

УДК 543.544

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ СОРБЕНТОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ ДЛЯ ОЧИСТКИ ПОЧВ ОТ НЕФТЯНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ¹

© 2005 А.В. Буланова, И.В. Грецкова, О.В. Муратова²

В статье рассматриваются основные этапы очистки почвы от нефти и нефтепродуктов. Исследованы сорбционные свойства сорбентов (песка, мха, керамзита и опилок), применяемых для очистки почвы от нефти и нефтепродуктов. Результаты показали, что лучшими сорбционными свойствами обладают опилки.

Введение

В последнее десятилетие обострились вопросы, связанные с влиянием нефтяного производства на экологическую ситуацию в различных регионах, поскольку масштабы использования нефти постоянно возрастают. Нефть и нефтепродукты являются одним из основных и крупномасштабных загрязнителей окружающей среды. Только по официальным данным, в России потери нефти и нефтепродуктов достигают почти 5 млн т в год; а в мире при добыче, транспортировке, хранении и использовании теряется около 50 млн т нефти и нефтепродуктов ежегодно [1].

Для России проблема ликвидации разливов нефти особенно актуальна, поскольку на ее территории в настоящее время эксплуатируется более 550 тыс. км трубопроводов [2]. Физический и моральный износ технического оборудования, отсутствие надлежащего ведомственного контроля за его состоянием, а также нехватка обслуживающего персонала и его низкая квалификация приводят к росту числа аварий.

Согласно официальным данным, в настоящее время в России нуждается в рекультивации 1,2 млн га земель, пострадавших от различного типа загрязнений [3]. Абсолютное большинство аварийных разливов нефти вызывают сильные и во многом необратимые повреждения природных комплексов.

¹Представлена доктором химических наук профессором Л.А. Онучак.

²Буланова Анджела Владимировна (bulanova@ssu.samara.ru), Грецкова Ирина Викторовна, Муратова Оксана Валерьевна, кафедра общей химии и хроматографии Самарского государственного университета, 443011, Россия, г. Самара, ул. Акад. Павлова, 1.

При этом нефть проникает в глубокие слои почвы, вплоть до грунтовых вод. В органогенных горизонтах происходит аккумуляция высокомолекулярных компонентов нефти, содержащих смолисто-асфальтеновые вещества и циклические соединения. Метановые углеводороды, смолы и асфальтены плохо разлагаются, ухудшают водно-физические свойства почв. Наиболее подвижные легкие фракции могут проникать до грунтовых вод, но значительная их часть разлагается и испаряется в течение года.

Как показано в работе [4], загрязнение углеводородами нефти вызывает необратимые изменения морфологии, физических и химических свойств почвы. Так, например, при загрязнении техногенными углеводородами в почвах в первую очередь изменяются морфологические свойства: окраска и сложение. Стирание черт естественного профиля сопровождается появлением интенсивного черного цвета, образованием битуминозной корки на поверхности, уплотнением сложения. Все это неизбежно вызывает снижение и даже полную утрату почвенного плодородия, приводит к изменению экологических функций почв, что сопровождается снижением биоразнообразия [5]. Кроме того, углеводороды нефти способны образовывать в процессе трансформации токсичные соединения, обладающие канцерогенными, тератогенными и мутагенными свойствами, стойкостью к микробиологическому расщеплению и способностью переходить в растения, что значительно снижает качество возделываемых культур и создает угрозу для здоровья человека и животных [2].

Таким образом, наблюдаемая на загрязненных нефтью и нефтепродуктами территориях деградация почв позволяет ученым отнести их к районам экологического бедствия, поэтому проблема рекультивации загрязненных нефтью почв приобретает исключительное значение.

Основные этапы очистки почвы от нефти и нефтепродуктов

В зависимости от степени деградации нефти в почве и ее состава, принципы выбора приемов и методов рекультивации должны быть различными. В настоящее время существует большое количество методов, с помощью которых снижают и ликвидируют загрязнения нефтью и нефтепродуктами [6].

Технология рекультивации включает в себя четыре основных этапа очистки. На первом этапе очистка проводится с использованием механических методов очистки почвы от нефти и нефтепродуктов. К ним относят обваловку загрязнения, замену почвы и откачку нефти в емкости [7]. Эти первичные мероприятия необходимы при крупных разливах нефти и нефтепродуктов, их осуществляют с помощью специального оборудования. Удаление нефти с поверхности почвы проводится с помощью специальных насосов. Сгребание загрязненного слоя осуществляется бульдозерами, экскаваторами, автомашинами или тракторами, после чего происходит захоронение слоя почвы, загрязненного нефтью. При этом возникает проблема

с выбором места их расположения, так как они становятся источниками вторичного загрязнения.

На втором этапе применяют физико-химические методы: промывку почвы, сорбцию нефти и нефтепродуктов с поверхностного почвенного слоя, электрохимическую очистку почвы и т.д. [6]. Промывку почвы проводят в специальных установках (например, в промывных барабанах) с применением моющих веществ, детергентов, затем промывные воды отстаиваются в гидроизолированных прудах или емкостях, где впоследствии проводят их разделение и очистку. Среди способов промышленной очистки грунтов большая роль отводится электрохимическому способу [8]. Он основан на использовании поля постоянного электрического тока и предполагает использование специальных устройств для очистки почвы.

На третьем этапе используются биологические методы, включающие применение гуминовых кислот, микроорганизмов (МО) и биотехнологии для очистки от нефтяных загрязнений. В литературных источниках рассмотрены разработки различных фирм в области применения МО и биотехнологии для очистки от нефтяных загрязнений [9–11]. Применение этих методов способствует росту численности и активности МО, участвующих в разложении углеводов нефти, которые после нанесения их на очищаемую поверхность прикрепляются к пленке нефти на разделе фаз нефть–вода и включаются в процесс биodeградации углеводов до полного исчезновения компонентов нефти. Поэтому обработка нефтезагрязненных почв активными штаммами нефтеокисляющих МО считается наиболее перспективным методом борьбы с нефтяными загрязнениями. Применение гуминовых кислот (важнейшей части гумуса, которая определяет основные свойства почв и их плодородие) также дает хороший экологический эффект, который заключается в быстром восстановлении естественных геобиохимических процессов, поскольку гуминовые вещества обеспечивают устойчивость биосферы к интенсивному антропогенному воздействию.

На четвертом этапе применяют агротехнические приемы: рыхление, внесение минеральных удобрений, химическую мелиорацию и посев трав (фитомелиорацию) [6]. С их помощью можно ускорить процесс самоочищения загрязненных нефтью почв с помощью углеводородокисляющих микроорганизмов, входящих в состав естественного микробиоценоза. Так, рыхление загрязненных почв увеличивает диффузию кислорода, снижает концентрацию углеводов в почве, обеспечивает разрыв поверхностных пор, насыщенных нефтью, в то же время способствует равномерному распределению компонентов нефти и нефтепродуктов в почве и увеличению активной поверхности взаимодействия. При использовании рыхления создается оптимальный газо-воздушный и тепловой режим, растет численность микроорганизмов и их активность, а также увеличивается скорость биохимических процессов. Внесение биогенных элементов в виде минеральных удобрений, а также посев в загрязненную почву трав с разветвленной корневой системой способствуют ускорению разложения углеводов нефти.

Применение сорбции при очистке почв от нефти и нефтепродуктов

Наиболее эффективным и доступным методом быстрого сбора нефти при аварийных разливах является сорбция — использование различных сорбентов, которые образуют за счет процессов сорбции агрегаты при контакте с нефтью [12]. Сбор и удаление нефти и нефтепродуктов с любой поверхности с помощью сорбентов осуществляются несколькими способами: методом простого расстилания (типа "промокашки"), нанесением формованных или дисперсных сорбентов, а также с помощью специальных валков с нанесенным на их рабочую поверхность сорбирующим материалом. Сейчас в мире при ликвидации разливов нефти предлагается использовать около двух сотен сорбентов, которые можно классифицировать по разным признакам [6].

Для производства сорбентов используется различное сырье. В России существуют собственные технологии производства нефтяных сорбентов из местного сырья и отходов [13]. В мире производят как однокомпонентные сорбенты, так и многокомпонентные сорбенты, состоящие из природного сырья (торфа или его смеси с сапропелем) и модификаторов (солей двухвалентных металлов гуминовых кислот). Особую группу составляют биосорбенты. В последнее время широкое применение в промышленности находят природные сорбенты [14, 15]. Их широкое распространение в природе, низкая стоимость и простая технология применения наряду с достаточно высокими сорбционными свойствами делают перспективным использование этого природного сырья в качестве сорбентов для очистки почвы от нефтезагрязнений. На территории Самарской области имеются крупные месторождения песка, глины; в лесах большое скопление мха; развиты производство керамзита и деревоперерабатывающая промышленность. Именно поэтому песок, мох, опилки и керамзит были выбраны нами в качестве сорбентов.

В настоящей работе изучали сорбционные свойства природных сорбентов при очистке почв, искусственно загрязненных компонентами, входящими в состав легких фракций нефти (н-деканом, бензолом, толуолом, о-ксилолом и м-ксилолом).

Экспериментальная часть

Исследуемые сорбенты промывали дистиллированной водой и сушили при комнатной температуре до постоянной массы.

Пробоподготовку проводили следующим образом: в образцы почв массой 5 г вносили по 0.2 г каждого компонента в смеси, составляющих легкую фракцию нефти. Затем на нее помещали сорбент (соотношение масс почвы и сорбента 1:1) и выдерживали в течение 1, 3, 5 и 7 дней. По прошествии обозначенного времени образцы почвы, с которых предварительно был уда-

лен сорбент, экстрагировали с 25 мл н-гексана в течение 1 ч. Полученный экстракт фильтровали, трижды промывали на фильтре экстрагентом порциями по 5 мл и упаривали на песчаной бане до объема 1 мл.

Газохроматографический анализ почвенных экстрактов проводили на хроматографе "Цвет-500М" на колонке с неподвижной фазой 1,2,3-трис-(β -цианэтокси)пропаном. Получены хроматограммы почвенных экстрактов.

Для количественного хроматографического анализа использовали метод контролируемой внутренней нормализации, потому что на хроматограммах почвенных экстрактов после 1, 3, 5 и 7 дней сорбции отсутствовали пики некоторых соединений, внесенных в почву [16, 17].

Результаты количественного хроматографического анализа почвенных экстрактов, полученных после очистки почвы различными сорбентами, представлены в табл. 1–4.

Обсуждение результатов

Исследование песка в качестве сорбента при очистке почвы от легких фракций нефти показало, что его сорбционные способности невелики (табл. 1). Так, количество н-декана в почве мало снижается даже на 7 день проведения сорбции и составляет 0.18 г на 5 г почвы. С 1 по 7 день проведения сорбции постепенно снижается уровень ароматических углеводородов, так на 3 день в пробе не обнаружен бензол, на 5 день — толуол, в пробе 7 дня обнаружено небольшое количество м-ксилола и о-ксилола — 0.05 г и 0.03 г на 5 г почвы соответственно.

Таблица 1

Результаты количественного хроматографического анализа почвенных экстрактов, полученных после очистки почвы песком

Вещество	1 день	3 день	5 день	7 день
	Найдено, г			
Декан	0.2	0.2	0.2	0.180±0.004
Бензол	0.060±0.006	–	–	–
Толуол	0.070±0.005	0.020±0.005	–	–
м-Ксилол	0.170±0.006	0.130±0.005	0.090±0.006	0.050±0.008
о-Ксилол	0.140±0.007	0.110±0.007	0.050±0.008	0.030±0.006

Исследование мха в качестве сорбента показало, что он хорошо извлекает ароматические углеводороды из загрязненной почвы (табл. 2). Так в первый день проведения сорбции в экстрактах не обнаружен бензол, а количество толуола, м-ксилола и о-ксилола наполовину меньше внесенного. После 7 дней сорбции из всех ароматических углеводородов обнаружено лишь следовое количество м-ксилола. На протяжении 7 дней проведения сорбции незначительно снижается количество н-декана и в последний день составляет 0.13 г на 5 г почвы.

Таблица 2

Результаты количественного хроматографического анализа почвенных экстрактов, полученных после очистки почвы мхом

Вещество	1 день	3 день	5 день	7 день
	Найдено, г			
Декан	0.180±0.007	0.160±0.007	0.160±0.006	0.130±0.005
Бензол	–	–	–	–
Толуол	0.060±0.006	–	–	–
м-Ксилол	0.150±0.009	0.070±0.004	след.	след.
о-Ксилол	0.110±0.007	0.040±0.007	след.	–

Исследование опилок как сорбента для очистки почвы от легких фракций нефти показало, что они обладают лучшими сорбционными свойствами (табл. 3). В 1 день проведения адсорбции из ароматических углеводородов в экстрактах не обнаружен бензол, толуола следовое количество; м-ксилола и о-ксилола 0.1 г и 0.06 г на 5 г почвы соответственно, в экстрактах 5 и 7 дня ароматические углеводороды не обнаружены. Таким образом, после 7 дней проведения сорбции в экстрактах не обнаружены ароматические углеводороды, а н-декана лишь следовое количество.

Таблица 3

Результаты количественного хроматографического анализа почвенных экстрактов, полученных после очистки почвы опилками

Вещество	1 день	3 день	5 день	7 день
	Найдено, г			
Декан	0.190±0.004	0.180±0.006	0.110±0.007	след.
Бензол	–	–	–	–
Толуол	след.	–	–	–
м-Ксилол	0.100±0.006	след.	–	–
о-Ксилол	0.060±0.007	след.	–	–

В результате анализа экстрактов, полученных при использовании в качестве сорбента керамзита (табл. 4), обнаружили, что он хорошо извлекает ароматические углеводороды из почвы. С 1 по 7 день проведения сорбции количество ароматических углеводородов в экстрактах снижается. В 1 день количество толуола составляет 0.04 г, м-ксилола — 0.11 г и о-ксилола — 0.08 г на 5 г почвы (бензол в экстрактах не обнаружен). На 7 день в экстрактах обнаружены м-ксилол и о-ксилол (по 0.04 г на 5 г почвы). Количество декана в почве остается высоким даже на 7 день проведения сорбции и составляет 0.17 г на 5 г почвы.

Таблица 4

**Результаты количественного хроматографического анализа
почвенных экстрактов, полученных после очистки почвы
керамзитом**

Вещество	1 день	3 день	5 день	7 день
	Найдено, г			
Декан	0.20	0.190±0.005	0.180±0.006	0.170±0.005
Бензол	–	–	–	–
Толуол	0.040±0.006	–	–	–
м-Ксилол	0.110±0.111	0.070±0.006	0.050±0.006	0.040±0.006
о-Ксилол	0.080±0.006	0.080±0.006	0.070±0.005	0.040±0.009

Заключение

Исследование сорбционных свойств сорбентов (песка, мха, опилок и керамзита) показало, что лучшими сорбционными свойствами обладают опилки. Они хорошо сорбируют как предельные, так и ароматические углеводороды. Мох и керамзит хорошо извлекают ароматические углеводороды, но медленно предельные. Песок одинаково незначительно сорбирует как предельные, так и ароматические углеводороды.

Таким образом, исследование сорбционных способностей природных сорбентов показало, что они уменьшаются в ряду: опилки — мох — керамзит — песок.

Литература

- [1] Фомин Г.С. Коррозия и защита от коррозии. Энциклопедия международных стандартов. М.: Изд-во стандартов, 1999. 520 с.
- [2] Каюкова Г.П., Гарейшина А.З., Егорова К.В. и др.. Нефти и нефтепродукты — загрязнители почвы // Химия и технология топлив и масел. 1999. №5. С. 37–43.
- [3] Велихов Э.Х. Охрана окружающей среды на нефтедобывающих объектах в современных условиях // Нефтяное хозяйство. 1996. №10. С. 47.
- [4] Solntseva N.P., Guseva O.A. Distribution of oil and soil products in soils of tundra landscapes within the European territory of Russian // Proc. Intern. Symp. of physics, chemistry and ecology of seasonally frozen soils. Alaska, 1997. P. 449–455.
- [5] Лавриненко Н.А., Лавриненко О.В., Кулюгина Е.Е. Формирование вторичных растительных сообществ на площадках нефтегазоразведочных скважин в Большеземельской тундре // Сибирский экологический журнал. 1998. №3–4. С. 275–284.

- [6] Аренс В.Ж., Гридин О.М., Яншин А.Л. Нефтяные загрязнения: как решить проблему // Экология и промышленность России. 1999. №9. С. 33–36.
- [7] Бородавкин П.П., Ким Б.И. Охрана окружающей среды при строительстве и эксплуатации магистральных трубопроводов. М.: Недра, 1981. 160 с.
- [8] Королев В.А., Некрасова М.А., Митоян Р.А. Электрохимическая очистка грунтов от загрязнений // Экология и промышленность России. 1998. №8. С. 11–14.
- [9] Лушников С.В., Завгороднев К.Н., Бобер В.В. и др. Очистка воды и почвы от нефти и нефтепродуктов с помощью культуры микробов–деструкторов // Экология и промышленность России. 1999. №2. С. 17–20.
- [10] Мурыгина В.П., Аринбасаров М.У., Калужный С.В. Очистка водной поверхности и грунтов от нефтяных загрязнений биопрепаратом "Роден" // Экология и промышленность России. 1999. №8. С. 16–19.
- [11] Стабникова Е.В., Рева О.Н., Иванов В.Н. Выбор активного микроорганизма–деструктора углеводов для очистки нефтезагрязненных почв // Прикладная биохимия и микробиология. 1995. Т. 31. №5. С. 534–539.
- [12] Дегтярев В.А., Лакина Т.А. Сорбирующий материал для сбора нефти и нефтепродуктов, способ его получения. Патент РФ №2166362.
- [13] Аренс В.Ж., Гридин О.М. Эффективные сорбенты для ликвидации нефтяных разливов // Экология и промышленность России. 1997. №3. С. 8–11.
- [14] Физико-химические исследования и структура природных сорбентов // Под. ред. Ф.Я. Слисаренко. Саратов, 1971. 112 с.
- [15] Дубинин М.М. Природные минеральные сорбенты. М.: Наука, 1988. 224 с.
- [16] Новак И. Количественный анализ методом газовой хроматографии. М.: Мир, 1978. 102 с.
- [17] Гольберт К.А., Вигдергауз М.С. Введение в газовую хроматографию. М.: Химия, 1990. 352 с.

Поступила в редакцию 29/III/2005;
в окончательном варианте — 29/III/2005.

**SORPTION PROPERTIES OF SORBENTS USED
FOR CLEANING UP SOILS FROM OIL POLLUTION³**© 2005 A.V. Bulanova, I.V. Gretsikova, O.V. Muratova⁴

In the paper the basic stages of cleaning up soil from oil and mineral oil are considered. Sorption properties of the sorbents (grail, moss, expanded clay, sawdust) used for cleaning up soil from oil and mineral oil are studied. The results show that sawdust have the best sorption properties.

Paper received 29/III/2005.

Paper accepted 29/III/2005.

³Communicated by Dr. Sci. (Chem.) Prof. L.A. Onuchak.

⁴Bulanova Andgela Vladimirovna (bulanova@ssu.samara.ru), Gretsikova Irina Victorovna, Muratova Oksana Valer'evna, Dept. of General Chemistry and Chromatography, Samara State University, Samara, 443011, Russia.