

## ТЕОРЕТИКО-ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ БИОДЕСТРУКТОРОВ ДЛЯ ЛИКВИДАЦИИ НЕФТЯНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВЫ И АКВАТОРИИ МАРИУПОЛЬСКОГО ТОРГОВОГО ПОРТА

**О. М. Бугаенко**

Национальный аэрокосмический университет им. Н.Е. Жуковского «ХАИ»  
ул. Чкалова 17, г. Харьков, 61070, Украина, E-mail: o.bugaenko2010@yandex.ua

Рассмотрены различные методы очистки нефтяных загрязнений грунта и акватории при аварийных разливах. Рассмотрены вопросы применения биодеструкторов для ликвидации нефтяных загрязнений. Описан биологический метод очистки почвы и водной поверхности, основанный на применении углеродоокисляющих бактерий (биодеструкторов). Проанализированы особенности протекания ферментативной реакции, что позволяет прогнозировать скорость очистки почв от загрязнений в зависимости от их концентрации и других параметров. Представлены рекомендации по технологическому процессу очистки при различных уровнях загрязнения, а также применению некоторых видов биодеструкторов для очистки почвы и водной поверхности с использованием биологического метода. Выполнен сравнительный анализ применения различных типов биодеструкторов, включая отечественного производителя, даны рекомендации. Сделаны выводы преимущества применения различных методов очистки.

**Ключевые слова:** биодеструктор, субстрат, концентрация, биоремедиация.

## ТЕОРЕТИКО-ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНИЙ АНАЛІЗ ВИКОРИСТАННЯ БІОДЕСТРУКТОРІВ ДЛЯ ЛІКВІДАЦІЇ НАФТОВОГО ЗАБРУДНЕННЯ ҐРУНТУ ТА АКВАТОРІЇ МАРИУПОЛЬСЬКОГО ТОРГОВОГО ПОРТУ

**О. М. Бугаєнко**

Національний аерокосмічний університет ім. М. С. Жуковського «ХАІ»  
вул.Чкалова 17, м. Харків, 61070, Україна, E-mail: o.bugaenko2010@yandex.ua

Розглянуто різні методи очищення нафтових забруднень ґрунту та акваторії при аварійних розливах. Розглянуто питання застосування біодеструкторів для ліквідації нафтових забруднень. Описано біологічний метод очищення ґрунту та водної поверхні, заснований на застосуванні вуглецеокислюючих бактерій (біодеструкторів). Проаналізовано особливості протікання ферментативної реакції, що дозволяє прогнозувати швидкість очищення ґрунту від забруднень в залежності від їх концентрації та інших параметрів. Представлено рекомендації що до технологічного процесу очищення при різних рівнях забруднення, а також застосуванню деяких видів біодеструкторів для очищення ґрунту та водної поверхні з використанням біологічного методу. Виконано порівняльний аналіз застосування різних типів біодеструкторів, включаючи вітчизняного виробника, надані рекомендації. Зроблено висновки переваги застосування різних методів очищення.

**Ключові слова:** біодеструктор, субстрат, концентрація, біоремедиация.

**АКТУАЛЬНОСТЬ РАБОТЫ.** Локализация и ликвидация аварийных разливов нефти и нефтепродуктов предусматривает выполнение комплекса задач. Независимо от характера аварийного разлива нефтепродуктов, первые меры по его ликвидации должны быть направлены на локализацию пятен во избежание их дальнейшего распространения и загрязнения новых площадей.

Основным средством локализации нефтяных пятен на водной поверхности является применение боновых заграждений, ограничивающих распространение нефтяного пятна и последующий механический сбор нефтепродукта с применением, например, пороговых скimmers, обеспечивающих сбор нефтяного слоя значительной толщины.

Дальнейшая очистка водной поверхности от нефтепродуктов основана на применении диспергентов и сорбентов (физико-химический метод). В качестве диспергентов обеспечивающих завершающие этапы по активной коагуляции нефтепродуктов могут быть использованы различные материалы или вещества – сорбенты, которые в дальнейшем облегчают сбор нефтяного загрязнения с водной поверхности.

Заключительный этап очистки - это процесс биоремедиации, т.е. очистки нефтезагрязненной поверхности почвы или водной поверхности с использованием специальных углеродоокисляющих микроорганизмов или биохимических препаратов (биологический метод). При биоремедиации происходит стимуляция локального почвенного и водного биоценоза - сообщества бактерий разных видов и родов, находящиеся в одном объеме и связанные друг с другом в одну пищевую цепь. При этом для интенсификации процесса очистки необходимо проводить воздушное барботирование и увлажнение на почве загрязненного слоя.

Необходимо отметить, что каждая чрезвычайная ситуация разлива нефтепродуктов отличается определенной спецификой, которая затрудняет выбор оптимального решения по ликвидации аварийного разлива.

Из множества существующих способов очистки почв и водоемов от нефти и нефтепродуктов одним из наиболее эффективных является использование биодеструкторов. Специфические микроорганизмы и ферменты способны производить разрушение углеводородных соединений до экологически без-

**Розробка екологічно безпечних технологій, процесів і устаткування**

вредных веществ. Их действие основано на усвоении живыми микроорганизмами углеводов нефти в качестве источника энергии жизнедеятельности. При этом микроорганизмы усваивают и перерабатывают до 99% массы нефтепродукта в экологически безвредные нетоксичные продукты, не препятствующие плодородию почвы. По мере восстановления почвы не обеспеченная питанием масса углеводородокисляющих микроорганизмов отмирает и становится пищей активизирующейся аборигенной микрофлоры.

Для повышения активности микроорганизмов необходимо проводить дополнительную подкормку на различных этапах очистки, и особенно при высококонцентрированном содержании нефтепродуктов в почве (>50%). В качестве подкормки углеводородокисляющих бактерий рекомендуется использовать органические источники азота и фосфора или минеральные удобрения.

Как видно с описанного выше на эффективность процесса очистки влияет множество факторов, поэтому экспериментальные исследования отличаются сложностью и трудоемкостью.

ЦЕЛЮЮ РАБОТЫ является анализ разработок различных авторов, выполним экспериментальные исследования и на основании их построим зависимости скорости окисления в зависимости от концентрации субстрата. Так же проведем сравнительный анализ различных видов биодеструкторов, включая и отечественного производителя.

МАТЕРИАЛ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ. В [1] разработана модель, позволяющая прогнозировать скорость очистки почв от загрязнений в зависимости от их концентрации и других параметров.

Процессы утилизации нефтепродуктов с помощью биодеструкторов протекают благодаря ферментативному катализу [2]. В [3] проанализированы особенности протекания ферментативной реакции. Установлено, что скорость такой реакции  $V$ , определяемая количеством получающихся в единицу времени продуктов реакции, достигнет максимального значения  $V_m$ , когда все имеющееся количество фермента окажется связанным в виде фермент-субстратного комплекса. В соответствии с [4]:

$$V = \frac{V_m [S]}{K_m + [S]}, \quad (1)$$

где  $K_m$  – субстратная константа,  $[S]$  – концентрация субстрата. Физический смысл константы  $K_m$  состоит в том, что она соответствует концентрации субстрата, при которой скорость его поглощения достигает половины максимального значения.

При небольших начальных концентрациях молекулы субстрата полностью размещаются на активных центрах молекул фермента и скорость реакции прямо пропорциональна величине  $[S]$ . При дальнейшем увеличении  $[S]$  наступает момент, когда все активные центры фермента заняты и последующий рост концентрации субстрата уже не вызывает изменения концентрации фермент-субстратного комплекса, т.е. скорости реакции. При этих условиях

скорость ферментативной реакции достигает максимального значения.

При биологической очистке почв от загрязнений торможение окисления органических веществ может осуществляться самим субстратом (субстратное ингибирование). Оно чаще всего, наблюдается при высоких концентрациях загрязнения в почве. Причиной торможения ферментативных реакций в этом случае является взаимодействие промежуточных соединений еще с одной молекулой субстрата (или несколькими). В результате такого взаимодействия образуется неактивное соединение, т.е. комплекс, не дающий конечных продуктов реакции. Кинетическое уравнение для субстратного ингибирования имеет вид [2]:

$$V = \frac{V_m \cdot [S]}{K_m + [S] + [S]^2 / \lambda \cdot K_m}, \quad (2),$$

где  $\lambda$  - коэффициент ингибирования. Значения этого коэффициента определяют механизм очистки почв. Так, при  $\lambda=1$  происходит неконкурентное торможение скорости очистки, при  $\lambda>1$  осуществляется конкурентное торможение поглощения загрязнений и при достаточно больших значениях коэффициента  $\lambda$  (в пределе  $\lambda \rightarrow \infty$ ) торможение не происходит. Расчеты показывают, что влиянием торможения можно пренебречь при величине  $\lambda$  более 100.

Параметры  $K_m$ ,  $V_m$ ,  $\lambda$  являются параметрами модели. Ниже представлена методика их определения.

В ходе анализа удобно рассматривать величину, обратную  $V$ . При этом выражение (2) приобретает вид:

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{V_m} + \frac{K_m}{V_m} \frac{1}{[S]} + \frac{1}{\lambda K_m V_m} [S]. \quad (3)$$

Проанализируем функцию  $1/V = f(1/[S])$ . При достаточно больших значениях аргумента она (рис. 1) приближается к асимптоте, которая пересекает ось ординат в точке  $1/V_m$ , а ось абсцисс - в точке  $1/K_m$ , что дает возможность определить значения параметров  $V_m$  и  $K_m$ .

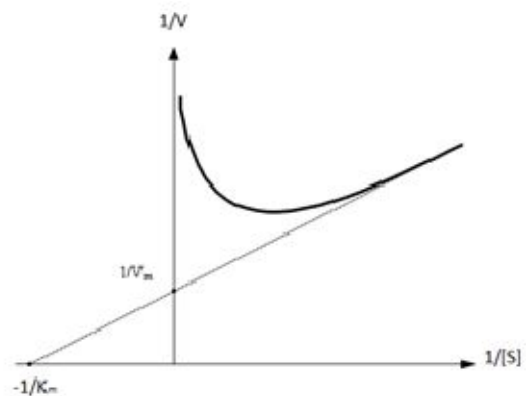


Рисунок 1 – Теоретическая зависимость обратной скорости окисления от обратной концентрации субстрата

Рассмотрим функцию  $1/V = f([S])$ . Ее асимптота (при  $[S] \rightarrow \infty$ ) пересекает ось абсцисс в точке  $[S] = -\lambda K_m$  и при  $[S]=0$  принимает значение  $1/V_m$ . Зная зна-

**Розробка екологічно безпечних технологій, процесів і устаткування**

чение  $K_m$ , с помощью графика, представленного на рис. 2, определяем параметр  $\lambda$ . Следует отметить, что асимптоты в обоих случаях (рис. 1 и 2) пересекают ось ординат при одном и том же значении. Это, как показано ниже, является важным обстоятельством для проведения конкретных экспериментальных исследований.

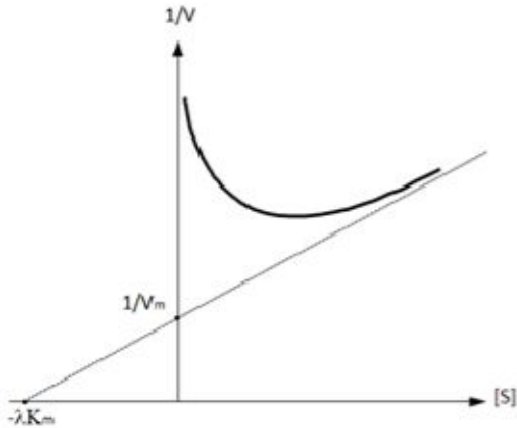


Рисунок 2 – Теоретическая зависимость обратной скорости окисления от концентрации субстрата

Приведенная модель применена нами при исследовании процессов очистки загрязненных почв в г. Мариуполе. Для экспериментов использованы образцы почв, взятые на территории Мариупольского торгового порта, загрязненные нефтепродуктами. Эксперимент состоял из нескольких серий, в каждой из которых на постоянном уровне поддерживали pH, начальную концентрацию загрязнений, дозу биодеструктора, влажность почв и изменяли продолжительность очистки. Исследования проведены при различных начальных концентрациях загрязнителей.

Величину удельной скорости окисления загрязнений определяли по формуле:

$$V = (S_{нач} - S_{кон})/X \cdot t, \quad (4)$$

где  $S_{нач}$ ,  $S_{кон}$  – начальная и конечная концентрация загрязнений в почве соответственно, мг/кг,  $X$  – доза биодеструктора, г/кг,  $t$  – продолжительность цикла очистки, час.

На рис. 3 и 4, в частности, представлены результаты экспериментов при начальной концентрации загрязнителя 10г/кг. Следует отметить, что экспериментальные (рис. 3, 4) и теоретические (рис. 1, 2) зависимости качественно подобны.

Ход кривой на рис. 3 позволяет достаточно уверенно провести асимптоту и указанным выше способом определить значения параметров модели очистки:  $V_m=1,78$  мг/г·час и  $K_m=4850$ мг/кг.

Построение асимптоты на зависимости  $1/V = f[S]$  несколько затруднено из-за незначительного количества экспериментальных точек при больших значениях  $[S]$ . Эта трудность устраняется учетом отмеченного выше обстоятельства, состоящего в том, что асимптота должна пересекать ось ординат в точке  $1/V_m$ . По пересечению асимптоты с осью абсцисс находим значение  $\lambda$  равное 1,38.

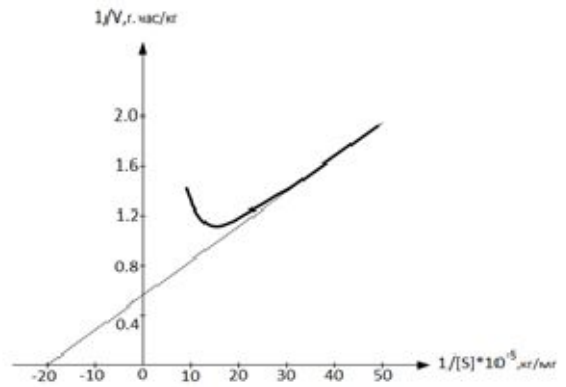


Рисунок 3 – Экспериментальная зависимость обратной скорости окисления от обратной концентрации субстрата

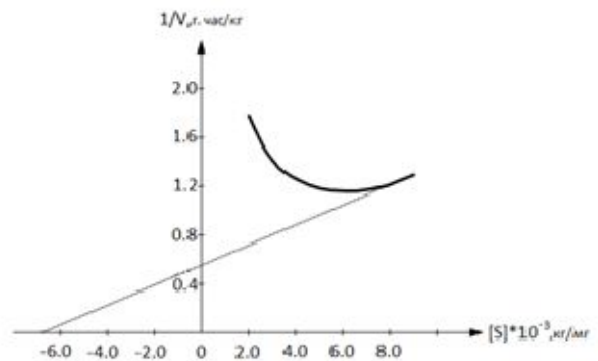


Рисунок 4 – Экспериментальная зависимость обратной скорости окисления от концентрации субстрата

Сопоставим полученные результаты с данными для процесса очистки стоков нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ), загрязненных нефтепродуктами. Так, согласно [5] биологическая очистка сточных вод НПЗ характеризуется значениями максимальной удельной скорости окисления органических соединений в пределах 33...59 мг/г·час, в то время как процесс очистки почв по нашим данным протекает при существенно меньших значениях  $V_m$ . Это связано, по всей видимости, со значительным лимитированием процессов регенерации почв различными факторами, главным образом, скоростью диффузионных процессов. Значение субстратной константы  $K_m$  при очистке почв заметно превышает соответствующую величину для процессов биоочистки стоков НПЗ, изменяющуюся в пределах 3...24 мг/кг [5]. Это обстоятельство указывает на наличие в почве значительного количества трудноокисляемых органических соединений. Достаточно низкие значения  $\lambda$  свидетельствуют о сильном торможении скорости очистки высокими концентрациями нефтепродуктов. Практические исследования по использованию биодеструкторов нефти проведены для техногенного объекта г. Мариуполя, где формируется высокий уровень экологической опасности - Мариупольского торгового порта. Применительно к конкретным условиям проанализированы свойства отечественных («Эконадин» и «Консорциум микроорганиз-

**Розробка екологічно безпечних технологій, процесів і устаткування**

мов») и зарубежных (российские: центрин, Uni-Rem, олевириин, нафтокс, валентис, препарат Института биохимии и физиологии растений; США: Fyre Zyme) биодеструкторов. На основании результатов собственных экспериментальных исследований, а также данных [6, 7] установлено, что по таким свойствам, как температурный диапазон активности, гидрофобность, расход на единицу обрабатываемой площади и т.п., достаточно эффективными являются отечественные препараты. Наиболее высокой степенью деструкции обладает «Эконадин» (рис. 5). Эксперименты проведены при температурах 18...22<sup>0</sup>С для различных доз вносимого биодеструктора (20...150 г/м<sup>2</sup>). Установлено, что оптимальной является доза (для «Эконадина») 80...100 г/м<sup>2</sup>, при этом эффективность очистки 70...90% достигается в течение 36...40 суток.

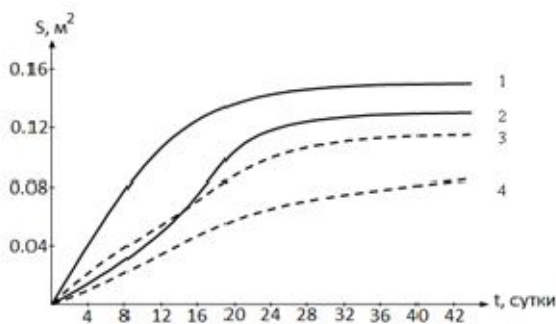


Рисунок 5 – Зависимости площади (S) деструкции нефтешламов от времени (t) при применении различных биодеструкторов:  
 \_\_\_\_\_ - «Эконадин», - - - - - «Консорциум микроорганизмов».

Вносимая доза биодеструкторов (г/м<sup>2</sup>): 50 (кривые 1 и 3); 100 (кривые 2 и 4)

Достаточно интересным обстоятельством с точки зрения проведения экспериментов в Мариупольском торговом порту являются результаты исследований [8] по биоочистке почв от сырой нефти в конкретных условиях региона. Авторы работы определяли концентрации нефтепродуктов, их фракционный состав, а также содержание солей азота, фосфора и рН среды.

В процессе утилизации загрязнений, как отмечалось выше, образуются продукты метаболизма бактериальной массы, что приводит к торможению очистки почв. Замедление скорости потребления загрязнений также наблюдается на начальном этапе процесса вследствие высокой концентрации углеводородосодержащих соединений. В силу изложенного в [8] применены два способа осуществления процесса очистки почв.

Первый способ заключался в проведении однократной обработки почв препаратом с расходом, зависящим от начального содержания в них нефти. Эффективность очистки не превышала 85,3% при ее продолжительности 30 суток. В процессе эксперимента в некоторых сериях наблюдалось торможение скорости очистки. Установлено, что при снижении начальной концентрации загрязняющих веществ в

почве с 90 г/кг до 50 г/кг происходит заметное увеличение скорости утилизации загрязнений.

Во втором способе обработку почв осуществляли ступенчато с дополнительным внесением препарата через определенное время. Установлено, что оптимальным является интервал 12 суток. При каждом последующем внесении биодеструктора дозу его уменьшали в зависимости от начальной концентрации нефтепродуктов. При этом производили взрыхление почв (для улучшения газообмена в процессе биологической деструкции загрязнений) и регулирование содержания в них углерода, азота и фосфора. В этом случае общая эффективность очистки составила 99,5%, что позволило довести содержания остаточных загрязнений в почве до значений ниже предельно-допустимых концентраций. Общая продолжительность очистки составила 60...65 суток.

**ВЫВОДЫ.** Проведя теоретические исследования и эксперименты можно констатировать, что второй из рассмотренных способов более целесообразно использовать в исследуемом регионе в качестве мероприятия оперативного реагирования на проявления экологической опасности, возникающие при аварийных разливах нефти и продуктов ее переработки, что происходит достаточно часто, учитывая специфику (профилизацию) региона.

Представленные материалы позволяют довольно точно разработать технологический процесс очистки грунта от нефтепродуктов с применением биодеструкторов, что повысит эффективность действия микроорганизмов, сократит время очистки загрязненных участков за счет увлажнения почвы, минеральной подкормки микроорганизмов и увеличения скорости окисления.

Таким образом, в результате реализации указанного управленческого решения может быть практически полностью ликвидирована экологическая опасность от нефтяного загрязнения почв, сведена до минимума вероятность проникновения загрязнителей в водоносные горизонты.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Шмандий В.М. Управление экологической безопасностью на региональном уровне (теоретические и практические аспекты): дис... д-ра техн. наук, спец. 21.06.01.– УкрНИИЕП, Харьков, 2004. – 381 с.
2. Чанг Р. Физическая химия с приложениями к биологическим системам / Р. Чанг. – М.: Мир, 1980. – 492 с.
3. Шмандий В.М. Экспериментальные определения кинетических констант процесса очистки почв загрязненных нефтепродуктами / В.М. Шмандий // Весник: сб. науч. тр. Харьковского государственного политехнического университета. – Вып. 77. – Х., 2000. – С.10-13.
4. Лаврик В.І. Методи математичного моделювання в екології / В.І. Лаврик. – К.: Фітосоціоцентр, 1998.– 132 с.
5. СНиП 2.04.03-85. Канализация. Наружные сети и сооружения.– М.: Госстрой, 1986.– 72 с.
6. Poyedinok N. Biodestruction of water-oil, run-off

**Розробка екологічно безпечних технологій, процесів і устаткування**

hydrocarbons by mixed culture microorganisms / N. Poyedinok, M. Belan, G. Crischenko // *Biotechnology letters*. – 1995. – Vol. 17, № 11. – P. 1273-1278.

7. Плешакова Е.В. Создание и использование биокатализаторов для деструкции минеральных масел / Е.В. Плешакова, О.В. Турковская // *Биотехнология*. – 1994. – № 3. – С. 46-49.

8. Шмандий В.М. К вопросу ликвидации последствий загрязнения почв нефтепродуктами / В.М. Шмандий, А.И. Святенко // *Проблемы создания новых машин и технологий: сб. науч. тр. Кременчугского государственного политехнического института*. – Вып. 1, Разд. 4: Экология и техногенная безопасность. – Кременчуг, 1998. – С. 291-293.

**EXPERIMENTAL-THEORETICAL ANALYSIS OF THE USE OF BIODESTRUCTORS FOR LIQUIDATION OF OIL CONTAMINATION OF SOIL AND WATERS OF THE MARIUPOL TRADING PORT**

**O. Bugaienko**

Nachional aerospace University N.E. Zhukovsky «KhAI»

vul. Chkalova, 17, Kharkov, 61070, Ukraine. E-mail: o.bugaenko2010@yandex.ua

Discusses various methods of treatment of oil pollution of soil and waters when they spill. Reviewed of biodestructors for oil slicks elimination has been considered. Biological cleaning method based on use of carbon oxidizing bacteria (bio-destructors) has been described. Peculiarities of fermentation reaction process, that allows predicting the speed of cleaning soils depending on pollution concentration and other criteria, are analyzed. Recommendations on technological process of cleaning under various conditions of pollution, as well as application of some kinds of biodestructors for soil and water surface cleaning using biological method are represented. Comparative analysis of different kinds of bio-destructors application, including those produced in Ukraine, has been made, with recommendations given. Conclusions are made about advantages of application of different cleaning methods.

**Key words:** bio-destructor, substratum, concentration, bioremediation.

**REFERENCES**

1. Shmandiy, V.M. (2004), “Ecological safety management on regional level (theoretical and practical approaches)”, Diss. for Doc. Sc. (Engineering.), 21.06.01; Ukraine institute ecological problem, Kharkov, Ukraine, - 381p.

2. Chang, R. (1980), “The physical chemistry in application to biological systems”, M.,: Mir, pp 492.

3. Shmandiy, V.M. (2000), “Experimental determination of kinetic constants of cleaning process of soils polluted with petroleum products”, *Vestnik: Zbirnyk naukovykh prac Kharkovskogo gosudarstvenogo politehnicheskogo universyteta*, – vol. 77, pp. 10-13.

4. Lavryk, V.I. (1998), “Methods of mathematical modeling in ecology”, K.: Fitosotsiotcentr, - 132p.

5. SRR 2.04.03-85. (1986), “Sewerage. Outer

networks and structures”, M.,: Gossstroy, - 72p.

6. Poyedinok, N., Belan M., and Crishchenko G. (1995), “Biodegradation of water-oil, run-off hydrocarbons by mixed culture microorganisms”, *Biotechnologiya*, vol. 17, no 11, pp. 1273-1278.

7. Pleshakova, E.V., and Turkovskaya E. V. (1994), “Creation and use of bio-catalysts for mineral oil dissolution”, *Biotechnologiya*, no. 3, pp. 46 - 49.

8. Shmandiy, V.M., and Svyatenko A. I. (1998), “On liquidation of aftermath of soil contamination with petroleum products”, *Problems of creating new machines and technologies. Zbirnyk naukovykh prac of Kremenchuk Mykhailo Ostrohradskiy Gosudarstvenij University*, vol.1, part 4: Ecology and technological safety, pp. 291-293.