



Научная статья
УДК 504.53.062.4

Методология термодесорбционной очистки локальных загрязнений почв от нефтепродуктов на объектах минерально-сырьевого комплекса

М.А.Пашкевич, М.В.Быкова✉

Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия

Как цитировать эту статью: Пашкевич М.А., Быкова М.В. Методология термодесорбционной очистки локальных загрязнений почв от нефтепродуктов на объектах минерально-сырьевого комплекса // Записки Горного института. 2022. Т. 253. С. 49-60. DOI: 10.31897/PMI.2022.6

Аннотация. Представлен анализ основных экологических последствий утечек и локальных разливов нефтепродуктов на предприятиях минерально-сырьевого комплекса. Установлено, что проблема загрязнения почв нефтепродуктами на объектах минерально-сырьевого комплекса и предприятий прочей отраслевой принадлежности обуславливается значительными объемами потребления основных видов нефтепродуктов. На основе результатов ранее проведенных авторских полевых исследований проведена серия экспериментов, заключающаяся в моделировании искусственного загрязнения почв такими нефтепродуктами, как бензин, дизельное топливо, высокорафинированное, моторное и трансмиссионное масла с последующей их очисткой путем термической обработки при температурах 150, 200 и 250 °C. Ограничение максимальной температуры нагрева значением 250 °C обусловлено необходимостью частичного сохранения структуры и качества почвы после термической обработки для сохранения ее продуктивности. При повышении температуры обработки до 450 °C происходит полное выжигание всех гуматов и, как следствие, потеря продуктивности. Подтверждением служат результаты экспериментов по определению содержания гумуса в незагрязненной почве и почве, обработанной при различных температурах. Установлено, что при максимальной температуре обработки 250 °C сохраняется около 50 % от исходного содержания гумуса. По результатам проведенных экспериментальных исследований установлены зависимости требуемой температуры обработки от концентрации нефтепродукта для снижения концентрации нефтепродуктов до допустимого уровня. Представлена методология термодесорбционной очистки почв при различной степени загрязнения на предприятиях минерально-сырьевого комплекса.

Ключевые слова: загрязнение почв нефтепродуктами; уровень загрязнения; инженерно-экологическая съемка; предприятия минерально-сырьевого комплекса; термодесорбционная очистка; методология очистки почв от нефтепродуктов

Благодарность. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-35-90030.

Принята: 24.01.2022

Онлайн: 14.02.2022

Опубликована: 29.04.2022

Введение. Согласно официальной информации, представленной Министерством энергетики Российской Федерации, за последние десять лет объем внутренней торговли нефтепродуктами (НП) на крупнейших биржах России увеличился в полтора раза и составил более 20 млн т в 2020 г. [1]. Увеличение производства нефтепродуктов связано с тем, что жидкое топливо, получаемое из углеводородного сырья, является удобным и простым в эксплуатации, характеризуется большим количеством энергии на единицу объема [2]. Основными потребляемыми видами нефтепродуктов являются бензин, дизельное топливо и различные горюче-смазочные материалы [3-5].

Технологические процессы на производственных объектах минерально-сырьевого комплекса с использованием нефтепродуктов могут приводить к возникновению локальных аварийных разливов и утечек, представляющих собой точечное (неравномерное) загрязнение площадью до 5 м². Риск поступления нефтепродуктов на поверхность почв возникает 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 являются потенциальными источниками поступления нефтепродуктов в почвы в результате проведения сливо-наливных работ [6-8].

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 разных технологиям [9-11]. Точечное поступление нефтепродуктов в окружающую среду зачастую остается без внимания из-за трудности визуальной идентификации и отсутствия контроля их содержания в рамках производственного мониторинга как нецелевого потенциального загрязнителя почв горнодобывающей и горноперерабатывающей промышленности.

Следует отметить, что на предприятиях прочей отраслевой принадлежности, эксплуатирующих нефтепродукты в городской среде (строительство, жилищно-коммунальное хозяйство, автозаправочные станции, транспорт и пр.), также существует риск возникновения локальных разливов и утечек [12-14].

Таким образом, неучтенность инцидентов локальных разливов и утечек, а также отсутствие контроля загрязнения почв нефтепродуктами могут привести к устойчивому загрязнению и формированию литохимических ореолов и потоков загрязнения в случае многолетнего точечного поступления поллютанта. 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.

Тяжесть последствий для почв при локальном 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, возрастает гидрофобность почв, что влечет за собой нарушение поступления воды к корням растений. Впоследствии данные факторы приводят к потере почвами свойств питательного субстрата, что проявляется в виде угнетения растительности вплоть до ее полной гибели из-за подавления фотосинтетической активности и продуктивности [15-17].

Согласно результатам микробиологических исследований различных российских и зарубежных авторов, наличие нефтепродуктов в почвах нарушает почвенный микробиоценоз за счет снижения количества колоний микроорганизмов, не способных окислять углеводородные компоненты [18-20]. При помощи биологических тестов доказано, что также происходит снижение выживаемости различных беспозвоночных организмов [21-23].

Вклад в характер загрязнения и накопления углеводородных компонентов могут вносить климатические условия и тип почв. При возникновении разливов на территориях, где количество осадков превышает их испарение, велика вероятность появления литохимических ореолов и потоков загрязнения за счет способности нефтепродуктов формировать устойчивую водонефтяную эмульсию. На территориях, где испарение влаги из почв превышает количество выпадающих осадков, происходит частичное удаление легких фракций с влагой. Более тяжелые углеводородные фракции могут также накапливаться и мигрировать [24,25].

Исходя из представленной информации, можно говорить о необходимости своевременного обнаружения локальных разливов и утечек на территориях различных производственных объектов с целью предотвращения последствий, возникающих при многолетнем антропогенном воздействии. Для оценки уровня загрязнения почв нефтепродуктами в Российской Федерации рекомендуются следующие пороговые уровни концентрации нефтепродуктов: допустимый уровень загрязнений – менее 1000 мг/кг; низкий – от 1000 до 2000 мг/кг; средний – от 2001 до 3000 мг/кг; высокий – от 3001 до 5000 мг/кг; очень высокий – более 5000 мг/кг [26-28].

Таким образом, проведение оперативных мероприятий, направленных на снижение концентрации нефтепродуктов в почвах на локальных участках разливов и утечек до допустимого уровня,



т.е. менее 1000 мг/кг, позволит предотвратить накопление и неконтролируемые процессы миграции загрязнителей.

На основе проведенного ранее авторами обзора современных методов очистки почв от нефтепродуктов в качестве перспективной технологии был выбран процесс термической десорбции, который имеет большое количество преимуществ, таких как пригодность к различным типам загрязняющих веществ, короткий период обработки, высокая эффективность, техническая простота метода, возможность подбора оптимального температурного режима в зависимости от конечной цели очистки [25, 29]. Целью исследований является разработка методологии термодесорбционной очистки локальных загрязнений почв от нефтепродуктов на объектах минерально-сырьевого комплекса. Задачи исследований заключаются в мониторинге почв в зоне влияния производственных объектов как источников поступления нефтепродуктов и изучении в лабораторных условиях термического воздействия на нефтеагрязненные почвы.

Методология. Проведенные авторские исследования позволили установить уровень загрязнения почв нефтепродуктами на территории двух производственных объектов, имеющих риск возникновения локальных аварийных разливов и технологических утечек, а также исследовать возможность применения низкотемпературной термодесорбции с целью снижения концентрации поллютанта до допустимого уровня с последующим возвратом почв в экосистему [25].

При проведении инженерно-экологической съемки территории производственных объектов были выделены следующие признаки потенциального загрязнения нефтепродуктами пробных площадок для последующего отбора проб:

- исследуемая территория частично или полностью лишена растительности (визуальная оценка);
- почвы имеют характерный запах нефтепродуктов различной интенсивности (органолептическая оценка);
- близость производственных объектов с повышенной вероятностью возникновения утечек и разливов (субъективная вероятностная оценка).

Содержание нефтепродуктов определялось при помощи стандартных методик флуориметрическим и спектрофотометрическим методом (ПНД Ф 16.1:2.21-98, РД 52.18.575-96). Применение нескольких методов для определения уровня загрязнения почв позволило исключить недостоверность полученных результатов [30].

Выбор используемых методов обусловлен простотой эксплуатации оборудования, низким пределом обнаружения (в случае применения флуориметрического метода) и схожестью спектров большинства нефтепродуктов в ближней инфракрасной области при использовании спектрофотометрического метода, что позволяет получить значение валового содержания нефтепродуктов независимо от вида нефтепродукта, поступившего в почву [31-33].

Первый исследуемый объект представлял собой резервуарный парк для хранения нефтепродуктов. Риск возникновения локальных разливов и утечек обуславливается наличием сливо-наливной эстакады. Учитывая, что территория самого парка забетонирована и заасфальтирована, были заложены пробные площадки по периметру. Всего было заложено девять пробных площадок с общим числом проб почв 21 (по трем горизонтам A0, A1 и A2 с глубиной отбора 0-5, 5-15 и 15-20 см соответственно). Схема мест отбора проб и содержание нефтепродуктов представлены на рис.1. Также была



Рис.1. Схема мест отбора проб почв на территории первого исследуемого объекта с указанием средних значений валового содержания по трем горизонтам отбора проб и уровней загрязнения почв нефтепродуктами



Рис.2. Сопоставление визуальной оценки на территории первого исследуемого объекта и результатов лабораторных исследований по установлению уровня загрязнения почв нефтепродуктами (согласно среднему значению валового содержания по трем горизонтам отбора проб)



Рис.3. Схема мест отбора проб почв на территории второго исследуемого объекта (с указанием значений валового содержания и уровней загрязнения почв нефтепродуктами)

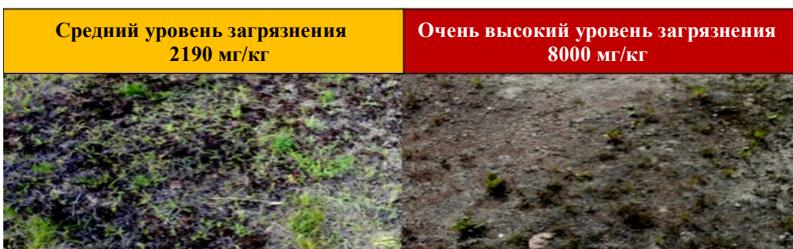


Рис.4. Сопоставление визуальной оценки на территории второго исследуемого объекта и результатов лабораторных исследований по установлению уровня загрязнения почв нефтепродуктами

На территории второго производственного объекта была выявлена зависимость степени угнетения растительности от уровня загрязнения почв нефтепродуктами (рис.4).

Моделирование температурных условий производилось при помощи термогравиметрического анализатора LECO TGA701. Эксперимент проводился на загрязненных почвах, отобранных с территории первого исследуемого объекта, имеющих более высокие значения валового содержания нефтепродуктов и загрязненных (предположительно) бензином и дизельным топливом, и применен далее на почвах, отобранных с территории второго исследуемого объекта, загрязненных (предположительно) бензином, дизельным топливом и маслами (в незначительном количестве).

Целью данного этапа исследований являлось установление оптимального температурного режима для почв, отобранных с территорий реальных производственных объектов, при котором происходит снижение концентрации нефтепродуктов до допустимого уровня. Дополнительно были проведены исследования по определению общего содержания органического углерода методом

отобрана одна фоновая пробы почв вне зоны воздействия производственного объекта (не загрязненная нефтепродуктами). Почвы территории исследуемого производственного объекта являются подзолистыми [25].

Результаты визуальной оценки и лабораторные исследования по определению уровня загрязнения почв позволили установить, что на участках отбора проб наблюдается угнетение растительности различной степени в зависимости от валового содержания поллютанта (рис.2).

Второй исследуемый объект представлял собой автопарк карьерной техники, расположенный на территории крупного горнодобывающего предприятия РФ. Риск возникновения локальных разливов и утечек может обуславливаться производственными процессами по техническому обслуживанию техники и использованию прочего оборудования. Всего было заложено пять пробных площадок, отбор проб производился на глубину всего поверхностного слоя (0-20 см) с получением пяти объединенных проб. Схема мест отбора проб и содержание нефтепродуктов представлены на рис.3. Также была отобрана одна фоновая пробы почв вне зоны воздействия производственного объекта (не загрязненная нефтепродуктами). Почвы территории исследуемого производственного объекта являются серыми лесными [25].



низкотемпературного термокаталитического окисления проб почв при помощи анализатора TOC-V CSH для последующего расчета общего количества гумуса по косвенному методу (в связи с отсутствием прямых методов определения) для фоновых проб почв, обработанных при установленном оптимальном температурном режиме (для определения остаточного содержания гумуса) и не обработанных (для определения исходного содержания гумуса).

Для разработки методологии термодесорбционной очистки локальных загрязнений почв от нефтепродуктов на объектах минерально-сырьевого комплекса установлена максимальная концентрация нефтепродуктов, которая может быть снижена до допустимого уровня при использовании установленного ранее температурного режима (обработка при 250 °C).

Исследования проводились в пять этапов:

- Имитация загрязнений почв в диапазоне концентраций от 2000 до 200000 мг/кг с использованием различных нефтепродуктов.
- Термодесорбционная очистка загрязненных почв с конечной температурой обработки 150, 200 и 250 °C.
- Анализ термогравиметрических кривых с целью получения процента потери по массе загрязненных почв при термической обработке.
- Определение остаточного содержания нефтепродуктов в обработанных почвах спектрометрическими методами анализа.
- 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 °C.

Для имитации загрязнений использовалась чистая почва Ленинградской обл. (подзолистая) с фоновым содержанием нефтепродуктов менее 25 мг/кг (согласно результатам лабораторных исследований с учетом чувствительности используемого метода) и следующие виды нефтепродуктов: бензин АИ-95 (Б), дизельное топливо Евро-5 (ДТ), минеральное масло высокорaffинированное (глубокой очистки) R-2 (МВ), синтетическое моторное масло 5W-40 (ММ), полусинтетическое трансмиссионное масло GL-4 75W-90 (ТМ).

Навеска проб чистой почвы (2 г с точностью 0,001) проводилась в специальные алюминиевые тигли (рис.5, слева), помещаемые в дальнейшем в керамические тигли термогравиметрического анализатора LECO TGA701. Количество внесение исследуемых нефтепродуктов проводилось гравиметрическим методом при помощи микролитрового шприца с получением загрязненных почв в диапазоне от 2000 до 200000 мг/кг (рис.5, справа).

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

Остаточное содержание нефтепродуктов в обработанных почвах определялось только спектрометрическим методом при помощи ИК-Фурье спектрометра IRAffinity-1 фирмы Shimadzu. Исключение из методов определения содержания нефтепродуктов флуориметрического метода обуславливается тем, 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 [34-36].

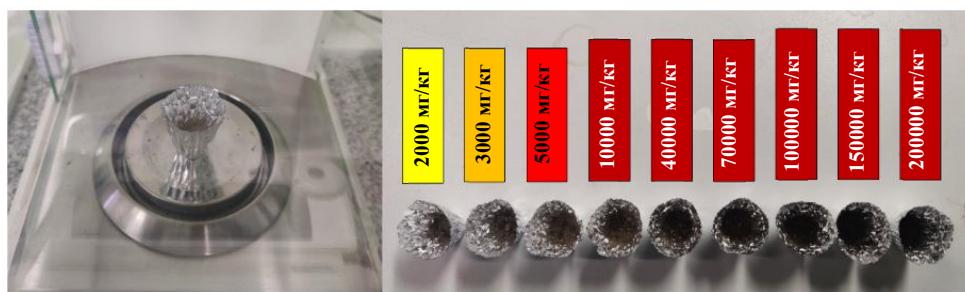


Рис.5. Имитация загрязнений в диапазоне концентраций от 2000 до 200000 мг/кг
(на примере загрязнения дизельным топливом)

С целью получения процента потери гумуса в почвах при различных температурах обработки 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 термогравиметрическим кривым (ТГК) незагрязненной почвы были рассчитаны: процент влажности почвы по потере массы при нагреве от 25 до 105 °C; предположительное остаточное содержание гумуса по разнице общей потери массы чистых почв при нагреве до 150, 200 и 250 °C и процента влажности.

При термической обработке почв, загрязненных исследуемыми нефтепродуктами в диапазоне концентраций от 2000 до 200000 мг/кг с максимальной температурой нагрева 150, 200 и 250 °C, были получены следующие результаты:

- 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;
- величина степени очистки;
- характеристика общего процента потери массы образца чистой почвы по ТГК с указанием остаточного содержания гумуса;
- максимальное содержание нефтепродукта в почве, которое может быть снижено до допустимого уровня.

Все результаты ранее проведенных и настоящих исследований получены при помощи оборудования Центра коллективного пользования Санкт-Петербургского горного университета.

Результаты. После серии экспериментов по термическому воздействию на нефтезагрязненные почвы, отобранных с территории первого производственного объекта, было установлено, что при конечной температуре обработки 250 °C происходит снижение концентрации нефтепродуктов до допустимого уровня во всех образцах загрязненных почв. Результаты представлены на рис.6 и в табл.1 (остаточная концентрация нефтепродуктов представлена с учетом чувствительности используемых методов).

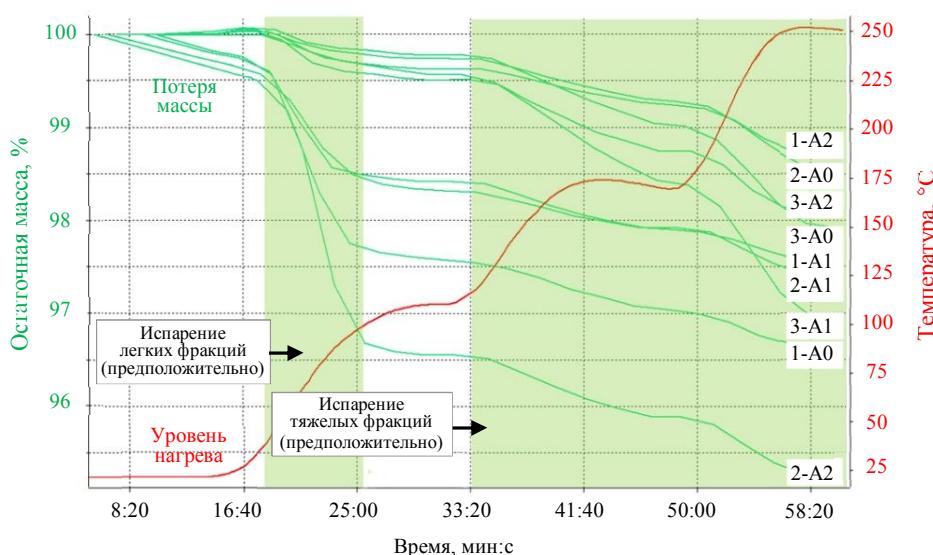


Рис.6. Термогравиметрическая кривая оптимального температурного режима для очистки исследуемых почв от нефтепродуктов

Установленный температурный режим также был применен для очистки почв, отобранных с территории второго производственного объекта. Результаты остаточного содержания поллютанта представлены в табл.2.

Исходное содержание гумуса почв в районе расположения первого производственного объекта составило 1,59 %, остаточное (после термической обработки при 250 °C) – 0,78 %. Исходное содержание гумуса



почв в районе расположения второго производственного объекта составило 3,92 %, остаточное – 2,02 %. Потери гумуса от исходного содержания составляют 50,94 и 48,97 % соответственно.

Таблица 1

Концентрация НП в пробах почв, отобранных с территории резервуарного парка, до и после термической обработки

Пробная площадка	Горизонт отбора проб	Концентрация до обработки, мг/кг	Среднее значение концентрации в слое почв (0-20 см), мг/кг	Концентрация после обработки, мг/кг
1	A0	7000	5400	Менее 25
	A1	5650		Менее 25
	A2	3540		Менее 25
2	A0	6650	7260	360
	A1	7200		410
	A2	7950		130
3	A0	16300	16750	20
	A1	24850		Менее 25
	A2	9100		Менее 25

Таблица 2

Концентрация НП в пробах почв, отобранных с территории автопарка карьерной техники, до и после термической обработки

Пробная площадка	Концентрация до обработки, мг/кг	Концентрация после обработки, мг/кг
1	2190	415
2	8000	670
3	2060	345

Экспериментальные исследования на почвах, отобранных с территорий реальных производственных объектов, показали, что конечная температура обработки не превышала 250 °C, что значительно ниже температуры выжигания всех гуматов (450 °C), а остаточное содержание гумуса составляет около 50 % от исходного, что позволяет производить возврат почв в экосистему как в качестве технического грунта, так и для проведения дальнейших мероприятий по восстановлению плодородия почв. При этом может наблюдаться экономический эффект за счет отсутствия необходимости захоронения загрязненных почв и использования привозного грунта.

В табл.3 представлен пример массива данных, полученный при термической обработке искусственно загрязненных бензином почв, в диапазоне концентраций от 2000 до 200000 мг/кг с максимальной температурой нагрева 150 °C. На рис.7 представлен пример интерпретированной ТГК для почв, загрязненных бензином в диапазоне концентраций от 2000 до 200000 мг/кг и обработанных при температуре 150 °C.

Следует отметить, что спецификация используемого оборудования (термогравиметрического анализатора LECO TGA701) позволяет выдерживать образцы почв при заданной конечной температуре до относительной постоянной массы, что обеспечивает практически полный выход фракций нефтепродуктов, которые могут быть десорбированы. На основе полученных результатов было установлено, что при проведении десорбции нефтепродуктов время обработки зависит от вида нефтепродукта, содержащегося в почве. Таким образом, при загрязнении бензином и дизельным топливом среднее время обработки, с учетом времени на нагрев до заданной температуры, во всем исследуемом диапазоне температур с получением очищенной почвы составило около 6 ч. При аналогичных термических условиях время обработки почв, загрязненных высокоррафинированным, моторным и трансмиссионным маслами, составило 8-10 ч.

Таблица 3

Результаты экспериментальных и лабораторных исследований для почв, загрязненных бензином и обработанных при температуре 150 °C

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 %)
Потеря 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 потере массы – ТГК)	~0	~0	100	200	1000	1700	2500	4100	5600
Остаточная концентрация НП, мг/кг (по результатам анализа)	41,4	77,8	118,3	242,6	1024,3	1760,0	2481,3	4245,4	5454,6
Степень очистки, %	98,0	97,3	98,0	98,0	97,5	97,5	97,5	97,3	97,2
Потеря чистой почвы, %					Общая потеря (по ТГК) 2,61 % (в том числе влага 2,05 %) Выжигание гумуса (по ТГК) 0,56 % Выжигание гумуса (по результатам анализа) 0,64 %				
Максимальная концентрация для очистки, мг/кг					39100				

Результаты лабораторных анализов по определению общего содержания органического углерода показали, что средний процент содержания гумуса в почвах, использованных для моделирования процесса загрязнения различными нефтепродуктами, составляет:

- 8,89 % – незагрязненная почва с фоновым содержанием НП ≤ 25 мг/кг,
- 8,25 % – почва, обработанная при 150 °C и содержанием НП ≤ 25 мг/кг,
- 7,12 % – почва, обработанная при 200 °C и содержанием НП ≤ 25 мг/кг,
- 4,48 % – почва, обработанная при 250 °C и содержанием НП ≤ 25 мг/кг.

Результаты экспериментальных исследований по термодесорбционной очистке почв, искусственно загрязненных бензином, показали, что при обработке с максимальной температурой нагрева 150 °C наблюдается эффективность 97,6 % (среднее значение), позволяющая производить очистку почв до допустимого уровня (1000 мг/кг), с содержанием поллютанта до 39100 мг/кг, что соответствует очень высокому уровню загрязнения. Повышение температуры обработки до 200 °C обеспечивает эффективность очистки более 99 % и позволяет снизить концентрацию до допустимого уровня

во всем исследуемом диапазоне (от 2000 до 200000 мг/кг). При этом максимальная концентрация в почвах, которая может быть снижена до допустимого уровня при данном температурном режиме, не может быть ограничена, что связано с практически полной десорбцией бензина при 200 °C.

В случае загрязнения почв дизельным топливом обработка при 150 °C позволяет производить очистку с содержанием поллютанта до 3100 мг/кг, что соответствует высокому уровню загрязнения. Повышение температуры обработки до 200 °C

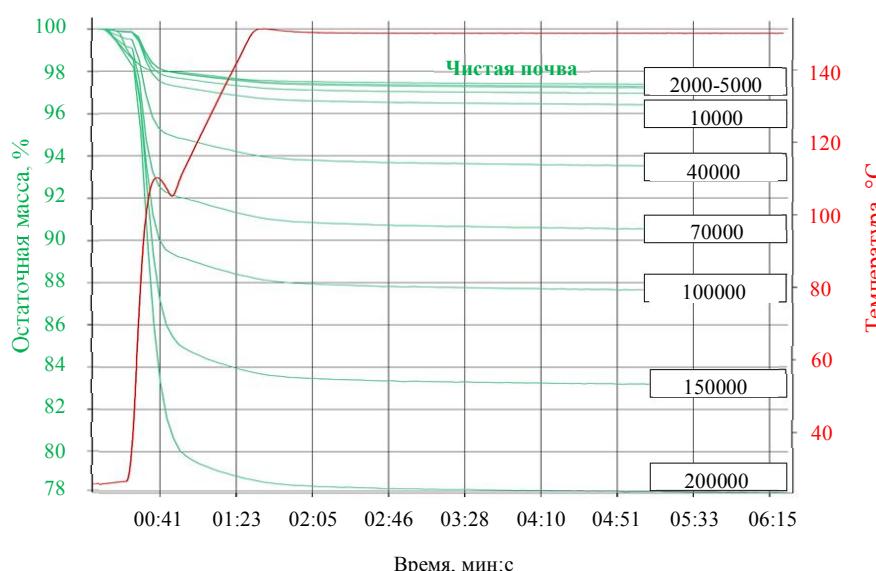


Рис. 7. ТГК для почв, загрязненных бензином в диапазоне концентраций от 2000 до 200000 мг/кг и обработанных при температуре 150 °C



обеспечивает очистку почв с содержанием дизельного топлива 6200 мг/кг (очень высокий уровень загрязнения). При 250 °С максимальная концентрация, которая может быть снижена до допустимого уровня, составляет 11500 мг/кг. Повышение конечной температуры обработки с 150 до 200 и 250 °С приводит к повышению степени очистки с 67,8 до 79,6 и 89,9 % соответственно.

Исследуемые масла (высокорафинированное, моторное и трансмиссионное) представляют собой наиболее трудные для очистки почв загрязнители, что обуславливается наличием более тяжелых углеводородных фракций. Результаты экспериментальных исследований показали, что обработка при 150 °С является низкоэффективной (степень очистки составляет ~ 7%). Повышение температуры обработки до 200 °С позволяет очистить почвы, загрязненные маслами до 2000 мг/кг (степень очистки ~ 50,5 %) что соответствует граничному значению низкого и среднего уровней загрязнения. Максимальная концентрация масел, которая может быть снижена до допустимого уровня, в исследуемом диапазоне низкотемпературной десорбции составляет 3800 мг/кг (степени очистки 68,0 %), что характеризуется как высокий уровень загрязнения почв нефтепродуктами.

Обсуждение результатов. 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 и данный метод – эффективным [37, 38]. Исследуемые авторами почвы относятся к типу подзолистых и серых лесных, распространение которых наблюдается приблизительно на 50% территории Российской Федерации [25]. Несмотря на представленную информацию, при практическом применении технологии на территории конкретного производственного объекта возможно проведение предварительных исследований термодесорбции по нескольким первым пробам почв.

Экспериментальные исследования по установлению оптимального температурного режима путем термического воздействия на почвы, отобранные с территорий реальных производственных объектов, подтверждают предположение о возможности использования низкотемпературной термодесорбции для очистки почв от нефтепродуктов при возникновении локальных разливов и утечек. Спецификация изучаемых производственных объектов и используемых на их территории нефтепродуктов показывает, что почвы первого объекта предположительно загрязнены бензином и дизельным топливом, а второго – бензином, дизельным топливом и маслами. Это объясняет более высокие значения остаточного содержания нефтепродуктов в почвах автопарка карьерной техники за счет низкой степени десорбции масел по сравнению с бензином и дизельным топливом при 250 °С. Установлено, что термическая обработка при 250 °С фоновых проб почв обоих объектов, имеющих разное исходное содержание гумуса и относящихся к разным типам почв, позволяет сохранить около 50 % гумуса от его исходного содержания.

Предположение о возможности использования низкотемпературной термодесорбции для очистки почв от нефтепродуктов с сохранением части гумуса было подтверждено экспериментальными исследованиями, не проводившимся 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 кипения и разным содержанием легких и тяжелых фракций. В почвах с температурой обработки 250 °С также наблюдается сохранение ~ 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.

По результатам анализа производственных процессов с риском возникновения локальных разливов и утечек разработаны мероприятия по санированию территорий при помощи низкотемпературной десорбции от нефтепродуктов по двум основным сценариям с гарантированным результатом снижения содержания загрязнителя до допустимого значения:

- 1) в случае, когда определен вид нефтепродукта, являющийся единственным углеводородным загрязнителем на территории с выявленным превышением допустимого уровня (1000 мг/кг);



2) в случае, когда выявлено несколько потенциальных видов нефтепродуктов (смесь нефтепродуктов) или идентификация вида нефтепродукта невозможна с выявленным превышением допустимого уровня (1000 мг/кг).

При санировании территорий по первому сценарию рекомендовано:

- Термодесорбционная очистка при 150 °C в случае загрязнения почв бензином до 39100 мг/кг (время обработки ~ 6 ч), дизельным топливом до 3100 мг/кг (время обработки ~ 6 ч).
- Термодесорбционная очистка при 200°C в случае загрязнения почв бензином выше 39100 мг/кг (время обработки ~ 6 ч), дизельным топливом в диапазоне концентраций от 3100 до 6200 мг/кг (время обработки ~ 6 ч), маслами (высокорафинированное, моторное и трансмиссионное) до 2000 мг/кг (время обработки 8-10 ч).
- Термодесорбционная очистка при 250 °C в случае загрязнения почв дизельным топливом в диапазоне концентраций от 6200 до 11500 мг/кг (время обработки ~ 6 ч), маслами (высокорафинированное, моторное и трансмиссионное) в диапазоне концентраций от 2000 до 3800 мг/кг (время обработки 8-10 ч).

При санировании территорий по второму сценарию рекомендовано:

- В случае выявления нескольких потенциальных видов нефтепродуктов (смесь НП) осуществлять очистку, ориентируясь на установленные зависимости требуемой температуры обработки от концентрации нефтепродукта, имеющего более низкие показатели степени очистки (из-за невозможности точного определения массовых долей каждого из нефтепродуктов, поступивших в почву).
- В случае невозможности идентификации вида и(или) видов нефтепродуктов по тем или иным причинам осуществлять очистку почв при температуре 250 °C с валовым содержанием нефтепродуктов ≤ 3800 мг/кг для обеспечения гарантированного результата.

Заключение. На основе результатов проведенных экспериментальных исследований по термической обработке загрязненных почв, отобранных с территорий реальных производственных объектов, серий экспериментов по очистке искусственно загрязненных почв различными нефтепродуктами в диапазоне концентраций от 2000 до 200000 мг/кг при максимальных температурах обработки 150, 200 и 250 °C, а также определения процента потерь гумуса при термической обработке, разработаны методология низкотемпературной термодесорбции на предприятиях минерально-сырьевого комплекса и варианты, при которых данная очистка экономически и экологически целесообразна.

Разработанная методология может быть использована на предприятиях минерально-сырьевого комплекса и другой отраслевой принадлежности (строительство, жилищно-коммунальное хозяйство, автозаправочные станции, транспорт и пр.) с целью поддержания допустимого уровня 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. Техническое обеспечение при практическом применении низкотемпературной термодесорбции может заключаться в использовании существующих установок, таких как барабанная печь косвенного нагрева с возможностью модернизации или конструирование мобильных установок на усмотрение природопользователя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Министерство энергетики Российской Федерации. Коллегия Минэнерго России 2021: Отчет о функционировании и развитии ТЭК России в 2020 году – 2021. URL: <https://minenergo.gov.ru/node/20322> (дата обращения 20.08.2021).
2. Zhukovskiy Y.L., Batueva D.E., Buldysko A.D. et al. Fossil energy in the framework of sustainable development: Analysis of prospects and development of forecast scenarios // Energies. 2021. Vol. 14. Iss. 17. № 5268. DOI: 10.3390/en14175268
3. Кондрашева Н.К., Еремеева А.М., Нелькенбаум К.С. Разработка отечественной технологии получения высококачественного экологически чистого дизельного топлива // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2018. Т. 61. № 9-10. С. 76-82. DOI: 10.6060/ivkkt.20186109-10.5651



4. Мотин А. Прогнозирование производства и потребления нефтепродуктов до 2020 г. // Государственная служба. 2008. № 5 (55). С. 192-196.
5. Синяк Ю.В. Прогнозные оценки спроса на моторные топлива для нужд автотранспорта и нефтепродуктов на конечное потребление (на примере Тульской области) // Научные труды: Институт народнохозяйственного прогнозирования РАН. 2017. Т. 15. С. 218-233.
6. Alekseenko V.A., Maximovich N.G., Alekseenko A.V. Geochemical Barriers for Soil Protection in Mining Areas // Assessment, Restoration and Reclamation of Mining Influenced Soils. Academic Press, 2017. P. 255-274. DOI: 10.1016/B978-0-12-809588-1.00009-8
7. Sultanbekov R.R., Nazarova M.N. The influence of total sediment of petroleum products on the corrosiveness of the metal of the tanks during storage // I International Conference «Corrosion in the Oil and Gas Industry», 22-24 May 2019, Saint Petersburg, Russia. E3S Web Conference, 2019. № 01015. DOI: 10.1051/e3sconf/201912101015
8. Sultanbekov R.R., Terekhin R.D., Nazarova M.N. Effect of temperature fields and bottom sediments of oil products on the stress-strain state of the design of a vertical steel tank // VIII International Conference «Deformation and fracture of materials and nanomaterials» 19-22 November 2019, Moscow, Russian Federation. Journal of Physics: Conference Series, 2020. Vol. 1431. № 012055. DOI: 10.1088/1742-6596/1431/1/012055
9. Куликова М.А. Механизм загрязнения почвенно-растительного покрова в зоне воздействия предприятий алюминиевой отрасли // Записки Горного института. 2008. Т. 174. С. 233-235.
10. Маркин Н.С., Корольков А.Т. Геохимическая характеристика почв наиболее загрязненной части Балея (Забайкальский край) // Известия Иркутского государственного университета. Серия: Науки о Земле. 2021. Т. 35. С. 71-83. DOI: 10.26516/2073-3402.2021.35.71
11. Jia Q., Zhessakov A. Study on ecological evaluation of urban land based on GIS and RS technology // Arabian Journal of Geosciences. 2021. Vol. 14. Iss. 4. № 261. DOI: 10.1007/s12517-021-06586-6
12. Инишаков С.А., Инишаков Н.А. Оценка экологической безопасности деятельности АЗС // Вестник Тамбовского университета. Серия: естественные и технические науки. 2014. Т. 19. № 5. С. 1420-1421.
13. Маковозов А.О. Геэкология индустрально развитого региона и совершенствование методов контроля за состоянием окружающей среды (на примере города Владикавказа) // Записки Горного института. 2003. Т. 155. № 2. С. 41-42.
14. Vvedenskij R.V., Gandler S.G., Titova T.S. Environmental impact of the tunnel construction // Magazine of Civil Engineering. 2018. Vol. 79. Iss. 3. P. 140-149. DOI: 10.18720/MCE.79.15
15. Казакова М.П., Колупаева Е.С. Рекультивация земель, загрязнение нефтью и нефтепродуктами // Вопросы российской юстиции. 2020. № 9. С. 776-781.
16. Gennadiev A.N., Pikovskii Yu.I. The Maps of Soil Tolerance toward Pollution with Oil Products and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Methodological Aspects // Eurasian Soil Science. 2007. Vol. 40. Iss. 1. P. 70-81. DOI: 10.1134/S1064229307010115
17. Kuzhaeva A., Berlinskii I. Effects of oil pollution on the environment // International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management (SGEM 2018), 2-8 July 2018, St. Petersburg, Russian. SGEM, 2018. Vol. 18. P. 313-320. DOI: 10.5593/sgem2018/5.1/S20.041
18. Мерзлякова А.С., Околелова А.А., Заикина В.Н., Пасикова А.В. Изменение свойств нефтезагрязненных почв // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2017. Т. 7. № 2. С. 173-180. DOI: 10.21285/2227-2925-2017-7-2-173-180
19. Усачева Ю.Н. Функциональная активность и численность микроорганизмов в условиях нефтяного загрязнения почв // Вестник Нижневартовского государственного университета. 2013. № 3. С. 56-59.
20. Leadin S. Khudur, Esmaeil Shahsavari, Grant T. Webster, Dayanthi Nugegoda, Andrew S. Ball. The impact of lead co-contamination on ecotoxicity and the bacterial community during the bioremediation of total petroleum hydrocarbon-contaminated soils // Environmental Pollution. 2019. Vol. 253. P. 939-948. DOI: 10.1016/j.envpol.2019.07.107
21. Синькова Е.А. Экспериментальные исследования эффективности биологической очистки нефтезагрязненных грунтов // Записки Горного института. 2003. Т. 155. № 1. С. 85-89.
22. Berkadu A.A., Quanyuan Chen. Surfactant-Enhanced Soil Washing for Removal of Petroleum Hydrocarbons from Contaminated Soils: A Review // Pedosphere. 2018. Vol. 28. Iss. 2. P. 383-410. DOI: 10.1016/S1002-0160(18)60027-X
23. Kovaleva E.I. Ecological Evaluation of Oil-Contaminated Soils (Sakhalin) Using Enchytracidae // Eurasian Soil Science. 2017. Vol. 50. Iss. 3. P. 350-358. DOI: 10.1134/S1064229317030073
24. Штриплинг Л.О., Холкин Е.Г., Меркулов В.В. Повышение эффективности установки по обезвреживанию нефтезагрязненной почвы в условиях низких температур // Омский научный вестник. 2020. № 4 (172). С. 5-8. DOI: 10.25206/1813-8225-2020-172-5-8
25. Bykova M.V., Alekseenko A.V., Pashkevich M.A., Drebendstedt C. Thermal desorption treatment of petroleum hydrocarbon-contaminated soils of tundra, taiga, and forest steppe landscapes // Environmental Geochemistry and Health. 2021. Vol. 43. Iss. 6. P. 2331-2346. DOI: 10.1007/s10653-020-00802-0
26. Васильченко А.В., Воеводина Т.С. Проблема экологической оценки загрязнения почв нефтепродуктами // Вестник Оренбургского государственного университета. 2015. № 10 (185). С. 147-151.
27. О порядке определения размеров ущерба от загрязнения земель химическими веществами: Письмо Минприроды России (Министерства охраны окружающей среды и природных ресурсов РФ) от 27 декабря 1993 года № 04-25. URL: <https://legalacts.ru/doc/pismo-minprirody-rossii-ot-27121993-n-04-2561-5678/> (дата обращения 20.05.2021).
28. Околелова А.А., Желтобрюхов В.Ф. Особенности определения и нормирования нефтепродуктов в почвах // Естественно-гуманитарные исследования. 2013. № 1 (4). С. 12-18.
29. Bykova M.V., Pashkevich M.A., Matveeva V.A., Sverchkov I.P. Assessment and abatement of the soil oil-contamination level in industrial areas // Topical Issues of Rational Use of Natural Resources: Proceedings of the International forum-contest of young researchers. CRC Press, 2018. P. 347-361.
30. Куницына И.А., Околелова А.А., Каравеева А.С. Особенности различных методов определения органического углерода в почвах // Известия Нижневолжского агрониверситетского комплекса: наука и высшее профессиональное образование. 2012. № 3 (27). С. 1-4.



31. Антонец К.В. Комплексный мониторинг нефтегазовых загрязнений // International agricultural journal. 2021. Т. 64. № 1. С. 49-54.
32. Финогенов В.А., Финогенова Т.А. Анализ методов определения концентраций нефтепродуктов в природных и сточных водах // Вестник РГУПС. 2003. № 1. С. 100-102.
33. Шеков А.А., Корякин А.А., Зырянов В.С. Исследование бензинов методом флуоресцентного анализа // Вестник Восточно-Сибирского института МВД России. 2010. № 1 (52). С. 71-75.
34. Панкратова К.Г., Щелоков В.И., Ступакова Г.А. и др. Определение содержания нефтепродуктов в почве методом БИК-спектроскопии // Плодородие. 2013. № 2. С. 47-49.
35. Шеков А.А., Зырянов В.С., Кузнецов К.Л. Исследование испаренных органических растворителей методом флуоресцентной спектроскопии // Вестник Восточно-Сибирского института МВД России. 2014. № 3 (70). С. 39-46.
36. Федотов Ю.В., Белов М.Л., Кравцов Д.А., Городничев В.А. Экспериментальные исследования динамики спектров лазерно-индуцированной флуоресценции нефтяных загрязнений // Вестник МГТУ им. Н.Э.Баумана. Серия: Естественные науки. 2019. № 1 (82). С. 66-76. DOI: 10.18698/1812-3368-2019-1-66-76
37. Baker R.S., Kuhlman M. A description of the mechanisms of in-situ thermal destruction (ISTD) reactions // Proceedings of the 2nd International Conference on Oxidation and Reduction Technologies for Soil and Groundwater, 17-21 November 2002, Toronto, Canada. Civil and Environmental Engineering, 2002. 10 p.
38. Yeung A.T. Remediation technologies for contaminated sites // Advances in environmental geotechnics. Hangzhou: Zhejiang University Press, 2010. P. 328-369. DOI: 10.1007/978-3-642-04460-1_25

Авторы: М.А.Пашкевич, д-р техн. наук, заведующий кафедрой, <https://orcid.org/0000-0001-7020-8219> (Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия), М.В.Быкова, аспирант, marina-bykova-1993@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9150-4201> (Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.