

ЕҢБЕК ҚЫЗЫЛ ТУ ОРДЕНДІ
«Ә. Б. БЕКТҰРОВ АТЫНДАҒЫ
ХИМИЯ ҒЫЛЫМДАРЫ ИНСТИТУТЫ»
АКЦИОНЕРЛІК ҚОҒАМЫ

ҚАЗАҚСТАННЫҢ ХИМИЯ ЖУРНАЛЫ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ КАЗАХСТАНА

CHEMICAL JOURNAL of KAZAKHSTAN

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
«ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
им. А. Б. БЕКТУРОВА»

1 (65)

ЯНВАРЬ – МАРТ 2019 г.
ИЗДАЕТСЯ С ОКТЯБРЯ 2003 ГОДА
ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ
2019

*У. Ж. ДЖУСИПБЕКОВ¹, Г. О. НУРГАЛИЕВА¹,
З. К. БАЯХМЕТОВА¹, Л. Г. АЙЗВЕРТ²*

¹АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», Алматы, Республика Казахстан,

²Филиал «Научно-практический центр санитарно-эпидемиологической экспертизы и мониторинга» РГП на ПХВ «НЦОЗ» МЗ РК, Алматы, Республика Казахстан

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КЛАССА ОПАСНОСТИ ЗАМАЗУЧЕННОГО И НЕЙТРАЛИЗОВАННОГО ГРУНТА

Аннотация. Рассмотрена проблема утилизации нефтесодержащих отходов. Предложена технология переработки нефтесодержащих отходов на полезные продукты с использованием энергоаккумулирующего вещества на основе гуматов. Исследован химический состав и свойства замазученного и нейтрализованного грунта АО «Озенмунайгаз». Установлено, что замазученный грунт относится к веществам 3 класса опасности. Основную опасность в замазученном грунте представляют ацетиленовые фракции. Нейтрализованный грунт стал менее токсичным и по суммарному индексу токсичности отнесен к 4 классу опасности (малоопасные). Выявлено, что снижение токсичности нейтрализованного грунта происходит за счет перевода низкокипящих ацетиленовых фракций нефти в высококипящие. Показано, что содержание макро- и микроэлементов в замазученном и нейтрализованном грунтах незначительно превышает их ПДК в почве или находятся на уровне кларка и особого влияния на формирование токсичности отходов не имеют. Определение радиоактивности замазученного и нейтрализованного грунта показало, что исследованные отходы не относятся к радиоактивным и могут использоваться в хозяйственной деятельности без ограничений. В ходе лабораторных опытов гибель подопытных животных не отмечена.

Ключевые слова: нефть, замазученный грунт, нейтрализованный грунт, энергоаккумулирующее вещество на основе гуматов, токсичность, радиоактивность, класс опасности.

Введение. Загрязнение нефтью оказывает отрицательное воздействие на химические, физические, агрофизические, агрохимические и биологические свойства почв [1, 2]. Механизм самовосстановления экосистемы после нефтяного загрязнения достаточно сложен и занимает много времени (более 10-25 лет). Поэтому разработка способов очистки почвы от загрязнения углеводородами нефти и способов утилизации нефтесодержащих отходов является актуальной. Предложены и применяются механические, физические, химические, биологические методы очистки почв от нефтяных загрязнений [3-5]. Большое значение имеет сорбционные способы переработки нефтесодержащих отходов. Существует большое количество сорбентов природного и синтетического происхождения [6-8]. К перспективным сорбентам относятся гуминовые вещества. Внесение в почву, загрязненную нефтепродуктами гуминовых веществ, позволяет ускорить сорбцию углеводородов и активизацию микробиологических процессов, в результате

происходит ускоренная деструкция нефтепродуктов и очистка почвы и обогащение ее гумусом [9-12]. Например, автором [9] установлено, что при определенном соотношении и концентраций самые различные препараты гуминовых веществ и их композиций ослабляют или полностью предотвращают негативное влияние нефти, нефтепродуктов, индивидуальных алифатических, ароматических и нафтеновых углеводородов на растительные и животные тест-организмы. В работе [10] показано, что наибольший эффект при этом оказывают гуминовые кислоты бурых углей и торфа. Выявлено, что наличие ароматического каркаса обеспечивает способность гуминовых кислот к связыванию органических соединений, поэтому по мере возрастания вклада ароматического каркаса в структуру гуминовых кислот увеличивается их сродство к гидрофобным органическим соединениям. Максимальная ароматичность характерна для гуминовых кислот бурых углей, что определяет их высокую связывающую и детоксицирующую способность по отношению к нефти. В АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова» разработана технология переработки нефтесодержащих отходов на полезные продукты с использованием энергоаккумулирующего вещества на основе гуматов [13, 14]. Данная технология внедрена на АО «Озенмунайгаз» (Мангистауская обл.) и используется для утилизации замазученного грунта.

Целью данной работы является исследование состава и свойств замазученного и нейтрализованного грунта АО «Озенмунайгаз», определение индексы токсичности всех компонентов отходов и расчет класса опасности отходов по их токсико-экологическим параметрам.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследований. 3 пробы замазученного грунта и 3 пробы нейтрализованного с применением энергоаккумулирующего вещества на основе гуматов. Содержание металлов определяли методами спектрометрии на приборе «АА 240», спектральный диапазон 185-900 нм, погрешность $\pm 0,04$ нм, внешний компьютерный контроль в среде Windows. Для анализа использовался метод разложения пробы смесью азотной, фтористоводородной и хлорной кислот до полного вскрытия навески. «Холостую пробу» готовили параллельно с анализируемыми пробами [15, 16]. Фракционный состав нефтепродуктов, присутствующих в отходах, определяли методом газожидкостной хроматографии гексанового экстракта на масс-селективном детекторе [17-19]. Метод заключается в экстракции нефтепродуктов из пробы гексаном и количественном определении нефтепродуктов на хроматографе «Agilent 6890» и на анализаторе «Флюорат-02». Содержание анализируемого компонента определялось на уровне $(1,5-2,0) \cdot 10^{-3}$ мг/мл. Концентрации определяемых веществ выше диапазона измерения разбавлялись. Содержание оксидов кремния, алюминия, железа, кальция, магния, калия, натрия, хрома и фосфора определяли спектрофотометрическим

методом на приборе «Lambda-35» [20]. Анализируемую пробу переводили в раствор путем разложения, сплавлением или кислотами. Содержание кремния, алюминия, кальция, магния определяли для одной навески после разложения ее сплавлением с карбонатом натрия или со смесью карбонатов натрия и калия. Определение удельной активности и установление основных радионуклидов-излучателей в пробах (тория-232, радия-226 и калия-40) с расчетом удельной эффективной активности ($A_{эфф}$) проводили гамма-спектрометрическим методом с использованием спектрометрического комплекса «Прогресс БГ». Опыты по определению DL_{50} представленных проб проводили на беспородных белых мышах обоего пола, массой 20-24 г путем введения отходов в желудок в виде их насыщенного водного раствора. В эксперименте участвовали группа животных по 6 голов в каждой группе, которым перорально зондом вводили водные вытяжки из отходов, приготовленные путем настаивания проб в воде в соотношении 1:2 в течение суток. В качестве первоначальной дозы взята 5000 мг/кг, являющаяся границей между классом умеренно и мало опасных веществ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для более объективного представления о содержании нефтепродуктов в отходах были взяты 3 образца замазученного грунта из трех разных точек полигона. Как видно из таблицы 1, общее содержание нефтепродуктов в замазученном грунте значительно отличается в зависимости от места отбора, однако фракционный состав нефтепродуктов во всех образцах довольно стабилен и по количественному содержанию незначительно отличается друг от друга. Во всех образцах превалирует содержание сложных ацетиленовых углеводородов (среднее содержание 70,0% от общей массы нефтепродуктов), содержание смол и парафино-нафтеновой группы углеводородов в 2 раза меньше (27,3%) и менее всего в пробах содержатся битумы (2,6%).

Установлено, что в замазученном грунте (таблица 2) преобладают низкокипящие, жидкие фракции нефтепродуктов, обладающие высокой летучестью и химической активностью. Высококипящие фракции ($C_{21}-C_{23}$) в грунте практически отсутствуют (в незначительном количестве – 9,51-19,01 мг/кг присутствуют только в пробе №2).

Таблица 1 – Общее содержание и групповой состав нефтепродуктов в замазученном грунте

№ образцов	Общее содержание углеводородов, %	Содержание отдельных фракций, % к общему содержанию нефтепродуктов		
		сложные ацетиленовые углеводороды	смола, парафино-нафтеновая группа	битумы
1	8,0	71,0	28,5	0,5
2	69,0	74,0	20,0	6,0
3	5,0	65,0	33,5	1,5

Таблица 2 – Фракционный состав нефтепродуктов в замазученном грунте

Фракции	Содержание в образцах, мг/кг		
	№1	№2	№3
Бензиновые	Не/обн.	Не/обн.	Не/обн.
Керосиновые	То же	То же	То же
Парафины	«	«	«
Нормальные углеводороды фракций:			
C ₁₂	6,27	1,55	7,44
C ₁₃	10,98	2,92	9,80
C ₁₄	15,69	20,94	7,98
C ₁₅	18,82	80,44	89,80
C ₁₆	23,52	69,47	74,51
C ₁₇	31,37	77,42	71,04
C ₁₈	29,80	80,44	88,87
C ₁₉	17,25	53,38	41,97
C ₂₀	29,80	34,37	36,53
C ₂₁	Н/обн.	19,01	Н/обн.
C ₂₂	То же	17,55	То же
C ₂₃	«	9,51	«

Представленные в таблице 3 результаты свидетельствуют, что в нейтрализованном грунте сложные ацетиленовые углеводороды не присутствуют, обнаружены в основном парафино-нафтеновые фракции, смолы, битумы и асфальтены.

Таблица 3 – Фракционный состав нефтепродуктов в нейтрализованном грунте

Фракции	Содержание в образцах, мг/кг		
	№1	№2	№3
Бензиновые	Не/обн.	Не/обн.	Не/обн.
Керосиновые	То же	То же	То же
Парафины	«	«	«
Нормальные углеводороды фракций:			
C ₁₂	0,10	0,07	0,40
C ₁₃	0,24	0,08	0,31
C ₁₄	0,40	0,11	0,89
C ₁₅	0,19	0,15	0,21
C ₁₆	0,28	0,09	0,19
C ₁₇	0,37	0,56	0,45
C ₁₈	90,44	0,72	0,62
C ₁₉	110,31	0,43	0,28
C ₂₀	129,80	134,37	116,53
C ₂₁	118,10	119,01	213,27
C ₂₂	121,20	117,55	210,40
C ₂₃	229,20	229,51	228,26

Результаты спектрального анализа твердого остатка замазученного и нейтрализованного грунта представлены в таблице 4. Установлено, что основными компонентами исследуемых образцов являются оксиды кремния, алюминия, железа, кальция, магния, натрия, фосфора и калия. В образцах такие высокотоксичные элементы, как свинец, цинк, кадмий, кобальт не обнаружены, а медь, никель, марганец находятся в пределах их естественного содержания в почве (кларк).

Отходы исследовали на содержание естественных радионуклидов – тория-232, радия-226 и калия-40. По содержанию удельной активности каждого элемента определяли суммарную эффективную активность отхода (таблица 5). Как видно, эффективная удельная активность исследованных

Таблица 4 – Результаты спектрального анализа твердого остатка образцов

Обнаруженные компоненты	Среднее содержание вещества в образцах, %		
	№1	№2	№3
Замазученный грунт			
SiO ₂	51,67	40,97	49,47
Al ₂ O ₃	4,95	3,60	2,92
Fe ₂ O ₃	15,06	13,66	14,23
CaO	19,26	17,90	17,30
MgO	5,42	4,57	3,97
Na ₂ O	2,53	2,01	1,49
K ₂ O	0,96	7,73	5,33
CrO	0,04	6,32	4,22
P ₂ O ₅	0,109	3,24	1,07
Mn	0,0007	0,0003	0,0005
Cu	0,0017	0,0006	0,0013
Ti	0,0025	0,0022	0,0022
Mo	0,017	0,0008	0,0007
Ni	0,0001	0,0001	0,0001
V	<0,0005	<0,0005	<0,0005
Нейтрализованный грунт			
SiO ₂	48,08	46,05	49,98
Al ₂ O ₃	5,58	4,49	2,27
Fe ₂ O ₃	17,10	14,97	15,37
CaO	22,65	20,16	22,28
MgO	3,65	2,95	1,99
Na ₂ O	2,12	1,89	1,25
K ₂ O	0,72	6,41	4,90
CrO	0,002	1,02	0,888
P ₂ O ₅	0,08	2,0523	1,010
Mn	0,0003	0,0002	0,0001
Cu	0,0001	0,0001	0,0005
Ti	0,0009	0,0010	0,0001
Mo	0,0007	0,00063	0,0001
Ni	0,00008	0,00007	0,00003
V	<0,0001	<0,0001	<0,0001

Таблица 5 – Результаты измерения удельной и эффективной активности отходов

Наименование пробы	Удельная активность, Бк/кг/л			Эффективная активность, Бк/кг/л
	Th-232	Ra-226	K-40	
Замазученный грунт (проба № 1)	< 3	65 ± 16	< 3	130,0 ± 33,0
Нейтрализованный грунт (проба №2)	< 3	51 ± 13	< 3	239,0 ± 30,0

образцов не превышает уровня естественного фона и норм, установленных санитарными правилами «Санитарно-эпидемиологические требования к обеспечению радиационной безопасности», утвержденный Постановлением Правительства Республики Казахстан №202 от 03.02.2012 г. Исследованные отходы не относятся к радиоактивным и могут использоваться в хозяйственной деятельности без ограничения. На представленные пробы отходов действие документа РД-08-02-25-04 «Руководство по радиологически безопасной утилизации отходов нефтегазопромыслов» (РУОН-2004) не распространяется, отходы могут утилизироваться или использоваться в соответствии с действующими в Республике Казахстан нормами по обращению с нерадиоактивными отходами.

Основным критерием токсичности и опасности промышленных отходов в токсикологическом эксперименте является среднесмертельная доза для лабораторных животных (DL_{50}). В ходе эксперимента оценивали общее состояние животных по выраженности клинических симптомов, поведению и гибели животных в течение 7 дней наблюдения. В обоих подопытных группах гибели животных в течение 7 дней наблюдения не отмечалось.

Соединения и элементы, входящие в состав изучаемых отходов, можно условно разбить на макроэлементы (содержание которых в продукте колеблется от нескольких процентов до десятков процентов) и микроэлементы (содержание которых составляет от нескольких сотых (тысячных) или десятых долей процента до одного процента). Токсичность отходов в основном определяется количественным содержанием макроэлементов и теми микроэлементами, содержание которых значительно превышает ПДК этих веществ в почве, поэтому при определении класса опасности основное внимание уделяется этим соединениям.

Критерием вредного воздействия отходов обычно служат санитарно-гигиенические регламенты для каждого отдельно взятого компонента отхода, эколого-токсикологические показатели, а также их физико-химические характеристики. Поиск указанных параметров токсико-экологической безопасности проводится в официально изданных справочниках и другой нормативной документации.

Определение класса опасности отходов основано на статистической модели, учитывающей экспериментальные данные по токсическим свойствам различных веществ, входящих в состав отхода, путем применения вероятностного подхода к количественной оценке его экологической безопасности.

В процессе выполнения настоящих исследований параметры опасности отходов оценивались по апробированным нормативным и методическим документам, позволяющим более полно оценить опасность отходов, имеющих сложный химический состав [21, 22]. В данных нормативных документах при определении класса опасности отходов принимаются во внимание индексы опасности всех его составляющих. При этом индекс опасности каждого компонента оценивается не только по величине ПДК или DL_{50} , но и учитываются другие параметры токсико-экологической безопасности, которых в общей сложности насчитывается 13, и являются приоритетными.

Число параметров, которое может быть включено в систему, может быть любым от 1 до 13 в зависимости от наличия в соответствующей справочной литературе данных по тому или иному параметру для данного компонента. Если отход сложен по составу и отсутствуют данные по параметрам токсико-экологической безопасности для отдельных компонентов, можно (и целесообразно) экспериментальным путем определить отдельные параметры (DL_{50} , LC_{50} и т.д.) и сформировать систему для отхода в целом.

Если информации по приоритетному перечню не найдено, то используют дополнительные показатели: зона острого или хронического действия, трансформация в окружающей среде, биоаккумуляция и т.д., которых в общей сложности насчитывается более 30.

Величину класса опасности отхода определяют по значениям его индекса токсичности (К), руководствуясь данными таблицы интервалов суммарной величины индекса токсичности компонентов отхода для различных классов опасности, приведенной в справочной литературе.

Параметр токсико-экологической безопасности вещества (или составляющая его компонента) - величина (показатель), которая является одним из критериев его безопасности (или опасности) для окружающей среды и человека. Оценка каждого параметра производится в баллах для всех компонентов отхода.

Для лабораторных отходов уровни токсикоэкологической безопасности рассчитывались по всем имеющимся в справочной литературе параметрам токсичности компонентов отходов и определены стандартизованные нормативы их опасности. Результаты расчетов суммарного индекса токсичности изученных образцов отражены в таблицах 6 и 7. Установлено, что основную опасность в замазученном грунте представляют ацетиленовые фракции нефтепродуктов, за счет которых в основном формируется токсичность отхода (K_i ацетиленовой фракции составляет 61,61 из 134,69 ед., приходящихся на весь отход).

Сравнительно низкая растворимость компонентов исследуемых грунтов в воде свидетельствует о невозможности создания в ней высоких концентраций, что предполагает низкую токсичность водных вытяжек из грунтов. Это подтвердилось в токсикологическом эксперименте на лабораторных животных. Введение белым мышам максимально возможных количеств

Таблица 6 – Результаты расчета индексов токсичности замазученного грунта (проба № 1)

Компоненты отхода	Содержание в пробе C_i , мг/кг	Относительный параметр, X_i	Унифицированный параметр, Z_i	Логарифм норматива W_i , (Lg W_i)	Стандартизированный норматив, W_i	Индекс токсичности, K_i
Нефтепродукты всего, из них:	273000	–	–	–	–	–
Ацетиленовые фракции	191000	2,89	3,52	3,52	3100	61,61
Парафино-нафтяные фракции	10000	3,00	3,67	3,67	4650	2,15
Битумы и асфальтены	7200	3,00	3,67	3,67	4650	1,54
SiO ₂	473700	3,50	4,34	4,41	25800	18,36
Al ₂ O ₃	29400	3,30	4,07	4,07	10400	2,82
Fe ₂ O ₃	143100	3,63	4,51	4,68	48000	2,98
CaO	181500	3,33	4,11	4,12	13200	13,75
MgO	46500	3,71	4,61	4,87	74800	0,62
Na ₂ O	20100	3,07	3,79	3,79	6180	3,25
K ₂ O	46700	3,13	3,85	3,85	7100	6,57
CrO	35200	2,67	3,23	3,23	1698	20,73
P ₂ O ₅	14700	3,66	4,55	4,75	56400	0,26
Mn	5	2,60	3,13	3,13	1350	0,003
Cu	12	2,60	3,13	3,13	1292	0,009
Ti	23	2,50	3,00	3,00	1000	0,023
Mo	12	2,50	3,00	3,00	1000	0,012
Ni	1	1,90	2,20	2,20	158	0,006
V	<5	2,50	3,00	3,00	1000	0,005
Суммарный индекс токсичности $K_c = (\sum K_i)$						134,69
Класс опасности						3

Таблица 7 – Результаты расчета индексов токсичности нейтрализованного грунта (проба № 2)

Компоненты отхода	Содержание в пробе C_i , мг/кг	Относительный параметр, X_i	Унифицированный параметр, Z_i	Логарифм норматива W_i , (LgWi)	Стандартизированный норматив, W_i	Индекс токсичности, K_i
Нефтепродукты всего, из них:	75410	–	–	–	–	–
Ацетиленовые фракции	–	–	–	–	–	–
Парафино-нафтенновые фракции	53190	3,00	3,67	3,67	4650	11,43
Смолы, битумы и асфальтены	22220	3,00	3,67	3,67	4650	4,78
SiO_2	480400	3,50	4,34	4,41	25800	18,62
Al_2O_3	41100	3,30	4,07	4,07	10400	3,95
Fe_2O_3	158100	3,63	4,51	4,68	48000	3,29
CaO	216900	3,33	4,11	4,12	13200	16,43
MgO	28600	3,71	4,61	4,87	74800	0,38
Na_2O	17500	3,07	3,79	3,79	6180	2,83
K_2O	40100	3,13	3,85	3,85	7100	5,64
CrO	6370	2,67	3,23	3,23	1698	3,75
P_2O_5	14740	3,66	4,55	4,75	56400	0,26
Mn	2	2,60	3,13	3,13	1350	0,001
Cu	2	2,60	3,13	3,13	1292	0,001
Ti	7	2,50	3,00	3,00	1000	0,007
Mo	5	2,50	3,00	3,00	1000	0,005
Ni	0,6	1,90	2,20	2,20	158	0,003
V	<0,1	2,50	3,00	3,00	1000	0,000
Суммарный индекс токсичности $K_c = (\sum K_i)$						71,37
Класс опасности						4

насыщенной водной вытяжки из замазученного и нейтрализованного грунта в нативном виде, показал невозможность достижения смертельных исходов у подопытных животных.

Выводы. Проведенные комплексные исследования показали, что характер содержащихся в отходах нефтепродуктов отличается друг от друга – в замазученном грунте они представлены в виде сложных ацетиленовых углеводородов, а в нейтрализованном грунте выявляются в основном парафино-нафтенновые фракции, смолы, битумы и асфальтены. Показано, что замазученный и нейтрализованный грунт также отличаются по фракционному составу. Установлено, что замазученный грунт относится к веществам 3 класса опасности. Основную опасность в замазученном грунте представляют ацетиленовые фракции нефтепродуктов, за счет которых в основном формируется токсичность отхода. Нейтрализованный грунт стал менее токсичным и по суммарному индексу токсичности отнесен к 4 классу опасности (малоопасные). Снижение токсичности нейтрализованного грунта по сравнению с исходным (замазученным) грунтом произошло за счет перевода низкокипящих ацетиленовых фракций нефти в высококипящие, что подтверждает эффективность предложенной технологии. Токсичность неорганической части замазученного и нейтрализованного грунтов оказалась практически идентичной. Это свидетельствует о том, что обезвреживание грунта происходит за счет преобразования содержащихся в нем нефтепродуктов. Определение радиоактивности замазученного и нейтрализованного грунтов показало, что исследованные отходы не относятся к радиоактивным и могут использоваться в хозяйственной деятельности без ограничений.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Jafarinejad S. Petroleum waste treatment and pollution control. Elsevier Inc., 2016. 378 p.
- [2] Пат. 2210439 Россия. Способ нейтрализации загрязнений почвы нефтью или нефтепродуктами / Москвичева Е.В., Винников А.Л., Моршкин Ю.Г., Белявцева О.Н.; опубл. 20.08.03. – Бюл. № 12. – 2 с.
- [3] Badrul I. Petroleum sludge, its treatment and disposal: a review // Int. J. Chem. Sci. 2015. 13(4). P. 1584-1602.
- [4] Кржиж Л., Резник Д. Технология очистки геологической среды от загрязнения нефтепродуктами // Экология производства. – 2007. – № 10. – С. 54.
- [5] Nocentini M., Pinelli D., Fava F. Bioremediation of soil contaminated by hydrocarbon mixtures: the residual concentration problem // Chemosphere. 2000. N 41. P. 1115-1123.
- [6] Консейсао А.А. Разработка новых сорбентов и адгезионных нефтесборщиков для сбора аварийных разливов углеводородов: Дис. ... докт. техн. наук. – Уфа, 2008. – 240 с.
- [7] Земнухова Л.А., Шкорина Е.Д., Филиппова И.А. Изучение сорбционных свойств шелухи риса и гречихи по отношению к нефтепродуктам // Химия растительного сырья. – 2005. – № 2. – С. 51-54.
- [8] Teas Ch., Kalligeros S., Zanikos F., Stourmas S. Investigation of the effectiveness of absorbent materials in oil spill clean up // Desalination. 2001. N 140. P. 259-264.
- [9] Дагуров А.В. Влияние гуматов на токсичность углеводородов нефти: Дис. ... канд. биол. наук: 03.00.16. – Иркутск: Науч.-исслед. инс-т биол. при Иркутском гос. ун-те, 2004. – 137 с.

- [10] Иванов А.А., Юдина Н.В., Мальцева Е. В., Матис Е.Я. Исследование биостимулирующих и детоксицирующих свойств гуминовых кислот различного происхождения в условиях нефтезагрязненной почвы // *Химия растительного сырья*. – 2007. – № 1. – С. 99-103.
- [11] Пат. 2486166 Россия. Способ обезвреживания нефтезагрязненных грунтов, способ обезвреживания отработанных буровых шламов / Куми В.В.; опубл. 27.06.13. – Бюл. № 2. – 2 с.
- [12] Колбасов Г.А. Оценка возможности использования промышленных гуматов при биологической рекультивации нефтезагрязненных торфяных почв: Автореф. дис. ... канд. биол. наук: 03.02.13. – М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2011. – 25 с.
- [13] Джусипбеков У.Ж., Нургалиева Г.О., Куттумбетов М.А., Жумасил Е., Дуйсенбай Д., Сулейменова О.Я. Опыт-промышленные испытания процесса переработки нефтезагрязненного грунта // *Химический журнал Казахстана*. – 2015. – № 3. – С. 234-240.
- [14] Джусипбеков У.Ж., Нургалиева Г.О., Куттумбетов М.А., Жумасил Е. Нейтрализация нефтезагрязненного грунта с применением энергоаккумулирующего вещества на основе гумата // *Мат. Всерос. научно-практ. конф.* – Нижнекамск, 2015. – Т. 1. – С. 88-89.
- [15] ЦВ 5.18.19.01-2005. Методика выполнения измерений содержания элементов в твердых объектах методами спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. – М., 2005. – 23 с.
- [16] ПНД Ф16.1:2.2:2.3:3.36-2002. Методика измерений валового содержания кадмия, кобальта, марганца, меди, никеля, свинца, хрома и цинка в почвах, донных отложениях, осадках сточных вод и отходах методом пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии. – М., 2002. – 22 с.
- [17] ПНД Ф 16.1.21-98. Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в пробах флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02». – М., 1998. – 21 с.
- [18] ПНД Ф 16.1.41-04. Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах почв гравиметрическим методом. – М., 2004. – 12 с.
- [19] ПНД Ф 16.1.38-02. Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в пробах почвы методом капиллярной газо-жидкостной хроматографии. – М., 2002. – 87 с.
- [20] ПНД Ф 16.1.42-04. Методика выполнения измерений массовой доли металлов и оксидов металлов в порошковых пробах почв методом рентгенофлуоресцентного анализа. – М., 2004. – 21 с.
- [21] ГОСТ 30774-2001. Ресурсосбережение. Обращение с отходами. Паспорт опасности отходов. Основные требования. – Введ. 200-07-01. – Минск: ИПК: Изд-во стандартов, 2002. – 20 с.
- [22] Правила отнесения опасных отходов, образующихся в процессе деятельности физических и юридических лиц, к конкретному классу опасности. – Астана, 2005. – 13 с.

REFERENCES

- [1] Jafarinejad S. Petroleum waste treatment and pollution control. Elsevier Inc., 2016. 378 p.
- [2] Pat. 2210439 Rossija. Sposob nejtralizacii zagriznenij pochvy neft'ju ili nefteproduktami / Moskvicheva E.V., Vinnikov A.L., Morosh-kin Ju.G., Beljavceva O.N.; opubl. 20.08.03. Bjul. # 12. 2 p.
- [3] Badrul I. Petroleum sludge, its treatment and disposal: a review // *Int. J. Chem. Sci.* 2015. 13(4). P. 1584-1602.
- [4] Krzhizh L., Reznik D. Tehnologija ochistki geologicheskoy sredy ot zagriznenija nefteproduktami // *Jekologija proizvodstva*. 2007. N 10. P. 54.
- [5] Nocentini M., Pinelli D., Fava F. Bioremediation of soil contaminated by hydrocarbon mixtures: the residual concentration problem // *Chemosphere*. 2000. – N 41. P. 1115-1123.
- [6] Konsejsao A.A. Razrabotka novyh sorbentov i adgezionnyh neftesborshevikov dlja sbora avarijnyh razlivov uglevodorodov: Dis. ... dokt. tehn. nauk. Ufa, 2008. 240 p.
- [7] Zemnuhova L.A., Shkorina E.D., Filippova I.A. Izuchenie sorbci-onnyh svojstv sheluhi risa i grechihhi po otnosheniju k nefteproduktam // *Himija rastitel'nogo syr'ja*. 2005. N 2. P. 51-54.

- [8] Teas Ch., Kalligeros S., Zanikos F., Stournas S. Investigation of the effectiveness of absorbent materials in oil spill clean up // Desalination. 2001. N 140. P. 259-264.
- [9] Dagurov A.V. Vlijanie gumatov na toksichnost' uglevodorodov nefiti: Dis. ... kand. biol. nauk: 03.00.16. Irkutsk: Nauch.-issled. ins-t biol. pri Irkutskom gos. un-te, 2004. 137 p.
- [10] Ivanov A.A., Judina N.V., Mal'ceva E. V., Matis E.Ja. Issledovanie biostimulirujushhih i detoksirujushhih svojstv guminovyh kislot razlichnogo proishozhdenija v uslovijah neftezagrzaznenoj pochvy // Himija rastitel'nogo syr'ja. 2007. N 1. P. 99-103.
- [11] Pat. 2486166 Rossiya. Sposob obezvezhivaniya neftezagrzaznennyh gruntov, sposob obezvezhivaniya otrabotannyh burovyyh shlamov / Kumi V.V.; opubl. 27.06.13. Bjul. # 2. 2 p.
- [12] Kolbasov G.A. Ocenka vozmozhnosti ispol'zovaniya promyshlennyh gumatov pri biologicheskoj rekultivacii neftezagrzaznennyh torfjanyh pochv: Avtoref. dis. ... kand. biol. nauk: 03.02.13. M.: MGU im. M.V. Lo-monosova, 2011. 25 p.
- [13] Dzhusipbekov U.Zh., Nurgalieva G.O., Kuttumbetov M.A., Zhumasil E., Dujsenbaj D., Sulejmenova O.Ja. Opytno-promyshlennye ispytaniya processa pererabotki neftezagrzaznennogo grunta // Himicheskij zhurnal Kazahstana. 2015. N 3. P. 234-240.
- [14] Dzhusipbekov U.Zh., Nurgalieva G.O., Kuttumbetov M.A., Zhumasil E. Nejtralizacija neftezagrzaznennogo grunta s primeneniem jenergoakku-mulirujushhego veshhestva na osnove gumata // Mat. Vseros. nauchno-prakt. konf. Nizhnekamsk, 2015. Vol. 1. P. 88-89.
- [15] CV 5.18.19.01-2005. Metodika vypolnenija izmerenij sodержaniya jelementov v tverdyh ob'ektah metodami spektrometrii s induktivno-svjazannoju plazmoju. M., 2005. 23 p.
- [16] PND F16.1:2.2:2.3:3.36-2002. Metodika izmerenij valovogo so-derzhaniya kadmija, kobal'ta, marganca, medi, nikelja, svinca, hroma i cin-ka v pochvah, donnyh otlozhenijah, osadkah stochnyh vod i othodah metodom plamenoj atomno-absorbicionnoj spektrometrii. M., 2002. 22 p.
- [17] PND F 16.1.21-98. Metodika vypolnenija izmerenij massovoj do-li nefteproduktov v probah fluorimetricheskim metodom na analizatore zhidkosti «Fljuorat-02». M., 1998. 21 p.
- [18] PND F 16.1.41-04. Metodika vypolnenija izmerenij massovoj koncentracii nefteproduktov v probah pochv gravimetricheskim metodom. M., 2004. 12 p.
- [19] PND F 16.1.38-02. Metodika vypolnenija izmerenij massovoj do-li nefteproduktov v probah pochvy metodom kapilljarnoj gazo-zhidkostnoj hromatografii. M., 2002. 87 p.
- [20] PND F 16.1.42-04. Metodika vypolnenija izmerenij massovoj do-li metallov i oksidov metallov v poroshkovyh probah pochv metodom rentgenofluorescentnogo analiza. M., 2004. 21 p.
- [21] GOST 30774-2001. Resursoberezenie. Obrashhenie s othodami. Pasport opasnosti othodov. Osnovnye trebovaniya. Vved. 200-07-01. Minsk: IPK: Izd-vo standartov, 2002. 20 p.
- [22] Pravila otnesenija opasnyh othodov, obrazujushhihsja v processe dejatel'nosti fizicheskikh i juridicheskikh lic, k konkretnomu klassu opasnosti. Astana, 2005. 13 p.

Резюме

Ө. Ж. Жүсіпбеков, Г. О. Нұрғалиева, З. К. Баяхметова, Л.Г. Айтзверт

МУНАЙМЕН ЛАСТАНҒАН ЖӘНЕ БЕЙТАРАПТАЛҒАН ТОПЫРАҚТЫҢ ҚАУІПТІЛІК КЛАСЫН АНЫҚТАУ

Мақалада құрамында мұнай бар қалдықтарды залалсыздандыру мәселесі қаралған. Құрамында мұнай бар қалдықтарды гуматтар негізіндегі энергоакку-мирленген затты қолдану арқылы пайдалы өнімдерге айналдыру технологиясы ұсы-нылды. «Өзенмұнайгаз» АҚ мұнаймен ластанған және бейтарапталған топырағы-ның химиялық құрамы мен қасиеттері зерттелді. Мұнаймен ластанған топырақтың қауіптілігі 3 класс болатын заттарға жататындығы анықталды. Мұнаймен ластанған топырақта негізгі қауіптілікті ацетилендік фракциялар көрсетеді. Бейтарапталған топырақтың улылығы азайып, қауіптіліктің жалпы индексі бойынша 4 класс қауіп-тілікке (аз қауіпті) жатқызылды. Төменгі температурада қайнайтын ацетилендік

фракциялардың жоғары температурады қайнайтынға айналуынан бейтарапталған топырақтың улылығы азаятындығы айқындалды. Мұнаймен ластанған және бейтарапталған топырақтың құрамындағы макро- және микроэлементтердің мөлшері олардың топырақтағы ШПК аз артық немесе кларк деңгейінде және қалдықтардың қауіптілігіне аса көп әсер етпейтіндігі анықталды. Мұнаймен ластанған және бейтарапталған топырақтың радиоактивтілігін анықтау, зерттелген қалдықтардың радиоактивтіге жатпайтындығын және шаруашылықта шектеусіз қолдануға болатындығын көрсетті. Жүргізілген зертханалық тәжірибелер кезінде тәжірибелік жануарлардың қырылуы байқалмады.

Түйін сөздер: мұнай, мұнаймен ластанған топырақ, бейтарапталған топырақ, гуматтар негізіндегі энергоаккумируленген зат, улылық, радиоактивтілік, қауіптілік класы.

Summary

U. Zh. Zhusipbekov, G. O. Nurgalieva, Z. K. Bayakhmetova, L. G. Aizvert

DETERMINATION OF THE HAZARD CLASS OF OIL-CONTAMINATED AND NEUTRALIZED SOIL

In this article was studied recycling problem of oil contented waste. there is a processing technology is proposed for oily waste to useful products by using energy storage substance based on humates. Investigated the chemical composition and properties of polluted and neutralized soils of JSC "Ozenmunaygaz". In the laboratory experiments, the death of experimental animals was not observed. It has been established that the contaminated soil belongs to substances third classes of danger. The main danger in polluted soil is cetylene fractions. Neutralized soil has become less toxic and according to the total toxicity index, it is classified as 4th hazard class (low hazard). It was revealed that the decrease in toxicity of the neutralized soil occurs due to the conversion of low-boiling acetylene into high-boiling oil fractions. It is shown that the content of macronutrients and microelements in oil-oiled and neutralized soil significantly exceeds their MPC in the soil or they are located at the clarke level and have no particular effect on the formation of toxic waste. Determination of the radioactivity of contaminated and neutralized soils showed that the studied wastes are not radioactive and can be used in the household activities without restrictions

Key words: oil, contaminated soil, neutralized soil, energy storage substance based on humates, toxicity, radioactivity, hazard class.