентом на поверхні водойми зникає суцільна нафтова плівка, завдяки чому збільшується аерація верхніх шарів води, а також в глибинних шарах водойми починають активно розвиватись фотосинтезуючі мікроорганізми аборигенної мікрофлори, які збагачують їх киснем біохімічним шляхом.

При обробці зони забруднення ґрунту застосовують суміш, співвідношення компонентів якої наведено в табл. 1. Як адсорбент може застосовуватись гідрофобізований спучений перліт, вермикуліт, гідрофобізований терморозширений графіт, торф чи тирса.

Таблиця 1

Компонент, %мас	Тип забруднення	
	Поверхнєве	Підземне
Гранульовані комплексні добрива	1 - 25	30 - 40
Адсорбент	65 - 70	40 - 50
Біомаса	5 - 10	10 - 30

Зміни в складі суміші викликані тим, що в поверхневих (до глибини 0,5 м) шарах ґрунту присутні в достатній кількості азот, фосфор та калій, а також широкий спектр мікроорганізмів аборигенної мікрофлори, метаболізм яких досить лабільний і дозволяє їм адаптуватись до вуглеводневого забруднення. На глибині, більшій від 1 м, через аеробно-анаеробні умови кількість мікроорганізмів та їх видовий склад значно бідніші, що часто викликано недостатньою кількістю біогенних елементів.

Внесення біологічного агента дозволяє вже на початковій стадії досягти більш високої швидкості очищення за рахунок збільшення кількості вуглеводеньокислюючих мікроорганізмів - факультативних анаеробів. Очищення водойми проводять наступним чином.

Суміш, що містить біогенні елементи, адсорбент (гідрофобізований спучений перліт або гідрофобізований терморозширений графіт) та біомасу бактерій наносять на поверхню води, вкриту плівковою нафтою.

Приклад 1. Готують суміш, що містить в мас %:

комплексне мінеральне добриво - 25, адсорбент - 72,5, біомасу - 2,5. Для цього 10,125 г адсорбенту змішують з 0,35 г біомаси та 3,51 г добрив. Отриманою сумішшю обробляють водну поверхню, вкриту плівковою нафтою масою 40 г. Таким же чином готують ще три зразки. Через 7, 14, 21 і 28 діб визначають залишковий вміст вуглеводнів.

Приклад 2. Готують суміш, що містить в мас %:

комплексне мінеральне добриво - 25, адсорбент - 70, біомасу - 5. Для цього 9,775 г адсорбенту змішують з 0,70 г біомаси та 3,51 г добрив. Отриманою сумішшю обробляють водну поверхню, вкриту плівковою нафтою масою 35 г. В воду вносять також 5 г асфальту. Таким же чином готують ще три зразки. Через 7, 14, 21 і 28 діб визначають залишковий вміст вуглеводнів.

З метою порівняльної оцінки ефективності запропонованої суміші відносно відомої проведена серія дослідів (3, 4), методики яких аналогічні наведеним в прикладах 1 і 2, але в них замість бактерій виду *Bacillus megaterium* IMB B-7003 застосовувались бактерії *Pseudomonas putida* 36.

Результати дослідів 1 - 4 наведеш в таблиці 2.

Таблиця 2

Термін дослідів, діб	Значення показників по прикладах			
	1		2	
	Вміст нафти, г	Ступінь очищення, %	Вміст нафти, г	Ступінь очищення, %
Запропонована суміш				
0	40	0	40	0
7	18	55	22	45
14	9,5	76,2	11,5	71,2
21	7,3	81,8	9,2	77

Продовження таблиці 2

28	5,3	86,8	6,2	84,5
Відома суміш				
	3		4	
0	40	0	40	0
7	20,5	48,7	25,5	36
14	11	72,5	16	60
21	9,5	76,2	14,4	64
28	6,7	83,2	11,2	72

Для обробки ґрунту попередньо готують суміш при співвідношенні компонентів, вказаних в таблиці 1

Приклад 5 Готують суміш, що містить комплексних мінеральних добрив - 25мас %, адсорбенту - 65%, біомаси - 10% Для цього 3,51г добрив змі-

шують з 10,35г адсорбенту та 0,14г біомаси Суміш суспендують вил води і вносять на поверхню зразка ґрунту масою 3 кг, що містить 150г (210мл) рівних об'ємних часток гасу, бензину А-76 та нафти Таким же чином готують ще три зразки ґрунту

В першому зразку залишкову кількість вуглеводнів визначають через 1 місяць після обробки, в 2 і 3 - через 2 і 12 місяців відповідно, четвертий зразок додатково обробляли такою ж сумішшю через 2 місяці вдруге, і аналізували через 12 місяців

Приклад 6 Готують суміш, що містить комплексних мінеральних добрив - 1мас %, адсорбенту - 92мас %, біомаси - 5мас % Умови обробки та аналізу повністю ідентичні прикладу 5

З метою порівняльної оцінки ефективності запропонованої суміші відносно відомої в суміш вводили штам *Pseudomonas putida* 36 замість *Bacillus megaterium* IMB B-7003 (досліді 5К і 6К)

Результати дослідів 5 і 6 наведеш в таблиці 3

Таблиця 3

Термін дослідів, місяців	Значення показників по прикладах			
	5		5К	
	Вміст вуглеводів, г/кг	Ступінь очищення, %	Вміст вуглеводів, г/кг	Ступінь очищення, %
0	50	0	50	0
1	4,43	91,1	24,63	50,7
2	3,60	92,8	12,65	74,7
12	0,092	99,8	0,60	86,8
12"	1,76	96,5	24,6	50,8
Термін дослідів, місяців	6		6К	
	Вміст вуглеводів, г/кг	Ступінь очищення, %	Вміст вуглеводів, г/кг	Ступінь очищення, %
	0	50	0	50
	1	24,14	51,7	39,45
	2	14,76	70,5	28,77
	12	0,123	99,7	9,05
	12"	0,90	98,2	27,5

Приклад 7 Готують суміш, що містить комплексних мінеральних добрив - 30мас %, адсорбенту - 40%, біомаси - 30% Для цього 4,20г добрив змішують з 5,60г адсорбенту та 4,20г біомаси

Зразок ґрунту готують наступним чином роблять шурф глибиною 20м Починаючи з глибини 3 м відбирають зразки ґрунту масою 500г з горизонтів 3 - 3 10, 4 - 4,10 і т д до глибини 20м, В зворотньому порядку зразки закладають в колонку, виготовлену з неіржавіючої сталі діаметром 8см і висотою 1,5м В колонку через нижній патрубок подають аргон (близько 2л) для створення анаеробних умов Після цього через зонд діаметром 4мм на глибину 80см від поверхні ґрунту вводять 325г (460мл) рівних об'ємних часток гасу, бензину А-76 та нафти Таким же чином готують ще дев'ять зразків ґрунту

В 1 - 5 зразках ґрунт обробляють підготованою сумішшю В першому зразку залишковий вміст вуглеводнів визначають через 3 доби після обробки, в другому - через 1 місяць, в третьому - через 2 місяці, в 4 і 5 - через 12 місяців П'ятий зразок оброблюється сумішшю двічі - після забруднення і через 2 місяці

Приклад 8 Готують суміш, що містить комплексних мінеральних добрив - 40мас %, адсорбенту - 50%, біомаси - 10% Для цього 5,60г добрив змішують з 7,00г адсорбенту та 1,40г біомаси

Всі інші дії ідентичні до прикладу 7

З метою оцінки ефективності запропонованої суміші порівняно до прототипу готуються приклади ТКі 8КЗ в склад яких замість бактерій *Bacillus megaterium* IMB B-7003 введені бактерії *Pseudomonas putida* 36

Результати дослідів 7 і 8 наведені в таблиці 4

Таблиця 4

Термін дослі- ду, місяців	Значення показників по прикладам			
	7		7К	
	Вміст вугле- водів, г/кг	Ступінь очи- щення, %	Вміст вуглево- дів, г/кг	Ступінь очи- щення, %
0	49,0	2	49,6	0,8
1	14,2	71,6	45,67	8,3
2	4,87	90,3	39,69	20,6
12	0,019	99,9	25,98	48,2
12"	0,11	99,8	26,60	46,8
	8		8К	
	Вміст вугле- водів, г/кг	Ступінь очи- щення, %	Вміст вуглево- дів, г/кг	Ступінь очи- щення, %
	Вміст вугле- водів, г/кг	Ступінь очи- щення, %	Вміст вуглево- дів, г/кг	Ступінь очи- щення, %
0	49,2	1,8	49,6	0,8
1	17,3	63,4	41,7	16,6
2	7,8	84,4	37,6	24,8
12	0,011	99,9	20,1	59,8
12"	0,02	99,8	20,2	59,6

Таким чином, запропонована суміш забезпечує ефективну біодеградацію вуглеводнів нафти у вигляді плівки та в конденсованому стані у водоймах, а також при забрудненні ґрунту і ґрунтових вод нафтою і нафтопродуктами як при поверхневому, так і при підземному забрудненні.

Кількість внесених в суміш біогенних добрив обумовлюється типом ґрунту, а саме вмістом спо-

лук азоту, фосфору та калію. Відповідно до ступеню та типу забруднення проводиться розрахунок масової частки біомаси бактерій - при вмісті бактерій *Bacillus megaterium* IMB B-7003 нижчим від 2,5мас % в суміші тривалість процесу очищення значно збільшується, перевищення вмісту 30мас % - не прискорює швидкість деструкції та економічно недоцільно. Кількість адсорбенту в суміші регламентується типом забруднювача.