

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. ДЖУСИПБЕКОВ, Г. О. НУРГАЛИЕВА, З. К. БАЯХМЕТОВА,
А. К. ШАКИРОВА, Ж. А. ОРЫНТАЕВА*

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

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННОЙ ПОЧВЫ МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ГУМИНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Аннотация. На модельных системах «почва-нефть» и «почва-бензин» исследованы закономерности влияния различных факторов на процесс сорбции нефти и нефтепродуктов из почвы модифицированными гуминовыми кислотами (препараты МСГК и МАГК). Установлена зависимость степени очистки почвы препаратами МСГК и МАГК от концентрации нефти и бензина (5-25%), температуры (20-80°C) и времени (5-90 мин). В ходе проведенных работ определены оптимальные условия процесса очистки почвы от нефти и нефтепродуктов модифицированными гуминовыми кислотами. Выявлено, что основное количество нефти и нефтепродуктов сорбируется в течение 30-40 мин при температуре 20-30° С. При этом, степень очистки почвы от нефти достигает 99,80%, от бензина – 100,0%. Химические и физико-химические исследования показали, что при сорбции нефти и нефтепродуктов из почвы модифицированными гуминовыми кислотами протекают реакции окисления и деструкции углеводородов и связывание ионов тяжелых металлов в комплексы с гуминовыми кислотами. Образование комплексных соединений переводит их в безопасную и недоступную форму, что снижает опасность загрязнения окружающей среды.

Ключевые слова: нефть, бензин, нефтепродукты, нефтезагрязненная почва, модифицированные гуминовые кислоты, сорбция, степень очистки.

Введение. Несмотря на разработку и использование процессов безотходной технологии нефтеперерабатывающих производств, модернизацию средств добычи нефти, совершенствование процессов хранения и транспортировки нефти, уровень загрязнения почвы нефтью и нефтепродуктами остается достаточно высоким. Под влиянием нефти и ее компонентов изменяется численность полезных почвенных микроорганизмов, уменьшается активность окислительно-восстановительных и гидролитических ферментов, ухудшаются агрофизические, агрохимические и биологические свойства почвы, снижается обеспеченность почвы подвижными формами азота и фосфора. Нефтезагрязнение способствует деградации и выводу из сельскохозяйственного оборота значительных территорий [1, 2]. Очистка почвы от нефти сопряжена с рядом трудностей, в зависимости от конкретных условий используются совокупность различных методов [3-8]. На АО «Озенмунайгаз» (Мангистауская обл.) используется метод складирования (механический способ) очистки нефтезагрязненного (замазученного) грунта. Однако, складирование замазученного грунта в полигонах создает очаги

вторичного загрязнения. По термическому методу производят обжиг загрязненной нефтью почвы в специальных печах. После термической обработки в очищенной почве могут остаться новообразованные полициклические ароматические углеводороды – источник канцерогенной опасности. Поэтому разработка новых эффективных способов очистки почвы от нефти и нефтепродуктов является актуальной.

Коллоидно-химические, сорбционные, комплексообразующие, протекторные свойства, а также высокая химическая активность и способность к модификации гуминовых кислот позволяют использовать их для очистки почвы и различных сред от неорганических и органических токсикантов [9-15]. Авторами [14, 15] рассмотрена проблема детоксикации и биоремедиации буровых шламов, нефтезагрязненных почв и грунтов с использованием гуминовых препаратов «Гумиком» и «Гумигель». Определены оптимальные дозы внесения гуминовых препаратов для детоксикации модельных образцов почв.

В связи с вышеизложенным, целью данной работы является исследование закономерностей влияния различных факторов на процесс очистки почвы от нефти и нефтепродуктов модифицированными гуминовыми кислотами в модельных опытах.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исходного компонента использовали гуминовую кислоту, полученную из бурых углей Ой-Карагайского месторождения (Алматинская обл.), которая имеет следующую характеристику, мас. %: выход свободных гуминовых кислот (HA^{daf}) – 38,42; C^{daf} – 60,17; H^{daf} – 4,20; O^{daf} – 28,09; N^{daf} – 1,43. Модификацию гуминовой кислоты осуществляли при температуре 20°C в течение 30-60 мин при соотношении Т:Ж=1:3 с использованием 0,25-1,0% растворов серной и азотной кислот.

ИК-спектры исследуемых образцов снимали на ИК-Фурье-спектрометре модели «ThermoElectron» (фирма Nicolet 5700, США) в таблетках с КВг в диапазоне волновых чисел 4000-400 cm^{-1} . Отнесение полос поглощения в ИК-спектрах проводили в соответствии с литературными данными [16, 17].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На модельных системах «почва-нефть» и «почва-бензин» установлены зависимости степени очистки почвы от времени (5-90 мин), концентрации нефти и бензина (5-25%) и температуры (20-80° С). В качестве сорбента использовали препараты МСГК и МАГК (модифицированные серной и азотной кислотами гуминовые кислоты). Опыты проводились при норме сорбента – 0,3 мас. % в статических условиях.

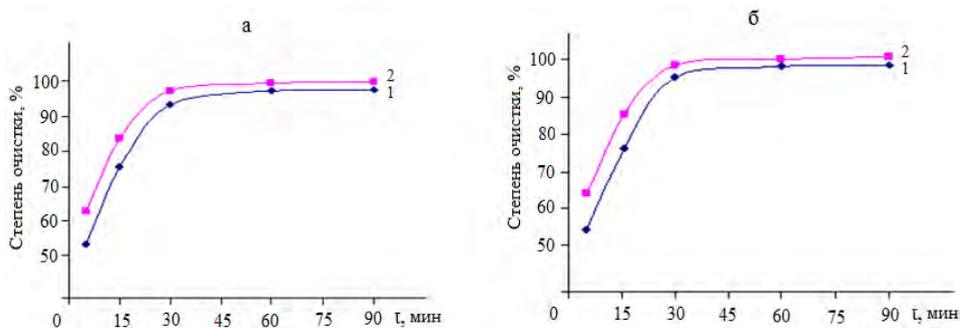


Рисунок 1 – Зависимость степени очистки почвы от нефти (а) и бензина (б) от времени:
1 – препарат МСГК; 2 – препарат МАГК

Анализ представленных на рисунке 1 данных показывает, что степень очистки почвы от нефти и нефтепродуктов зависит от продолжительности процесса сорбции. Например, при концентрации нефти в почве 15% с увеличением времени процесса сорбции от 5 до 90 мин при использовании препарата МСГК степень очистки почвы от нефти повышается с 53,30 до 98,50% (рисунок 1а, кривая 1), а при применении препарата МАГК – соответственно с 62,70 до 99,80% (кривая 2). Такие же закономерности установлены при очистке почвы от бензина (рисунок 1, б). В указанных условиях степень очистки почвы от бензина с использованием препаратов МСГК и МАГК достигает 99,20 и 100,0%. Как видно из рисунка 1, основное количество нефти и нефтепродуктов сорбируется в течение 30-40 мин.

Полученные данные показали (рисунок 2), что при увеличении концентрации нефти и бензина с 5 до 25% степень очистки почвы уменьшается. Так, за 30 мин процесса сорбции при содержании нефти в почве 5% степень очистки препаратами МСГК и МАГК составляет 97,0 и 99,1%, а при содержании нефти 25% степень сорбции нефти уменьшается соответственно до 83,4 и 87,8% (рисунок 2а). В этих же условиях степень очистки почвы от

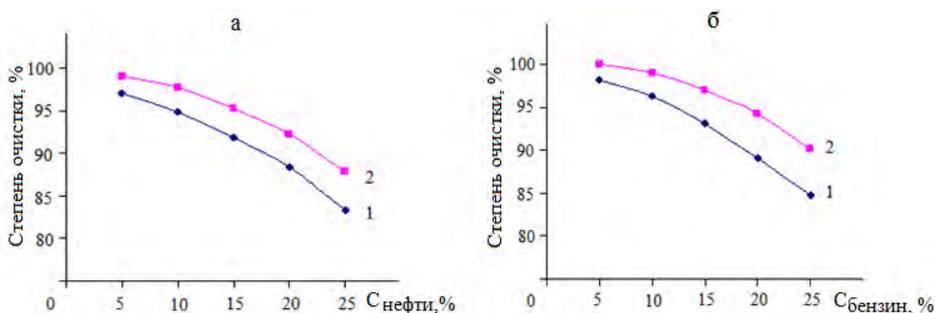


Рисунок 2– Влияние концентрации нефти (а) и бензина (б) на степень очистки почвы:
1 – препарат МСГК; 2 – препарат МАГК

бензина препаратом МСГК снижается с 98,23 до 84,83%, а препаратом МАГК от 100,0 до 90,11% (рисунок 2, б). Видимо, поры модифицированных гуминовых кислот заполняются нефтью и их сорбционная способность уменьшается.

Из представленных в таблице экспериментальных данных следует, что рост температуры от 20 до 80° С способствует незначительному повышению степени очистки почвы от нефти и бензина модифицированными гуминовыми кислотами. Так, при 20° С за 30 мин процесса при концентрации нефти и бензина в почве 15% степень очистки при использовании модифицированной серной кислотой гуминовых кислот составляет соответственно 93,20 и 95,20%, а при применении модифицированных азотной кислотой гуминовых кислот соответственно – 97,10 и 98,50%. При повышении температуры до 80° С степень очистки почвы от нефти и бензина достигает 95,99 и 99,10%. Полученные результаты свидетельствуют, что основное количество нефти сорбируется при температуре 20-30° С. Дальнейшее увеличение температуры процесса не приводит к заметному росту эффективности процесса сорбции.

Влияние температуры на степень очистки почвы от нефти и бензина

Температура, °С	Степень очистки, %	
	препарат МСГК	препарат МАГК
Нефть		
20	93,20	97,10
40	93,41	97,22
60	93,46	97,28
80	93,50	97,31
Бензин		
20	95,20	98,50
40	95,89	98,70
60	95,91	98,90
80	95,99	99,10

На основании проведенных исследований установлены общие закономерности влияния различных факторов на процесс сорбции нефти и нефтепродуктов из почвы модифицированными гуминовыми кислотами (препараты МСГК и МАГК), определены оптимальные условия процесса: норма сорбента – 0,3 мас.ч, τ – 30-40 мин, $t_{пр}$ – 20-30 °С.

Анализ ИК-спектров исследуемых образцов почвы (рисунок 3) показывает отсутствие в спектре полос поглощения, характерных для нефти после очистки нефтезагрязненной почвы модифицированными гуминовыми кислотами [16, 17]. Так, на ИК-спектре образцов почвы после сорбции нефти препаратом МАГК (кривая 3) отсутствуют полосы поглощения ароматических структур в области 3040-3010, 1790-1780, 1620-1600 и 1460-1450 см⁻¹,

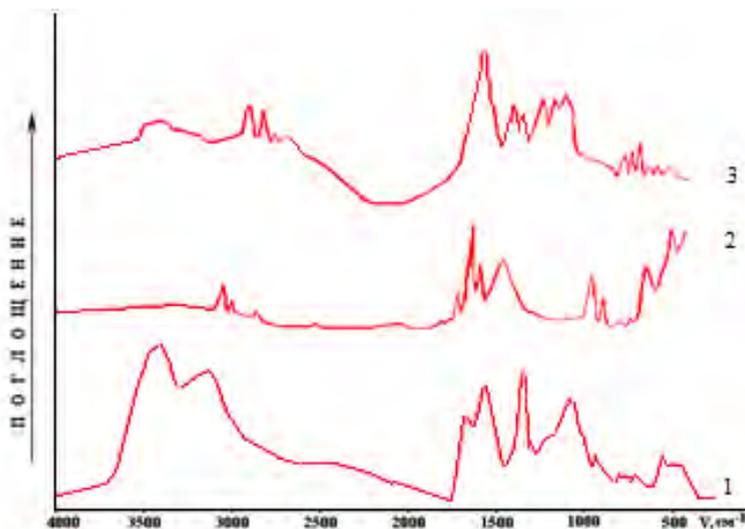


Рисунок 3 – ИК-спектры исследуемых образцов:
1 – препарат МАГК; 2 – нефтезагрязненная почва; 3 – почва после очистки

а также полосы поглощения неорганических ионов при $960\text{--}480\text{ см}^{-1}$. Однако появляются полосы поглощения валентных колебаний алифатических структур в области $2940\text{--}2920$ и $2870\text{--}2850\text{ см}^{-1}$, карбоксилат-ионов при $1585\text{--}1570$ и $1400\text{--}1390\text{ см}^{-1}$, деформационных и валентных колебаний ОН, С-Н, С-С, С-О-связей в области $1210\text{--}1200, 1080\text{--}1060\text{ см}^{-1}$, валентных колебаний карбоксилов, фенольных групп, хинонов в комплексах при $800\text{--}500\text{ см}^{-1}$, парафинов при $760\text{--}755\text{ см}^{-1}$ и битумов при $730\text{--}725\text{ см}^{-1}$ [16, 17]. Это свидетельствует о том, что при сорбции нефти модифицированными гуминовыми кислотами происходит изменение состава нефти, т.е. протекают реакции окисления углеводов и комплексообразование ионов тяжелых металлов с гуминовыми кислотами.

Из-за полифункциональности, гетерогенности, сложности гуминовых кислот и многокомпонентности состава нефти трудно представить химизм процесса сорбции. Однако, на основании полученных результатов предполагаем, что при сорбции нефти из почвы модифицированными гуминовыми кислотами происходит окисление углеводов нефти и связывание ионов тяжелых металлов в комплексы с гуминовыми кислотами. Связанные в гуматы токсичные катионы металлов становятся малоподвижными, недоступными и безопасными.

Выводы. На основании проведенных на модельных системах исследований установлено влияние различных факторов на процесс сорбционной очистки почвы от нефти и нефтепродуктов модифицированными гуминовыми кислотами, определены оптимальные условия процесса. Степень очистки почвы от нефти при температуре $20\text{--}30^\circ\text{ С}$ в течение $30\text{--}40$ мин

достигает 99,80%, а от бензина – 100,0%. Проведенные химические и физико-химические исследования показали, что после сорбции нефти препаратами МСГК и МАГК в образцах отсутствуют углеводороды, характерные для нефти, протекают реакции окисления и деструкции углеводородов нефти, комплексообразования ионов тяжелых металлов с гуминовыми кислотами. При этом образование комплексных соединений ионов тяжелых и токсичных металлов с гуминовыми кислотами переводит их в безопасную и недоступную форму.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Давыдова С.Л., Тагасов В.И. Нефть как топливный ресурс и загрязнитель окружающей среды. – М.: РУДН, 2004. – 131 с.
- [2] Обревко Л.А., Фролова В.А., Даришева А.М. Экологические проблемы и утилизация отходов нефтяной промышленности. – Алматы: КазгосИНТИ, 2002. – 120 с.
- [3] Ягафарова Г.Г., Леонтьева С.В., Сафаров А.Х., Ягафаров И.Р. Современные методы переработки нефтешламов. – М.: Химия, 2010. – 190 с.
- [4] Абдибаттаева М.М., Садуов К. Разработка новых способов очистки нефтезагрязненных грунтов и нефтешламов с применением солнечной энергии // Экологические технологии. – 2012. – № 12. – С. 122-126.
- [5] Nenkova S., Nikolova P. Treatment of oily polluted soil using lignin fibrous compositions // Uniu. Chem. Technol. Andmet. – 2005. – N 1. – С. 25-28.
- [6] 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.
- [7] Cerqueira V.S., Peralba M.C.R., Camargo F.A.O., Bento F.M. Comparison of bioremediation strategies for soil impacted with petrochemical oily sludge // International Biodeterioration & Biodegradation. – 2014. – Vol. 95. – P. 338-345.
- [8] Evdokimova G.A., Gershenkop A.Sh., Mozgova N.P., Myazin V.A., Fokina N.V. Soils and waste water purification from oil products using combined methods under the North conditions // J. Environ. Sci. – 2012. – Vol. 47(12). – P. 1733-1738.
- [9] Карпюк Л.А. Алкоксильные производные гуминовых веществ: синтез, строение и сорбционные свойства: Дис. ... канд. химич. наук: 02.00.03. – М., 2008. – 187 с.
- [10] Изосимов А.А. Физико-химические свойства, биологическая активность и детоксицирующая способность гуминовых препаратов, отличающихся генезисом органического сырья: Дис. ... канд. биол. наук: 03.02.08. – М., 2016. – 148 с.
- [11] Perminova I., Hatfield K. Use of humic substances to remediate polluted environments: from theory to practice. – Springer, 2005. – P. 3-36.
- [12] Тихонов В.В., Лисовицкая О.В. Использование гуминовых кислот, сорбированных на микроорганизмах, в ликвидации нефтяных загрязнений // Материалы VI Всерос. науч. конф. с междунар. участием «Гуминовые вещества в биосфере». – Сыктывкар, 2014. – С. 147-150.
- [13] Якименко О.С., Степанов А.А. Оценка возможности применения гуматов для ремедиации загрязненных городских почв // Материалы VI Всерос. науч. конф. с междунар. участием «Гуминовые вещества в биосфере». – Сыктывкар, 2014. – С. 156-159.
- [14] Мокроусова М.А., Глушанкова И.С. Ремедиация буровых шламов и нефтезагрязненных грунтов с использованием гуминовых препаратов // Транспорт. Транспортные Сооружения. Экология. – 2015. – № 2. – С. 57-72.
- [15] Козлова Е.Н., Степанов А.Л., Лысак Л.В. Влияние бактериально-гумусовых препаратов на биологическую активность почв, загрязненных нефтепродуктами и тяжелыми металлами // Почвоведение. – 2015. – № 4. – С. 452-461.
- [16] Шакс И.А., Файзуллина Е.М. Инфракрасные спектры ископаемого органического вещества. – М.: Недра, 1974. – 131 с.
- [17] Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. – М.: Изд-во МГУ, 1990. – 325 с.

REFERENCES

- [1] Davydova S.L., Tagasov V.I. Neft' kak toplivnyj resurs i zagrjaznitel' okruzhajushhej sredy. M.: RUDN, 2004. 131 p.
- [2] Obrevko L.A., Frolova V.A., Darisheva A.M. Jekologicheskie problemy i utilizacija othodov neftjanoy promyshlennosti. Almaty: KazgosINTI, 2002. 120 p.
- [3] Jagafarova G.G., Leont'eva S.V., Safarov A.H., Jagafarov I.R. Sovremennye metody pererabotki nefteshlamov. M.: Himija, 2010. 190 p.
- [4] Abdibattaeva M.M., Saduov K. Razrabotka novyh sposobov ochistki neftezagrjaznennyh gruntov i nefteshlamov s primeneniem solnečnoj jenerгии // Jekologicheskie tehnologii. 2012. N 12. P.122-126.
- [5] Nenkova S., Nikolova P. Treatment of oily polluted oil using lign in fibrous compositiobs // Uniu. Chem. Technol. Andmet. 2005. N 1. P. 25-28.
- [6] Teas Ch., Kalligeros S., Zanicos F., Stournas S. Investigation of the effectiveness of bent materials in oils spill cleanup // Desalination. 2001. N 140. P. 259-264.
- [7] Cerqueira V.S., Peralba M.C.R., Camargo F.A.O., Bento F.M. Comparison of bioremediation strategies for soil contaminated with petrochemical oily sludge // International Biodeterioration & Biodegradation. 2014. Vol. 95. P. 338-345.
- [8] Evdokimova G.A., Gershenkop A.Sh., Mozgova N.P., Myazin V.A., Fokina N.V. Soils and wastewater purification from oil products using combined methods under the North conditions // J. Environ. Sci. 2012. Vol. 47(12). P. 1733-1738.
- [9] Karpjuk L.A. Alkoksil'nye proizvodnye guminovyh veshhestv: sintez, stroenie i sorbcionnye svojstva: Dis. ... kand. himich. nauk: 02.00.03. M., 2008. 187 p.
- [10] Izosimov A.A. Fiziko-himicheskie svojstva, biologicheskaja aktivnost' i detoksirujushhaja sposobnost' guminovyh preparatov, otlichajushhijhsja genezisom organicheskogo syr'ja: Dis. ... kand. biol. nauk: 03.02.08. M., 2016. 148 p.
- [11] Perminova I., Hatfield K. Use of humic substances to remediate polluted environments: from the orytopractice. Springer, 2005. P. 3-36.
- [12] Tihonov V.V., Lisovickaja O.V. Ispol'zovanie guminovyh kislot, sorbirovannyh na mikroorganizmah, v likvidacii neftjanyh zagrjaznenij // Materialy VI Vseros. nauch. konf. s mezhdunar. uchastiem «Guminovye veshhestva v biosfere». Syktyvkar, 2014. P. 147-150.
- [13] Jakimenko O.S., Stepanov A.A. Ocenka vozmozhnosti primeneniya gumatov dlja remediacii zagrjaznennyh gorodskih pochv // Materialy VI Vseros. nauch. konf. s mezhdunar. uchastiem «Guminovye veshhestva v biosfere». Syktyvkar, 2014. P.156-159.
- [14] Mokrousova M.A., Glushankova I.S. Remediacija burovyh shlamov i neftezagrjaznennyh gruntov s ispol'zovaniem guminovyh preparatov // Transport. Transportnye Sooruzhenija. Jekologija. 2015. N 2. P. 57-72.
- [15] Kozlova E.N., Stepanov A.L., Lysak L.V. Vlijanie bakterial'no-gumusovyh preparatov na biologicheskiju aktivnost' pochv, zagrjaznennyh nefteproduktami i tjazhelymi metallami // Pochvovedenie. 2015. N 4. P.452-461.
- [16] Shaks I.A., Fajzullina E.M. Infekrasnye spektry iskopaemogo organicheskogo veshhestva. M.: Nedra, 1974. 131 p.
- [17] Orlov D.S. Gumusovye kisloty pochv i obshhaja teorija gumifikacii. M.: Izd-vo MGU, 1990. 325 p.

Резюме

*Ө. Ж. Жүсіпбеков, Г. О. Нұрғалиева, З. К. Баяхметова,
А. Қ. Шакирова, Ж. А. Орынтаева*

МУНАЙМЕН ЛАСТАНҒАН ТОПЫРАҚТЫ ТҮРЛЕНДІРІЛГЕН
ГУМИН ҚЫШҚЫЛДАРЫМЕН ТАЗАРТУ ҮРДІСІН ОҢТАЙЛАНДЫРУ

«Топырақ-мұнай» и «топырақ-бензин» модельдік жүйесінде мұнай және мұнай өнімдерін топырақтан түрлендірілген гумин қышқылдарымен (МСГК және МАГК

препараттары) сорбциялау үрдісіне әртүрлі факторлардың әсер ету заңдылықтары зерттелді. Топырақты МСГК және МАГК препараттарымен тазарту дәрежесінің мұнай мен бензиннің концентрациясына (5-25%), температураға (20-80° С) және уақытқа (5-90 мин) тәуелділігі анықталды. Жүргізілген зерттеулер кезінде топырақтымұнай және мұнай өнімдерінен түрлендірілген гумин қышқылдарымен тазарту үрдісінің оңтайлы жағдайлары айқындалды. Мұнай және мұнай өнімдерінің негізгі бөлігі 30-40 минутта 20-30° С температурада сорбцияланатындығы анықталды. Топырақтың мұнайдан тазару дәрежесі 99,80%, бензиннен – 100,0% жетеді. Химиялық және физикалық-химиялық зерттеулер мұнай және мұнай өнімдерін топырақтан түрлендірілген гумин қышқылдарымен сорбциялағанда көмірсутектердің тотығу мен деструкция және ауыр металдардың иондарының гумин қышқылдарымен кешен түзу реакцияларының жүретіндігін көрсетті. Кешенді қосылыстардың түзілуі бұларды қауіпсіз және қолжетімсіз түрге ауыстырып, қоршаған ортаның ластануын азайтады.

Түйін сөздер: мұнай, бензин, мұнай өнімдері, мұнаймен ластанған топырақ, түрлендірілген гумин қышқылдары, сорбция, тазарту дәрежесі.

Summary

*U. Zh. Dzhusipbekov, G. O. Nurgalieva, Z. K. Bayakhmetova,
A. K. Shakirova, J. A. Oryntaeva*

OPTIMIZATION OF OIL-POLLUTED SOIL CLEANING PROCESS BY MODIFIED HUMIN ACIDS

On model systems “soil-oil” and “soil-gasoline” were investigated the regularities of influence of various factors on the process of sorption of oil and oil products from the soil by modified humic acids (drugs of MGCC and MAGK). The dependence of purification degree of soil with drugs of MGCC and MAGK on the concentration of oil and gasoline (5-25%), temperature (20-80 °C) and time (5-90 min) were established. In the research carried out the optimum conditions for the cleaning process of soil from oil and oil products with modified humic acids were determined. It was revealed that the main amount of oil and oil products is absorbed for 30-40 minutes at a temperature of 20-30 °C. At the same time, the purification degree of soil from oil reached 99.80%, from gasoline - 100.0%. Chemical and physico-chemical studies have shown that during the sorption of oil and oil products from the soil with modified humic acids occurs process of oxidation and hydrocarbons degradation and the binding of heavy metal ions into complexes with humic acids. The formation of complex compounds transformed them into a safe and inaccessible form, which reduces the risk of environmental pollution.

Key words: oil, gasoline, oil products, oil-contaminated soil, modified humic acids, sorption, degree of purification.