

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА
ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

УДК 628.544:66.098.2:577.121.2

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПОДАВЛЕНИЯ ГАЗООБРАЗОВАНИЯ
ПРИ ОБЕЗВРЕЖИВАНИИ ГАЗОГЕНЕРИРУЮЩИХ ГРУНТОВ

© 2019 г. М. А. Гладченко^{1*}, С. Н. Гайдамака¹, В. П. Мурыгина¹, А. Б. Лифшиц²

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²Закрытое акционерное общество “Фирма Геополис”, Москва, Россия

*E-mail: gladmarina@yandex.ru

Поступила в редакцию 29.11.2018;

после доработки 11.03.2019;

принята в печать 20.03.2019

Проведены исследования по моделированию процессов подавления газообразования в ходе обезвреживания газогенерирующих грунтов (ГГ) с помощью химической и биологической их обработки в анаэробных условиях. Изучены химические и газеохимические характеристики ГГ, отобранных с разных глубин из скважин, пробуренных на территории объекта строительства (г. Москва, СВАО). Моделирование анаэробного процесса газогенерации показало, что скорость генерации газа в условиях естественного залегания (8–10°C) в границах выявленных аномальных зон составит ~215 л/(т·год) в центре и ~157 л/(т·год) на севере участка. Изучение кинетики деградации органических веществ установило, что константы скорости распада субстратов газообразования составили 0.013 год⁻¹ для центральной зоны и 0.009 год⁻¹ для северной зоны. По результатам прогноза основная фаза газогенерации в центральной зоне завершится в течение 55 лет, а в северной — за 79 лет; при этом объемное содержание метана в газовой продукции составит 9–12%. Моделирование процесса химического подавления остаточной газогенерации показало, что для снижения интенсивности газогенерации в 10 раз достаточно в массив ГГ, залегающего в центральной аномальной зоне, внести 45%-ный раствор гипохлорита кальция в количестве 1% от объема грунта. Генерация газа в грунтах после их химической обработки будет составлять от 1.6 до 35 л/(т·год), т.е. процесс газогенерации в насыпных грунтах будет фактически полностью подавлен. Моделирование биологического процесса подавления газогенерации ГГ северной зоны, обусловленной наличием нефтезагрязнений, позволило спрогнозировать, что применение сертифицированного препарата “Родер” в дозе 1 · 10⁹ КОЕ/мл позволит многократно увеличить константу скорости деградации углеводородов до 1.02 год⁻¹ и сократить время их полураспада с 79 лет до 0.68 года.

Ключевые слова: скорость генерации, газогенерирующие грунты, биогаз, газовый потенциал, анаэробные процессы, гипохлорит кальция, микроорганизмы-нефтедеструкторы.

DOI: 10.1134/S0207401X19110049

ВВЕДЕНИЕ

В результате техногенной деятельности человека десятилетиями накапливаются так называемые газогенерирующие грунты (ГГ), содержащие примеси разлагающихся органических веществ и способные продуцировать биогаз, состоящий из горючих компонентов — водорода, метана и углекислого газа [1]. К подобным грунтам относятся почвы, обогащенные органикой, грунты свалок твердых бытовых отходов, грунты полей орошения и осадков сточных вод [2].

Поскольку территории, содержащие ГГ, часто используются под жилищное строительство, весьма актуальна разработка методов обезвреживания грунтов, способных генерировать токсичный и взрывоопасный биогаз. В основе наиболее перспективного метода обезвреживания ГГ лежит изменение свойств грунтов, направлен-

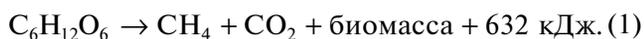
ное прежде всего на подавление их газовых функций различными физическими (механическое, гидродинамическое, аэродинамическое, термическое воздействие на ГГ), химическими (гидролиз, химическое осаждение и окисление загрязнений) и биологическими (активизация аборигенной микрофлоры и биоаугментация) методами *in situ* [3].

В данной работе изучено моделирование подавления биологического газообразования ГГ химическим (с помощью окислителя гипохлорита кальция) и биологическим (с помощью препарата-нефтедеструктора) методами. В работе также исследованы химические и газеохимические характеристики проб грунтов, отобранных с разных глубин из скважин, пробуренных на территории объекта исследования, а также дана оценка газового потенциала ГГ и динамики его реализации в смоделированных анаэробных условиях. Полученные

результаты легли в основу комплекса очистных мероприятий для одной из площадок строительства, расположенной в СВАО г. Москвы.

КИНЕТИКА И ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ БИОЛОГИЧЕСКОГО ГАЗООБРАЗОВАНИЯ В ИССЛЕДОВАННЫХ ПРОБАХ ГРУНТА

Процессы биологического газообразования, протекающие в анаэробных условиях в насыпных грунтах, обусловлены минерализацией органического вещества (ОВ) под действием консорциума микроорганизмов. Стехиометрия процесса описывается уравнением



Биологическая газогенерация относится к типу процессов, скорость которых падает по мере снижения концентрации субстрата – ОВ, т.е. может быть описана кинетическим уравнением первого порядка [4]. В связи с этим для описания динамики и прогноза скорости образования биогаза можно использовать уравнение следующего вида:

$$q_t = kG_0e^{-kt}, \quad (2)$$

где q_t – скорость генерации биогаза в момент времени t ($m^3/(г \cdot ч)$); G_0 – полный удельный газовый потенциал грунтов, содержащих органическое вещество и другие биоразлагаемые материалы, в анаэробных условиях ($m^3/т$); k – константа скорости распада субстрата газообразования ($год^{-1}$); t – время течения процесса газогенерации (год).

Удельный газовый потенциал исследуемых проб ГГ рассчитывали по формуле

$$G_0 = (C \cdot 0.94 \cdot 22.4) / M_{б.г}, \quad (3)$$

где G_0 – удельный газовый потенциал насыпного грунта ($л/кг$); 0.94 – коэффициент удельной трансформации ОВ в биогаз [4], показывающий массу газа, образующегося при разложении 1 кг ОВ ($кг/кг$); 22.4 – объем грамм-молекулы биогаза ($л$); $M_{б.г}$ – масса грамм-молекулы биогаза, в состав которого входят 50% метана и 50% CO_2 ($кг$); C – концентрация субстрата газообразования ($кг/кг$), рассчитываемая по формуле

$$C = (C_{exp} - 0.03)(1 - W); \quad (4)$$

здесь C_{exp} – концентрация ОВ, измеренная в процессе эксперимента ($кг/кг$ с. в.); 0.03 – уровень содержания ОВ в грунтах, при котором они переходят в состояние инертных минеральных отложений, согласно ГОСТ 25100–2011 ($кг/кг$ с. в.); W – измеренная влажность грунтов, выраженная в долях единицы.

Для описания кинетики разложения ОВ в исследуемых грунтах использовали приведенные ниже уравнения, описывающие необратимую одностадийную реакцию первого порядка [5]:

$$C_k = C_0e^{-kt}, \quad (5)$$

$$k = \ln(C_k/C_0)/t, \quad (6)$$

где C_0 – начальная концентрация ОВ, $г/кг$ (по сухому веществу (с. в.)); C_k – текущая (конечная) концентрация ОВ, $г/кг$ (с. в.); t – время разложения ОВ, сут.

Поскольку процесс деградации ОВ описывается кинетическим уравнением первого порядка (уравнение (5)), период полураспада (в сутках) можно определить согласно уравнению [6]

$$t_{1/2} = \ln 2/k = 0.693/k. \quad (7)$$

Для прогноза величины скорости газогенерации, протекающей в условиях естественного залегания ГГ ($8-10^\circ C$), с использованием экспериментально установленного значения константы скорости учитывалась разница температур модельной и реальной систем. Учет разницы температур проводили в соответствии с эмпирическим правилом Вант-Гоффа – при повышении температуры на каждые $10^\circ C$ константа скорости реакции увеличивается в два-четыре раза, и использовали температурную поправку в соответствии с уравнением [7]

$$q_2 = q_1 y^{\Delta t/10}, \quad (8)$$

где q_2 – скорость газогенерации, установленная в процессе моделирования при $T = 35^\circ C$; q_1 – скорость газогенерации, протекающей в условиях массива ГГ на площадке проектируемого строительства при $T = 8-10^\circ C$; y – средний температурный эмпирический коэффициент скорости, характеризующий ускорение реакции: при подъеме T на $10^\circ C$ $y = 2$. Следовательно, интенсивность газообразования при деградации ОВ в грунтах в естественных условиях будет практически в 5.6 ($y^{\Delta t/10} = 2^{2.5}$) раза ниже, чем в модельном эксперименте при $T = 35^\circ C$.

Для оценки скорости и интенсивности процесса газообразования в исследуемых грунтах на различных глубинах залегания первоначально был проведен модельный эксперимент в анаэробных условиях, позволяющий измерить значение таких ключевых характеристик, как G_0 и k . По результатам, полученным для базовой модельной системы, были смоделированы условия подавления газогенерирующих грунтов при помощи химических и биологических методов обработки в анаэробных условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования

Объектами исследования были 25 проб газогенерирующих грунтов, отобранных в 2016 году в процессе бурения шести дополнительных скважин, расположенных в контурах двух положительных метановых аномалий в центральной и северной зо-

нах участка планируемого строительства на одной из площадок строительства, расположенной в СВАО г. Москвы (55°50'49.9" N и 37°38'08.6" E).

Вскрытый скважинами массив грунта был представлен песчано-глинистыми отложениями, цвет которых менялся от серо-черного во влажном состоянии до коричневатого и оранжевого — в сухом. Регулярно в пробах встречались включения древесины, обломки кирпича, режы — обломки пластика. Количество включений возрастало в скважинах центральной зоны на глубинах более 8.8 м. Также в них наблюдался стойкий запах нефтепродуктов.

Материалы

Для подавления газообразования ГГ использовали концентрированный 45%-ный раствор гипохлорита кальция (ГХК) марки CAS 7778-54-3 (Китай) как одного из наиболее экономичных и безопасных в работе окислителей, обеспечивающего необратимое подавление процесса остаточного газообразования. Биологическую обработку грунтов, загрязненных углеводородами, проводили с использованием сертифицированного бактериального препарата-нефтедеструктора “Родер”, отлично зарекомендовавшего себя как в аэробных, так и в анаэробных условиях [8]. Биопрепарат состоял из двух штаммов бактерий, относящихся к роду *Rhodococcus* (*R. ruber* Ac-1513 D и *R. erythropolis* Ac-1514 D) и выделенных из почв, загрязненных нефтью. Биопрепарат активно работает в диапазоне pH 5.8–7.8, при этом температурный диапазон его действия в почве или воде составляет 8–32°C.

Методы исследования

Анализ проб ГГ. Влажность измеряли стандартным гравиметрическим методом [9]. Значение pH проб ГГ определяли агрохимическим методом [10]. Содержание ОВ в пробах анализировали, выдерживая сухую навеску в муфельной печи при температуре 600°C до постоянного веса [11]. Для определения содержания минеральных веществ (МВ) из массы сухой навески вычитали массу ОВ.

Микробиологический анализ. Общую численность микроорганизмов в биопрепарате “Родер” находили методом предельных десятикратных разведений, используя пластины *Petrifilm 6406* (USA) с готовой питательной средой для определения количества аэробных микроорганизмов [10].

Постановка модельных экспериментов

Базовая анаэробная ферментация ГГ

Описание экспериментов по базовой анаэробной ферментации проб ГГ приведено в работе [2]. Отличия от приведенной методики состояли в том, что в анаэробные реакторы вносили обвод-

ненные (проточной водой в объеме 50 мл) пробы сырых грунтов массой 50 г. Анализ содержания накопленных газов в реакторе проводили с использованием метода газовой хроматографии с использованием хроматографа ЛХМ 8 МД (модель 3 с катарометром), подробно описанной в работе [12].

Объем газов (Q , мл), образующихся в реакторе с исследуемыми образцами ГГ, рассчитывали по формуле:

$$Q = [(C_r/100P_{\text{общ}}T_0V_{r,\text{ф}})/(T_1P_0)] \cdot 1000, \quad (9)$$

где C_r — содержание газов в газовой фазе, %; $V_{r,\text{ф}}$ — объем газовой фазы в реакторе, л; T_0 — температура при нормальных условиях (273 K); T_1 — рабочая температура в реакторе, K; P_0 — давление при нормальных условиях (1 атм); $P_{\text{общ}}$ — общее давление в реакторе, атм.

Массу газов (M , г), образующихся в реакторе с исследуемыми образцами ГГ, рассчитывали по формуле

$$M = (Q/V_m)M_r, \quad (10)$$

где Q — объем газов, л; V_m — объем 1 моля газа при нормальных условиях (22.4 л/моль); M_r — молекулярный вес газа, г/моль.

Массу биогаза рассчитывали, суммируя массы всех выделившихся газов (водорода, метана и углекислого газа).

Дезинфекция и окисление ОВ гипохлоритом кальция в ГГ

При моделировании химического подавления газогенерации в анаэробных условиях применяли методику постановки эксперимента, описанную выше. Далее обводненные грунты обрабатывали насыщенным 45%-ным раствором гипохлорита кальция при добавлении его к содержимому реактора в различных концентрациях: 5, 2.5 и 1 об.%. В обработанном таким образом материале измеряли при температуре термостатирования 35°C давление и состав газовой продукции в течение трех недель.

Биологическая обработка ГГ

При моделировании биологического подавления газогенерации пробы ГГ, содержащие нефтепродукты, обнаруженные при дополнительных исследованиях, помещали порциями по 50 мг в анаэробные реакторы объемом 120 мл. Затем непосредственно в анаэробном реакторе их обрабатывали раствором биопрепарата “Родер” в соотношении 1 : 1 (50 мл) в различных концентрациях, а именно, $5 \cdot 10^8$, $1 \cdot 10^8$, $2 \cdot 10^7$ КОЕ/мл, используя исходный концентрат препарата, содержащего $1 \cdot 10^9$ КОЕ/мл. Для эффективной деградации биопрепаратом в анаэробных условиях

Таблица 1. Исходные характеристики проб газогенерирующих грунтов

Место расположения скважины	Глубина отбора проб, м	pH	Влажность, %	ОВ, г/кг с. в. г	МВ, г/кг с. в. г
Грунты центральной аномалии	2.00–3.00	7.4 ± 0.1	14.2 ± 0.1	81 ± 1	919 ± 1
	4.80–5.00	7.7 ± 0.1	18.8 ± 2.3	91 ± 4	909 ± 4
	5.00–5.20	7.9 ± 0.1	20.0 ± 0.4	78 ± 4	922 ± 4
	8.00–8.20	7.7 ± 0.1	17.4 ± 0.3	78 ± 6	922 ± 6
	10.00–10.20	8.4 ± 0.1	15.3 ± 0.1	75 ± 7	925 ± 7
Грунты северной аномалии	4.00–5.00	7.6 ± 0.1	15.7 ± 0.1	58 ± 4	942 ± 4

Таблица 2. Образование биогаза и расчет скорости газогенерации грунтов центральной и северной зон аномалий при моделировании базового процесса анаэробной ферментации ($T = 35^\circ\text{C}$)

Место расположения скважины	Глубина отбора проб, м	Образование биогаза за три недели эксперимента, мл			Скорость газогенерации, мл/(сут · г)
		H ₂	CH ₄	CO ₂	
Грунты центральной аномалии	2.00–3.00	0.2 ± 0.0	0.4 ± 0.0	2.9 ± 0.2	$2.9 \cdot 10^{-3}$
	4.80–5.00	0.2 ± 0.0	0.3 ± 0.0	3.1 ± 0.2	$3.0 \cdot 10^{-3}$
	5.00–5.20	0.2 ± 0.0	0.4 ± 0.1	3.2 ± 0.2	$3.2 \cdot 10^{-3}$
	8.00–8.20	0.2 ± 0.0	0.3 ± 0.0	5.5 ± 0.3	$5.0 \cdot 10^{-3}$
	10.00–10.20	0.3 ± 0.0	0.3 ± 0.0	2.4 ± 0.2	$2.5 \cdot 10^{-3}$
Грунты северной аномалии	4.00–5.00	0.2 ± 0.0	0.3 ± 0.1	2.4 ± 0.2	$2.4 \cdot 10^{-3}$

нефтепродуктов, обнаруженных в грунтах, вносили в качестве акцепторов электронов 1.25%-ный Ca(NO₃)₂ и 0.3%-ный NH₄NO₃. После этого газовое пространство реактора замещали аргоном (анаэробные условия). Процесс нефтеструкции проводили при термостатировании реакторов с образцами проб грунтов при 28 °С.

Работы велись в двух повторностях с измерением давления и состава газовой продукции в динамике. Все измерения проводили, как описано выше, в течение 1-й недели.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика состава ГГ

Анализ фракционного состава грунтов на примере скважин обеих зон аномалий показал, что все 25 проб содержат органические вещества в концентрации от следовых количеств – 1.8% до низких ее значений – 9.1% по сухому весу грунта (с. в. г.). Влажность проанализированных проб грунтов варьирует в диапазоне от 11 до 20%. В табл. 1 представлены основные характеристики проб грунтов с максимальными значениями ОВ, отобранных для моделирования процесса газообразования в анаэробных условиях. Следует отметить, что в соответствии с ГОСТ 25100–2011 содержание ОВ в грунтах под жилищное строительство не должно превышать 0.03 кг/кг с. в. (3%) – уровня содержания ОВ в грунтах, при котором

они переходят в состояние инертных минеральных отложений (табл. 1) [2, 13].

Базовая анаэробная ферментация ГГ

С целью параметризации процесса газообразования на площадке планируемого строительства с грунтом, неизвлекаемым из основания котлована, была проведена серия модельных лабораторных экспериментов, позволяющих измерить значение таких ключевых характеристик, как удельное газообразование (G_0) и константа скорости деградации ОВ (k). Для получения данных, характеризующих стабильную фазу течения процесса газогенерации, проводили лабораторное моделирование базового процесса анаэробной ферментации шести образцов ГГ при постоянной температуре (35 °С) в течение 24 сут.

Полученные экспериментальные данные модельных исследований позволяют констатировать, что во всех шести биореакторах в процессе эксперимента наблюдалась относительно слабая газогенерация (табл. 2). Скорость газообразования, средняя по всем реакторам с грунтами из центральной зоны, составляет $3.3 \cdot 10^{-3}$ м³/(т · сут). По северной зоне данный показатель равен $2.4 \cdot 10^{-3}$ м³/(т · сут) – см. табл. 2. Расчет, выполненный с использованием вышеприведенной формулы (3) для грунтов северной и центральной аномальных зон по измеренным средним значениям concentra-

Таблица 3. Расчетные значения удельного газового потенциала, скоростей газогенерации и констант скоростей анаэробного разложения ОВ в условиях естественного залегания ($T \approx 8-10^\circ\text{C}$)

Грунты	Удельный газовый потенциал, $\text{м}^3/\text{т}$	Скорость газогенерации, $\text{м}^3/(\text{т} \cdot \text{сут})$	k , год^{-1}	$t_{1/2}$, год
Центральной аномалии	16.30	$5.9 \cdot 10^{-4}$	0.013	54.7
Северной аномалии	6.87	$4.3 \cdot 10^{-4}$	0.009	78.9

ций ОВ, показал, что для центральной зоны удельный газовый потенциал составил $16.3 \text{ м}^3/\text{т}$ ГГ, а для северной зоны — $6.9 \text{ м}^3/\text{т}$ ГГ (табл. 3).

Для оценки скорости газогенерации, протекающей в условиях естественного залегания ($8-10^\circ\text{C}$) ГГ, использовали температурную поправку в соответствии с уравнением (8) Вант-Гоффа. Расчет показал, что скорость генерации газа в границах выявленных аномальных зон может составлять $\sim 5.9 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/(\text{т} \cdot \text{сут})$ в центре и $\sim 4.3 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/(\text{т} \cdot \text{сут})$ на севере участка (табл. 3). Данные величины позволяют оценить константы скорости распада субстрата газообразования из уравнения (2). Так, в результате оценки величина k составляет для центральной зоны 0.013 год^{-1} , для северной зоны — 0.009 год^{-1} (табл. 3). На основании этой оценки строится прогноз газогенерации (рис. 1) с использованием уравнения (2). Прогнозные кривые, построенные для центральной (рис. 1а) и северной (рис. 1б) аномальных зон, показывают, что в обеих аномальных зонах газогенерация протекает с низкой интенсивностью. В центре скорость газообразования составляет порядка $215 \text{ л}/(\text{т} \cdot \text{год})$, а на севере участка — $157 \text{ л}/(\text{т} \cdot \text{год})$. Падение интенсивности газогенерации (рис. 1) происходит медленно, а сам процесс минерализации органического вещества длится долго. Основная фаза газогенерации (образования биогаза) в центральной зоне завершится в течение 55 лет, а в северной — за 79 лет; при этом объемное содержание метана в газовой продукции составит 9–12%.

Полученные данные позволяют сделать вывод, что в связи с защитой территорий и объектов капитального строительства от негативного влияния биогаза возводить жилищные объекты на таких неизвлекаемых ГГ недопустимо. Здания и инженерные коммуникации в потенциально опасных зонах строительства должны обустроиваться газодержащими системами или газонепроницаемыми экранами, или предварительно должен осуществляться комплекс мелиорационных работ по подавлению газогенерации.

Дезинфекция и окисление ОВ гипохлоритом кальция в ГГ

С целью подбора наиболее эффективного способа необратимого и быстрого подавления процесса остаточной газогенерации в грунтах, не извлекаемых из основания строительного котлована возводимого здания, проводилась обработка серии

грунтовых проб раствором ГХК. Обработанный материал проходил цикл испытаний, идентичный описанному в экспериментальной части. По сопоставлению интенсивностей газогенерации в исходных и обработанных пробах проводилась оценка ингибирующего действия растворов ГХК различных концентраций. В модельном эксперименте использовали девять реакторов, в которых пробы грунтов, извлеченные из трех разных глубин, обрабатывались 45%-ным раствором ГХК в трех концентрациях: 1, 2.5 и 5.0 об.%.

Объем генерации газа по всем девяти реакторам был крайне незначительным: так за 22 дня он составлял от 0.3 до 0.6 мл. Скорость генерации газа в

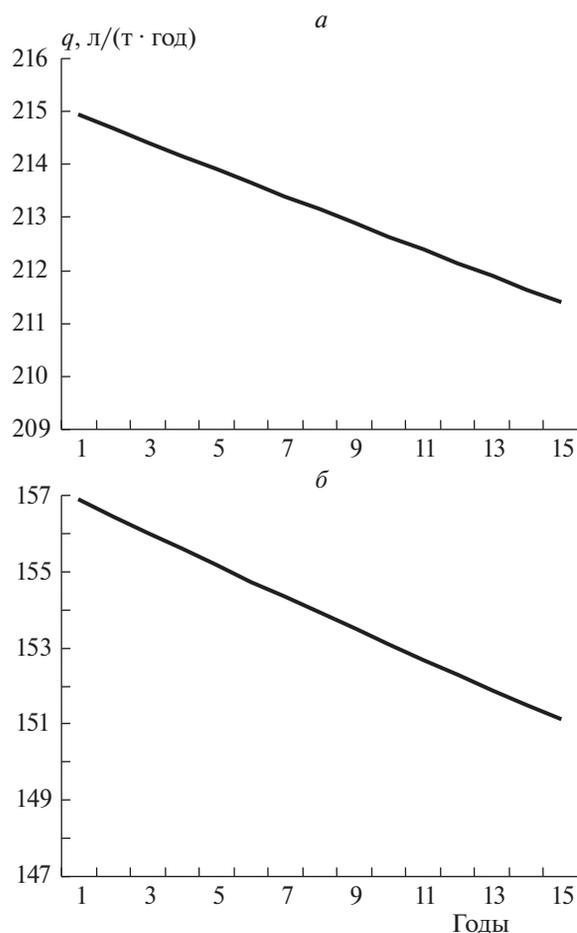


Рис. 1. Прогноз газогенерации для центральной (а) и северной (б) аномальных зон участков планируемого строительства.

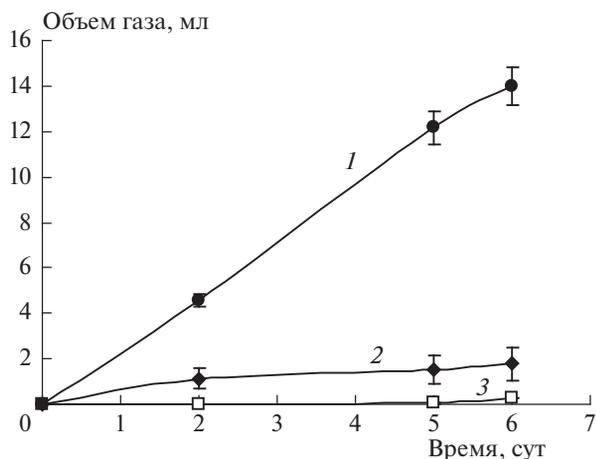


Рис. 2. Образование газов – CO₂ (1), H₂ (2), CH₄ (3) в процессе биологической обработки проб биопрепаратом “Родер” при его концентрации 5 · 10⁸ КОЕ/мл в биореакторе.

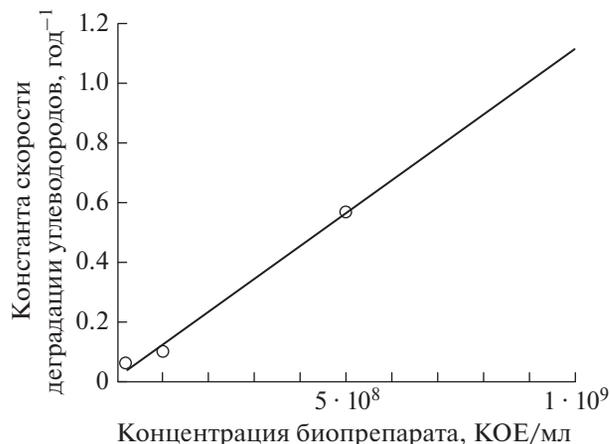


Рис. 3. Влияние концентрации биопрепарата “Родер” на скорость деградации углеводов в экспериментальных условиях, аналогичных теплomu времени года (T ~ 28°C).

модельном эксперименте после химической обработки составила порядка $4.3 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/(\text{т} \cdot \text{сут})$, а с учетом температурной поправки — $7.7 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/(\text{т} \cdot \text{сут})$, см. табл. 4. При этом состав газа имел аномальные характеристики. Основным его компонентом был водород, метан присутствовал в следовых количествах, образование углекислого газа не фиксировалось. Расчет скорости газогенерации, выполненный с поправкой на температуру процесса, показал, что генерация газа в грунтах после их обработки гипохлоритом кальция будет составлять от 1.6 до 35 л/(т · год). Наблюдаемые скорости удельного газообразования были на один-два порядка ниже скоростей, измеренных в необ-

работанных, исходных пробах грунта (табл. 2 и 4). Фактически полученный результат показывает, что процесс газогенерации в насыпных грунтах будет полностью подавлен с помощью обработки грунта раствором ГХК. Прямолинейной зависимости между концентрацией дезинфицирующего раствора в грунтах и уровнем снижения скорости газогенерации не было установлено. Однако для достижения данного эффекта — снижения интенсивности газогенерации в 10 раз — достаточно в массив ГГ, залегающего в центральной аномальной зоне, внести 1 об.% насыщенного раствора ГХК в концентрации 45%.

Таблица 4. Дезинфекция газогенерирующих грунтов центральной аномалии 45%-ным раствором гипохлорита кальция

Глубина отбора проб, м	Доза внесения раствора ГХК, об.%	Скорость газообразования, м ³ /(т · сут) T = 35°C
2.00–3.00	1.0	$3.6 \cdot 10^{-4}$
	2.5	$4.5 \cdot 10^{-4}$
	5.0	$5.5 \cdot 10^{-4}$
4.80–5.00	1.0	$5.5 \cdot 10^{-4}$
	2.5	$4.5 \cdot 10^{-4}$
	5.0	$5.5 \cdot 10^{-4}$
5.00–5.20	1.0	$4.5 \cdot 10^{-4}$
	2.5	$2.5 \cdot 10^{-5}$
	5.0	$4.5 \cdot 10^{-4}$

Примечание: средняя скорость газообразования при температуре 35°C составила $4.3 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/(\text{т} \cdot \text{сут})$, при температуре 8–10°C — $7.7 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/(\text{т} \cdot \text{сут})$.

Биологическая обработка ГГ

Для грунтов северной аномальной зоны дезинфекцию раствором ГХК не проводили, так как было установлено, что основным субстратом метаногенерации были нефтепродукты, содержание которых варьировалось от 8 до 9%. Обработку проводили тремя рабочими растворами ($5 \cdot 10^8$, $1 \cdot 10^8$ и $2 \cdot 10^7$ КОЕ/мл) сертифицированного биопрепарата-нефтедеструктора “Родер” с начальной концентрацией клеток $1 \cdot 10^9$ КОЕ/мл в слое глубиной от 0.8 до 1 м. Однако следует отметить, что на глубине ниже 0.5 м условия — анаэробные, что затрудняет действие аэробных углеводородокисляющих микроорганизмов. В связи с этим для повышения эффективности биологической деградации нефтепродуктов в анаэробных условиях внесли нитраты в качестве акцепторов электронов, а в качестве источника азота — аммоний азотнокислый.

В результате действия углеводородокисляющих микроорганизмов наблюдали высокую скорость выхода газов в анаэробных условиях в течение 6 сут, при этом образование метана было минимальным (рис. 2).

Таблица 5. Расчетные значения константы скорости анаэробного разложения УВ в экспериментальных условиях и в условиях естественного залегания

Концентрация биопрепарата, КОЕ/мл	$T \approx 28^\circ\text{C}$ (теплое время года)		$T \approx 8-10^\circ\text{C}$ (холодное время года)	
	k , год ⁻¹	$t_{1/2}$, год	k , год ⁻¹	$t_{1/2}$, год
$5 \cdot 10^8$	0.57	1.2	0.17	4.1
$1 \cdot 10^8$	0.1	6.8	0.03	23.4
$2 \cdot 10^7$	0.06	11.4	0.017	41

Полученные экспериментальные результаты обработки загрязненных углеводородами грунтов биопрепаратом “Родер” показали максимальную скорость их деградации при концентрации нефтеокисляющих клеток $5 \cdot 10^8$ КОЕ/мл в различных температурных режимах (табл. 5). Анаэробная деградация углеводородов в грунте в теплое и холодное время года с учетом температурной поправки будет протекать с максимальной константой скорости реакции $k = 0.57$ и 0.17 год⁻¹ соответственно (табл. 5). Основная фаза газогенерации (образования биогаза) в северной зоне завершится в течение 4 лет, при этом объемное содержание метана в газовой продукции составит не более 0.3%.

В результате моделирования анаэробной биологической деградации углеводородов, наблюдали прямолинейную зависимость константы скорости их деградации от концентрации углеводородокисляющих микроорганизмов (рис. 3), которую можно описать линейным уравнением:

$$y = 10^{-9}x + 0.0163.$$

Используя это уравнение, можно спрогнозировать, что применение неразбавленного рабочего раствора биопрепарата в дозе $1 \cdot 10^9$ КОЕ/мл позволило бы очистить слой грунта глубиной до 1 м за один теплый сезон (рис. 3). В этом случае константа скорости деградации УВ составит 1.02 год⁻¹, а время полураспада УВ снизится до 0.68 года.

ВЫВОДЫ

1. Моделирование естественного анаэробного процесса газогенерации выявило, что скорость генерации газа в условиях залегания грунта ($8-10^\circ\text{C}$) составляет ~ 215 л/(т · год) в центре и ~ 157 л/(т · год) на севере участка исследованной территории.

2. Установлены значения констант скорости распада субстратов газообразования, равные для центральной и северной зон соответственно 0.043 и 0.009 год⁻¹. Основная фаза газогенерации по результатам прогноза в центре зоны строительства завершится в течение 55 лет, а на севере — за 79 лет; при этом объемное содержание метана в газовой продукции составит 9–12%.

3. Эффективным способом подавления остаточной газогенерации в грунтах центральной зоны является его обработка 45%-ным раствором

гипохлорита кальция. Моделирование процесса показало, что при дозе внесения $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ в газогенерирующий грунт не менее 1% от его объема происходит необратимое подавление процесса газообразования — генерация газа будет составлять всего от 1.6 до 35 л/(т · год).

4. Моделирование биологического процесса подавления газогенерации ГГ северной зоны, обусловленной наличием нефтезагрязнений, позволило спрогнозировать, что применение сертифицированного препарата “Родер” в дозе $1 \cdot 10^9$ КОЕ/мл позволит существенно увеличить константу скорости деградации углеводородов до 1.02 год⁻¹ и сократит время их полураспада до 0.68 года.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лотош В.Е. Фундаментальные основы природопользования. Кн. 3. Переработка отходов природопользования. Екатеринбург: Полиграфист, 2007.
2. Гладченко М.А., Гайдамака С.Н., Мурыгина В.П. и др. // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 7. С. 25.
3. Королев В.А. Очистка грунтов от загрязнений. М.: МАИК “Наука/Интерпериодика”, 2001.
4. Christensen T., Cossu R., Stegmann R. Sanitary Landfilling: Process, Technology and Environmental Impact. Hamburg: Acad. Press, 1989.
5. Бокштейн Б.С., Менделев М.И. Краткий курс физической химии. Уч. пос. Изд. 2-е, исправлен. М.: “ЧеРо”, 2001.
6. Лапова Т.В., Курзина И.А., Лямина Г.В., Вайтулевич Е.А. Физическая химия. Химическая кинетика и равновесие. Электрохимия. Уч. пос. Томск: Изд-во Томск. гос. архит.-строит. ун-та, 2009.
7. Акинфиев Н.Н., Епифанова С.С. Исследования в учебном практикуме по химии (термодинамика). Уч.-практ. пос. М.: РГГРУ, 2008.
8. Murygina V.P., Gaydamaka S.N., Gladchenko M.A. et al. // Intern. Biodeterior. Biodegradation. 2016. V. 114. P. 150.
9. Воробьева Л.А. Химический анализ почв. М.: Изд-во МГУ, 1998.
10. Гладченко М.А. Гайдамака С.Н., Мурыгина В.П. и др. // Хим. физика. 2015. Т. 34. № 6. С. 30.
11. Гладченко М.А., Рогозин А.Д., Черенков П.Г. и др. // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 6. С. 78.
12. Гладченко М.А., Ковалев Д.А., Ковалев А.А. и др. // Прикл. биохимия и микробиол. 2017. Т. 53. № 2. С. 225.
13. Бахронов Р.Р., Рожков С.В., Соловьева И.А. и др. // Жилищ. стр-во. 2006. № 10. С. 14.