



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 146472

(13) U

(51) МПК

B09C 1/10 (2006.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО  
"УКРАЇНСЬКИЙ ІНСТИТУТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ"

## (12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: <b>u 2020 05565</b>	(72) Винахідник(и): <b>Аблесва Ірина Юріївна (UA), Пляцук Леонід Дмитрович (UA), Бережна Ірина Олексіївна (UA), Габбасова Сабіна Маратівна (KZ)</b>
(22) Дата подання заявки: <b>27.08.2020</b>	(73) Володілець (володільці): <b>СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ, вул. Римського-Корсакова, буд. 2, м. Суми, 40007 (UA)</b>
(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: <b>25.02.2021</b>	(74) Представник: <b>НАЧАЛЬНИК ЦНТЕІ СУМДУ СЕРГІЙ ГУДКОВ</b>
(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: <b>24.02.2021, Бюл.№ 8</b>	

## (54) СПОСІБ БІОРЕМЕДІАЦІЇ НАФТОЗАБРУДНЕНИХ ОБ'ЄКТІВ

### (57) Реферат:

Спосіб біоремедіації нафтозабруднених об'єктів включає обробку нафтозабруднених ґрунтів буферним стабілізатором, сорбентом або розпушувачем та внесення препарату нафтоокиснювальних бактерій. Додатково після обробки ґрунту буферним стабілізатором вносять дигестат на рівні 20 т/га, а як буферний стабілізатор використовують фосфогіпс з розрахунку до 7 кг/т ґрунту, як сорбент або розпушувач використовують монтморилоніт або соломку та компостовані відходи тваринництва і птахівництва з масовою часткою дози внесення 5-8 % незалежно від вибраної речовини. Препарат нафтоокиснювальних бактерій складається з таких штамів: Pseudoxanthomonas spadix BD-a59, Rhodococcus jostii RHA1, Rhodococcus aetherivorans lcdP1, Pseudomonas putida ND6, Pseudomonas stutzeri 19SMN4, Pseudomonas fluorescens UK4, Acinetobacter lactucae OTEC-02, Bacillus cereus F837/76.7.9 у кількості, що дорівнює титру  $10^7$ - $10^8$  кл/мл. При цьому процес оброблення нафтозабруднених ґрунтів проходить за робочих температур 4-42 °С.

UA 146472 U

UA 146472 U

Корисна модель належить до нафтогазовидобувної промисловості, зокрема до галузі охорони навколишнього природного середовища та підвищення екологічної безпеки і зниження впливу на довкілля від забруднення нафтою та нафтопродуктами, зокрема внаслідок аварійних ситуацій, та призначається для ефективного очищення нафтозабруднених об'єктів способом біоремедіації за рахунок застосування спеціальних біокомпозицій, у тому числі дигестату як біостимулятора, що підвищує швидкість та ефективність деструкції нафтових вуглеводнів.

Відомий спосіб біологічної утилізації нафтошламового амбара під час його рекультивації, що полягає в обробленні масиву відкладень нафтошламових амбарів біологічними та хімічними речовинами, які послідовно вносять у вуглеводневу масу нафтошламового амбара по всьому його об'єму, а саме: щонайменше один концентрований біокаталізатор деструкції вуглеводнів, сорбент або розпушувач, біологічний каталізатор асиміляції вуглеводнів і щонайменше один буферний стабілізатор. При цьому в гомогенізовану масу амбара вносять препарат вуглеводеньокислюючих мікроорганізмів. Для створення модифікованого нафтошламового амбара використовують комбіновані стінки, які складаються з різних типів ґрунтів, у найпростішому варіанті використовують мінімум три типи ґрунтів, які мають різні пропускні властивості, і закінчуючи найменш щільними типами ґрунтів. Особливою ознакою заявленого способу є використання золи, яку поступово додають під час заповнення нафтошламового амбара [Пат. України на КМ №103876, МПК E02D 31/00, B09C 1/10, опубл. 12.01.2016, Бюл. № 1].

Недоліком способу є застосування хімічних речовин та деяких відходів у якості реагентів для проведення біологічної утилізації нафтовмісного складу амбару, що не виключає підвищення токсичності продукту деструкції. Крім того, утилізація це спосіб поводження з відходами, що передбачає їх повторне використання як вторинної сировини для іншого технологічного процесу, така можливість для заявленого способу не зазначена. Більш того, у формулі корисної моделі зазначається, що на певному етапі застосовується зола, однак цей відхід теплоенергетики не завжди відповідає вимогам екологічної безпеки, оскільки зола може містити важкі метали, а її склад і структура широко варіюють залежно від виду палива, технології спалювання тощо. До складу композиції входить біокаталізатор асиміляції вуглеводнів, проте не зрозуміло його призначення, оскільки під час деструкції нафтових вуглеводнів відбуваються процеси дисиміляції. Крім того, заявлена композиція не містить біостимуляторів, які необхідні для біоремедіації. Тому зазначений спосіб не можна вважати екологічно безпечним методом біоремедіації ґрунтів, забруднених нафтою, оскільки не надані результати досліджень щодо кількісних та якісних змін у тілі амбару після його рекультивації за запропонованим способом.

Відомий спосіб біологічної утилізації нафтошламових амбарів, що полягає у ліквідації нафтовмісних речовин шляхом розроблення нового технологічного процесу, і передбачає отримання екологічно безпечного субстрату на основі вуглеводневих мас і пластових вод нафтошламових амбарів. Таким чином, утилізація нафтошламового амбару та рекультивація його території реалізується біологічним способом, що забезпечує одержання відповідного субстрату, придатного для застосування як екологічного екрана бурових свердловин [Пат. Україна на винахід № 79436, МПК B09C 1/10, опубл. 25.06.2007, бюл. № 9].

Недоліком цього способу є досить широкий спектр речовин, які входять до складу нафтодеструктивної композиції, зокрема концентровані біокаталізатори, препарати-деструктори, сорбент або розпушувач, біологічні каталізатори асиміляції вуглеводнів, буферний стабілізатор для створення гомогенної маси, ґрунтові препарати (ґрунтові кондиціонери). Більш того для кожної із цих категорій пропонується на вибір застосовувати від одного до всіх зазначених препаратів, наприклад як сорбенту або розпушувача можна використовувати вермикуліт і/або цеоліти, і/або бентоніти, і/або клиноптилоліт, і/або монтморилоніт, і/або сапоніт, і/або ґрунт, і/або пісок, і/або глину, і/або дефекат (відходи цукрових заводів), і/або вапно, і/або відходи фільтрації виробництва препаратів мікробіологічного синтезу (перліт+біомаса мікрофлори), і/або буре вугілля, і/або деревинну стружку (тирсу), і/або солому, і/або торф, і/або перліт, і/або біодобриво "Екобіом" ("Перетворювач-У"), і/або меліорант "Мілігран", і/або компостовані відходи тваринництва та птахівництва, і/або перегній або їх суміші. Такий підхід тільки ускладнює застосування заявленого способу без обґрунтування ефективності будь-якого вибору. Тому зазначений спосіб важко використовувати у практичній діяльності під час проведення біоремедіації нафтозабруднених ґрунтів у зв'язку з відсутністю даних щодо відповідності вимогам екологічної безпеки кінцевого результату за умови випадково вибраного складу композиції.

Найбільш близьким за технічною суттю та результатом, що досягається, є спосіб утилізації нафтовідходів до екологічно безпечних сполук, який дозволяє перетворити нафтовмісні відходи

в екологічно безпечний продукт і на його основі створити органомінеральне добриво для сільського господарства біологічними методами. У вигляді розпушувача використовують деревні обпилювання і/або торф, і/або солому, і/або перліт, і/або пісок, і/або ґрунт, і/або вермикуліт, і/або цеоліти, і/або бентоніти, і/або сапоніт і/або дефекат, і/або буре вугілля, і/або біодобриво типу "Екобіом", і/або меліорант типу "Міллігран". Як буферні стабілізатори використовують азотні і/або фосфорні мінеральні сполуки. Як препарати вуглеводеньокислюючих мікроорганізмів використовують препарати Деворойл, і/або Динал®, і/або Путидойл, і/або Десна, і/або Олеворин, і/або Еконадин [Пат. України на винахід № 71599, МПК С05F 17/00, 11/08, С02F 3/34, В09В 3/00, В09С 1/10, А01В 79/02, опубл. 15.12.2004, бюл. № 12.].

Указаний спосіб вибраний як найближчий аналог.

Відомий спосіб передбачає використання великої кількості опціональних речовин без обґрунтування ефективності кожної з них окремо та у разі комплексного застосування. Крім того, очевидно, для кожної із зазначених вище речовин буде відрізнятися доза та норма внесення, що не наведено у заявці. Не обґрунтована ефективність застосування наведених біодобрив та препаратів вуглеводеньокислюючих мікроорганізмів. Згідно із формулою винаходу наводиться перелік речовин, які використовуються як розпушувачі, проте відсутня інформація про такі важливі препарати для біоремедіації як біостимулятори. Крім того, не обґрунтований ступінь екологічної безпеки субстрату, одержаного після проведення біоремедіації шляхом застосування пропонованого підходу.

В основу корисної моделі поставлена задача біоремедіації нафтозабруднених ґрунтів за рахунок інтенсифікації деструкції залишків нафтових вуглеводнів шляхом застосування науково обґрунтованої композиції, яка задовольняє екологічним, технічним та економічним вимогам, та містить біостимулятор, препарат нафтоокиснювальних бактерій, розпушувач та біосорбент.

Поставлена задача вирішується тим, що спосіб біоремедіації нафтозабруднених ґрунтів біологічним методом із внесенням науково обґрунтованої композиції препаратів та речовин, згідно з корисною моделлю, як біостимулятор використовують дигестат після анаеробного зброджування органічних відходів, буферний стабілізатор - фосфогіпс, сорбент або розпушувач - монтморилоніт або солома, та компостовані відходи тваринництва і птахівництва, а препарат нафтоокиснювальних бактерій складається з таких штамів: *Pseudoxanthomonas spadix* BD-a59, *Rhodococcus jostii* RHA1, *Rhodococcus aetherivorans* IcdP1, *Pseudomonas putida* ND6, *Pseudomonas stutzeri* 19SMN4, *Pseudomonas fluorescens* UK4, *Acinetobacter lactucaе* ОТЕС-02, *Bacillus cereus* F837/76.7.9, при цьому ґрунт, забруднений нафтою та/або нафтопродуктами, спочатку обробляють буферним стабілізатором фосфогіпсом з розрахунку до 7 кг/т ґрунту, сорбентом і розпушувачем з масовою часткою дози внесення 5-8 % незалежно від вибраної речовини, біостимулятором дигестатом з дозою внесення 20 т/га земельної ділянки, а потім додають препарат нафтоокиснювальних бактерій в кількості, що дорівнює титру  $10^7$ - $10^8$  кл/мл, причому процес може проходити за широкого діапазону робочих температур 4-42 °С.

Крім того, біостимулятор дигестат (зброджена маса), що вивантажується з біореактора, у якому протікає процес анаеробного зброджування органічної маси з одержанням біогазу.

Реалізація розробленого способу дозволяє знизити техногенне навантаження на довкілля у результаті відновлення порушених земель і ґрунтів, забруднених нафтою та нафтопродуктами, та забезпечує інтенсифікацію процесу деградації вуглеводнів біологічним способом, що сприяє одержанню екологічного безпечного субстрату та виключає його токсичність для живих організмів за рахунок деградації та/або іммобілізації небезпечних хімічних речовин. Біостимулятор дигестат (зброджена маса), що вивантажується з біореактора, у якому протікає процес анаеробного зброджування органічної маси з одержанням біогазу, містить достатню кількість поживних речовин, а за рахунок додавання фосфогіпсу і розвитку необхідної асоціації мікроорганізмів відбувається іммобілізація важких металів, та має підтверджену практичну агроекологічну цінність у разі застосування у якості добрива.

Забруднення ґрунту нафтою та нафтопродуктами провокує ряд змін його властивостей, що призводить до зниження родючості та якості в цілому. Деконтамінацію вуглеводнів ефективно та екологічно безпечно проводити біологічним способом, однак залежно від рівня вмісту забруднюючих речовин біодеструкція порівняно відтягнута в часі, що пов'язано з поступовим розвитком специфічної аборигенної мікрофлори, яка володіє нафтоокиснюючими властивостями. Для інтенсифікації процесу біодеградації речовин та ліквідації нафтового забруднення ґрунтів пропонується застосування біоаугментації, тобто додаткове внесення нафтодеградабельних бактерій, та біостимуляції, оскільки забезпеченість ґрунтів біогенними елементами є важливим фактором, що визначає інтенсивність розкладання нафти та

нафтопродуктів, сприяє підвищенню біологічної активності ґрунту за показниками інтенсивності дихання, чисельності мікроорганізмів тощо, у спосіб, реалізація якого наведена нижче.

При надходженні нафти до ґрунту відбувається зменшення вмісту рухомих форм калію, фосфору й азоту, скорочується кількість обмінних катіонів і величина ємності катіонного обміну. Нафта спричиняє зміну фракційного складу гумусу, вираженого в зниженні концентрації гумінових кислот і підвищенні частки негідролізуючого залишку - гуміну і гуміноподібних речовин, лігніну, терпенів, воскосмол і бітумів. Утворення потенціал визначеної системи, яка має високу окисно-відновну ємність, забезпечує окисні умови, сприятливі для життєдіяльності специфічних бактерій і деградації нафти в аеробного середовищі.

Для проведення меліорації нафтозабрудненого ґрунту та надання йому фізико-хімічних властивостей, необхідних для ефективного протікання метаболізму бактеріями, які будуть додатково внесені для прискорення деструкції нафтових вуглеводнів, застосовують сорбент та розпушувач, біостимулятор та буферний стабілізатор. З цією метою спочатку вносять фосфогіпс як буферний стабілізатор та меліорант з розрахунку до 7 кг/т ґрунту, що забезпечує вирівнювання окисно-відновного потенціалу та додатково є джерелом фосфору, кальцію, сірки тощо. Після цього рекомендовано вносити дигестат після анаеробного зброджування органічних відходів, який виконує функцію біостимулятора, оскільки містить необхідну кількість рухомих форм калію, фосфору й азоту. Крім того, дигестат як зброжена маса містить анаеробні бактерії, які сприяють мінералізації органічних речовин та переведенню їх в доступну для рослин мінеральну форму цих органогенних та макроелементів. Експериментально обґрунтовано, що доза внесення дигестату на рівні 20 т/га забезпечує ґрунт оптимальною кількістю карбону, азоту, фосфору та калію, та сприяє їх біоаккумуляції, а відповідно пролонгованій дії щодо процесу біодеструкції нафти. Сполучення анаеробних мікроорганізмів з аеробними мікроорганізмами у консорціуми створить умови для більш ефективного протікання процесів гуміфікації, тому поряд з біостимулятором вносять компостовані відходи тваринництва і птахівництва та солому з рекомендованою дозою внесення 5-8 %, які виконують роль сорбентів та розпушувачів.

Після проведення меліоративних заходів щодо підвищення якості та фізико-хімічних властивостей нафтозабрудненого ґрунту, створюються сприятливі умови (структура ґрунту, вміст поживних речовин, водневий показник, окисно-відновний потенціал) для підтримання життєдіяльності нафтодеструктивних бактерій.

Застосування спеціальних біопрепаратів на основі науково обґрунтованого консорціуму мікроорганізмів *Pseudoxanthomonas spadix* BD-a59, *Rhodococcus jostii* RHA1, *Rhodococcus aetherivorans* IcdP1, *Pseudomonas putida* ND6, *Pseudomonas stutzeri* 19SMN4, *Pseudomonas fluorescens* UK4, *Acinetobacter lactucaе* OTEC-02, *Bacillus cereus* F837/76.7.9 забезпечує активізацію процесів життєдіяльності аборигенної мікрофлори, зокрема підвищення швидкості метаболізму, ефективність на рівні до 80 % доведена експериментально.

Реалізація запропонованого способу біоремедіації нафтозабруднених ґрунтів із застосуванням біостимулятора, буферного стабілізатора, розпушувача та сорбенту, які створюють необхідні умови для внесення розробленого біопрепарату, що відповідає вимогам екологічно безпечної ліквідації нафтового забруднення та дозволяє забезпечити ступінь очищення на рівні не нижче 80 % через 70 діб за умови початкового вмісту нафтопродуктів 4-8 мг/кг.

Суть корисної моделі пояснюється за допомогою діаграм, на яких на фіг. 1 відображена залежність швидкості деградації нафти від часу експозиції  $t$  та початкової концентрації нафти; на фіг. 2 - Діаграма еколого-трофічних груп, що беруть участь у біодеградації парафінів (1), циклоалканів (2), ароматичних вуглеводнів (3).

Спосіб реалізують таким чином:

Нафтозабруднений ґрунт обробляють спочатку фосфогіпсом з розрахунку до 7 кг/т ґрунту, потім дигестат на рівні 20 т/га, компостовані відходи тваринництва і птахівництва та солому з рекомендованою дозою внесення 5-8 %. Після проведення меліоративних заходів до ґрунту вносять консорціум мікроорганізмів *Pseudoxanthomonas spadix* BD-a59, *Rhodococcus jostii* RHA1, *Rhodococcus aetherivorans* IcdP1, *Pseudomonas putida* ND6, *Pseudomonas stutzeri* 19SMN4, *Pseudomonas fluorescens* UK4, *Acinetobacter lactucaе* OTEC-02, *Bacillus cereus* F837/76.7.9, що дорівнює титру  $10^7$ - $10^8$  кл/мл. Процес може проходити за широкого діапазону оптимальних робочих температур 4-42 °С. Запропонований спосіб за допомогою використання запропонованої композиції забезпечує ступінь очищення ґрунту від нафтового забруднення на рівні не нижче 80 %.

Приклад 1

Процес проходить за описаною технологічною схемою. Початковий вміст нафтопродуктів у ґрунті становить 8 мг/кг. Спочатку додають безпосередньо до забрудненого ґрунту попередньо проаналізований на вміст забруднювальних речовин фосфогіпс з розрахунку до 7 кг/т ґрунту, потім дигестат після анаеробного зброджування відходів тваринництва та сільськогосподарських відходів на рівні 20 т/га, компостовані відходи тваринництва і птахівництва та солому з рекомендованою дозою внесення 8 %.

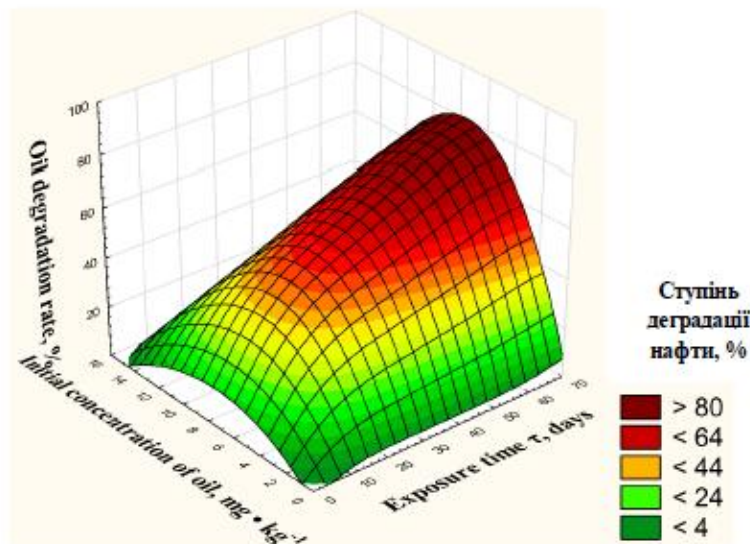
Після проведення меліоративних заходів до ґрунту вносять консорціум мікроорганізмів *Pseudoxanthomonas spadix* BD-a59, *Rhodococcus jostii* RHA1, *Rhodococcus aetherivorans* IcdP1, *Pseudomonas putida* ND6, *Pseudomonas stutzeri* 19SMN4, *Pseudomonas fluorescens* UK4, *Acinetobacter lactucaе* OTEC-02, *Bacillus cereus* F837/76.7.9, що дорівнює титру  $10^8$  кл/мл. Температуру підтримують на рівні 24 °С. Процес проводять протягом 70 діб.

Таким чином, запропонований спосіб дозволяє знизити техногенне навантаження на довкілля під час забруднення ґрунту нафтою шляхом інтенсифікації її деструкції методами біоаугментації та біостимуляції за окремо розробленою схемою та композицією препаратів. Проведене у такий спосіб очищення ґрунту передбачає одержання екологічно безпечного та чистого субстрату, придатного для вирощування технічних рослин у перший рік з подальшою заміною на сільськогосподарські культури.

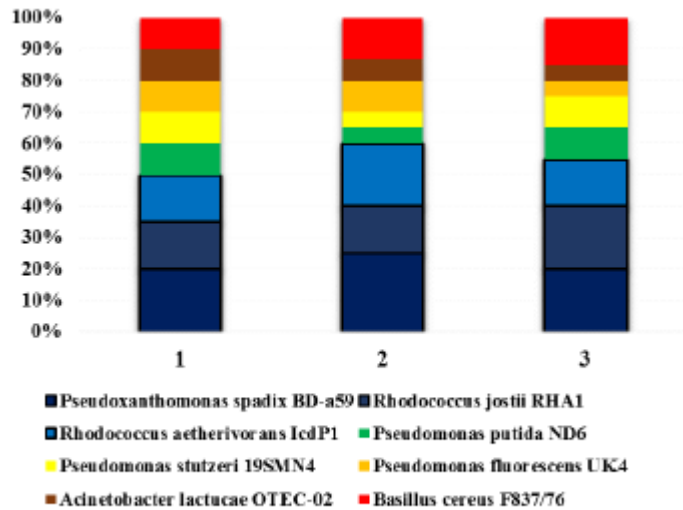
#### ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

1. Спосіб біоремедіації нафтозабруднених об'єктів, що включає обробку нафтозабруднених ґрунтів буферним стабілізатором, сорбентом або розпушувачем та внесення препарату нафтоокиснювальних бактерій, який **відрізняється** тим, що додатково після обробки ґрунту буферним стабілізатором вносять дигестат на рівні 20 т/га, а як буферний стабілізатор використовують фосфогіпс з розрахунку до 7 кг/т ґрунту, як сорбент або розпушувач використовують монтморилоніт або солому та компостовані відходи тваринництва і птахівництва з масовою часткою дози внесення 5-8 % незалежно від вибраної речовини, а препарат нафтоокиснювальних бактерій складається з таких штамів: *Pseudoxanthomonas spadix* BD-a59, *Rhodococcus jostii* RHA1, *Rhodococcus aetherivorans* IcdP1, *Pseudomonas putida* ND6, *Pseudomonas stutzeri* 19SMN4, *Pseudomonas fluorescens* UK4, *Acinetobacter lactucaе* OTEC-02, *Bacillus cereus* F837/76.7.9 у кількості, що дорівнює титру  $10^7$ - $10^8$  кл/мл, причому процес оброблення нафтозабруднених ґрунтів проходить за робочих температур 4-42 °С.

2. Спосіб біоремедіації нафтозабруднених ґрунтів біологічним методом за п. 1, який **відрізняється** тим, що як біостимулятор використовують дигестат від анаеробного зброджування органічної маси з одержанням біогазу.



Фіг. 1



Фиг. 2