

*Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. 2023. Вып. 3 (143). С. 156-163.
ISSN 1998-8443 (print)*

*Problems of Gathering, Treatment and Transportation of Oil and Oil Products. 2023. Issue 3 (143). P. 156-163.
ISSN 1998-8443 (print)*

Научная статья

УДК 502.174:662.24

doi: 10.17122/ntj-oil-2023-3-156-163

EDN: ZAPSAI

АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПОЛИМЕРОВ В СОСТАВЕ КАПСУЛИРОВАННОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ БИОРЕМЕДИАЦИИ ПОЧВЫ, ЗАГРЯЗНЕННОЙ МАЗУТОМ

Анна Андреевна Барабанова¹, Гузель Габдулловна Ягафарова²,
Лилия Рамилевна Акчурина³, Альберт Хамитович Сафаров⁴,
Эльвира Муратовна Зайнутдинова⁵

^{1, 2, 3, 4, 5}Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия

¹ann_barabanova_99@mail.ru

²kafedra_ecologia@mail.ru

³akchurina_lr@mail.ru

⁴alsaf1978@mail.ru

⁵elvira-zaynutdinova@rambler.ru

Автор, ответственный за переписку: Анна Андреевна Барабанова,
ann_barabanova_99@mail.ru

Аннотация. В статье рассмотрены вопросы очистки природных сред от нефти и нефтепродуктов. В частности, приведены данные по технологии рекультивации грунтов, загрязненных тяжелыми фракциями нефти, методом реагентного капсулирования. Главной целью проведенной работы являлся поиск эффективных полимеров в составе капсулированного материала на основе негашеной извести и технического жира, обеспечивающего высокую степень карбо-

низации загрязненных грунтов. В качестве тяжелой фракции был выбран мазут марки М-100. В качестве исследуемых полимеров исследовали карбоксиметилцеллюлозу, альгинат натрия, ксантановую камедь и полифепан. В ходе проведенных исследований установлено, что наиболее прочные гранулы, обладающие повышенной водостойкостью и малой токсичностью, образуются при использовании карбоксиметилцеллюлозы.

Ключевые слова: мазут, способы утилизации, капсулирование, полимеры

Для цитирования: Барабанова А. А., Ягафарова Г. Г., Акчурина Л. Р., Сафаров А. Х., Зайнутдинова Э. М. Анализ эффективности полимеров в составе капсулированного материала для биоремедиации почвы, загрязненной мазутом // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. 2023. Вып. 3 (143). С. 156-163. <http://doi.10.17122/ntj-oil-2023-3-156-163>.

Original article

EFFICIENCY ANALYSIS OF POLYMERS IN THE COMPOSITION OF ENCAPSULATED MATERIAL FOR BIOREMEDIATION OF SOIL CONTAMINATED WITH FUEL OIL

Anna A. Barabanova¹, Guzel G. Yagafarova², Liliya R. Akchurina³, Albert Kh. Safarov⁴,
Elvira M. Zainutdinova⁵

^{1, 2, 3, 4, 5} Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russia

¹ann_barabanova_99@mail.ru

²kafedra_ecologia@mail.ru

³akchurina_lr@mail.ru

⁴alsaf1978@mail.ru

⁵elvira-zaynutdinova@rambler.ru

Corresponding author: Anna A. Barabanova, ann_barabanova_99@mail.ru

Abstract. The article deals with the issues of environment purification from oil and oil products. In particular, data on the technology of recultivation of soils contaminated with heavy fractions of oil by reagent encapsulation method are given. The main aim of the work was to search for effective polymers in the composition of the encapsulated material based on quicklime and industrial fat, which provides a high

degree of carbonization of contaminated soils. M-100 grade fuel oil was chosen as the heavy fraction. The polymers: carboxymethylcellulose, sodium alginate, xanthan gum, and polyphedan - were investigated. In the course of the studies, it was found that the most durable granules with increased water resistance and low toxicity are formed when using carboxymethylcellulose.

Keywords: fuel oil, disposal methods, encapsulation, polymers

For citation: Barabanova A. A., Yagafarova G. G., Akchurina L. R., Safarov A. Kh., Zainutdinova E. M. Analiz effektivnosti polimerov v sostave kapsulirovannogo materiala dlya bioremediatsii pochvy, zagryaznennoi mazutom [Efficiency Analysis of Polymers in the Composition of Encapsulated Material for Bioremediation of Soil Contaminated with Fuel Oil]. *Problemy sbora, podgotovki i transporta nefti i nefteproduktov - Problems of Gathering, Treatment and Transportation of Oil and Oil Products*, 2023, Issue 3 (143), pp. 156-163. <http://doi.10.17122/ntj-oil-2023-3-156-163>.

Введение

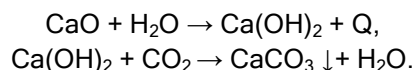
Одной из современных экологических проблем является загрязнение природных сред нефтяными углеводородами. Особую группу составляют загрязнения почвенных покровов, возникающие в результате аварийных ситуаций на нефтебазах и нефтехранилищах теплоэлектроцентралей [1]. Большие объемы и токсичность хранящегося топлива делают данные объекты потенциально опасными для окружающей среды.

В настоящее время для ликвидации аварийных разливов нефтепродуктов применяются разнообразные технологии. Наиболее широко используемые методы условно делят на три группы: механические, физико-химические и биологические.

Одним из перспективных направлений рекультивации нефтезагрязненных грунтов является метод реагентного капсулирования [2, 3].

Сущность данного метода заключается в протекании реакции между вносимой в загрязненную почву негашеной известью и содержащейся в почве водой [4]. При этом происходит гашение извести с образованием гидроксида кальция.

В процессе гашения образуется мокрая почва с сильнощелочной реакцией, благодаря которой происходит процесс карбонизации гидроксида кальция:



Образующиеся кристаллы карбоната кальция обволакивают гидрофобные частицы почвы, пропитанные мазутом.

Таким образом, на этих частицах образуются центры кристаллизации, на которых продолжается рост кристаллов карбоната кальция. При длительном контакте почвы с воздухом, при достаточном избытке извести и в присутствии влаги практически все частицы загрязненной нефтью почвы покрываются меловым водонепроницаемым «панцирем» [5].

Технически метод реагентного капсулирования реализуется в несколько стадий. На первой стадии осуществляется обработка оксида кальция гидрофобизирующими составами (нефтепродукты, технические жиры и т.д.) с получением реагента капсулирования. С целью повышения прочности будущих гранул в реагент капсулирования дополнительно вносят полимеры [6]. На второй стадии осуществляется обработка нефтезагрязненных грунтов реагентами капсулирования с получением консолидированного материала.

Цель данной работы - поиск эффективных полимеров в составе реагента капсулирования, обеспечивающего наибольшую прочность гранул консолидированного материала.

Материалы и объекты исследования

В качестве объекта исследования в экспериментах использовался топочный мазут марки М-100. Для проведения капсулирования использовалась известь комовая негашеная, изготовленная согласно ГОСТ 9179-77. В качестве гидрофобизирующего реагента был выбран продукт переработки отходов животного происхождения - технический пищевой жир специального назначения, выбранный в соответствии с ГОСТ 1045-73.

В качестве полимеров (загустителей) использовались: карбоксиметилцеллюлоза, альгинат натрия, ксантановая камедь, являющаяся микробиологическим полимером, и полифепан [7-10].

Карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ, $C_6H_7O_2(OH)_{3-x}(OCH_2COOH)_x]_n$, где $x = 0,08-1,5$) - это порошок от белого до кремового цвета, без постороннего запаха. Представляет собой универсальный загуститель, работающий в широком температурном диапазоне и обладающий высокой вязкостью.

Альгинат натрия - соль альгиновой кислоты с химической формулой $(C_6H_7O_6Na)_n$, применяется как загуститель и стабилизатор.

Ксантановая камедь $((C_{35}H_{49}O_{29})_n)$ - природный полисахарид, используемый в промышленности в качестве стабилизатора. Получают ксантан путем ферментации глюкозы или сахарозы бактериями *Xanthomonas campestris*. Брожение исходных продуктов продолжается от одного до четырех дней. После завершения цикла брожения к сырью добавляется изопропиловый спирт, в результате чего полисахарид выпадает в виде осадка. Осадок отфильтровывают и сушат.

Полифепан (лигнин) - сложное полимерное соединение, содержащееся в клетках сосудистых растений и некоторых водорослях. В промышленности используется как загуститель.

Результаты исследования

Для проведения эксперимента готовилась серия модельных образцов почвогрунта,

загрязненных топочным мазутом, из расчета 10 % масс.

Реагент капсулирования получали путем перемешивания негашеной извести с гидрофобизирующим веществом и полимерами. В качестве гидрофобизирующего вещества был выбран технический жир.

Соотношение компонентов в реагенте капсулирования было следующее:

- негашеная известь - 45 % масс.;
- технический жир - 30 % масс.;
- полимер - 25 % масс.

Было проведено четыре опыта с разными полимерами.

Сравнительная характеристика полимеров в составе капсулированного материала представлена в таблице 1.

В ходе проведенных исследований было установлено, что наиболее быстро и полно процесс образования гранул происходит при использовании в качестве полимера карбоксиметилцеллюлозы (рисунок 1).

Для определения эффективности процесса карбонизации и экологической безопасности получаемых материалов были проведены исследования на их водостойкость и токсичность, которые проводились по стандартным методикам. Исследования проводили с образцами после 1, 3, 10, 30 и 60 сут карбонизации.

Оценку водостойкости капсулированного материала проводили по изменению массы образцов после вымачивания их в воде в течение 5 сут, а также концентрации загрязняющих веществ (углеводородов) в водных вытяжках.

Приготовление водных вытяжек осуществляли согласно ПНД Ф Т 14.1:2:3:4.11-04.

Концентрацию нефтепродуктов в водных вытяжках определяли по стандартной методике (ПНД Ф 14.1:2:4.5-95) методом ИК-спектроскопии.

Исследования, проведенные на водостойкость, показали, что все образцы после 10 сут карбонизации обладают повышенной водостойкостью. Содержание нефтепродуктов в водных вытяжках во всех образцах не превышает 0,03 мг/л.

Таблица 1. Сравнительная характеристика полимеров в составе капсулированного материала

Table 1. Comparative characteristics of polymers in the composition of the encapsulated material

№	Полимер	Показатель			
		Скорость формирования гранул	Размер образующихся гранул	Равномерность покрытия гранул карбонатным слоем	Наличие непрореагировавших частиц
1	Карбоксиметилцеллюлоза	Высокая	Крупные	Гранулы покрыты равномерно	Нет
2	Ксантановая камедь	Образование гранул растянуто во времени	Средние	Гранулы покрыты не равномерно	Присутствуют непрореагировавшие частицы
3	Альгинат натрия	Высокая	Мелкие	Гранулы покрыты равномерно	Нет
4	Полифепан	Образование гранул растянуто во времени	Средние	Гранулы покрыты равномерно	Присутствуют непрореагировавшие частицы



a)



b)

Рисунок 1. Полученные образцы: смешение негашеной извести и технического жира (a); добавление реагента к грунту, загрязненному мазутом (b)

Figure 1. Samples obtained: mixture of quicklime and technical fat (a); addition a reagent to soil contaminated with fuel oil (b)

Определение токсичности получаемого материала осуществляли путем фитотестирования с использованием семян кресс-салата (*Lepidium sativum*) [11] и биотестирования с использованием тест-объекта инфузорий (*Paramecium caudatum*) [12].

Проведенные исследования на токсичность показали, что полученный капсулированный материал на основе карбоксиметилцеллюлозы является экологически безопас-

ным (индекс токсичности составил 0,23, что соответствует пятому классу опасности «Практически неопасные вещества»).

Индекс токсичности капсулированных материалов на основе ксантановой камеди, альгината натрия и полифепана составил 0,24.

Сравнительная характеристика полученных материалов через 10 сут представлена в таблице 2.

Таблица 2. Сравнительная характеристика полученных материалов через 10 сут

Table 2. Comparative characteristics of the obtained materials after 10 days

№	Полимер	Показатель		
		Водоустойчивость (остаточная масса, в % к первоначальной)	Индекс токсичности	Концентрация нефтепродуктов, мг/л, в водных вытяжках
1	Карбоксиметил- целлюлоза	98,9	0,23	0,02
2	Ксантановая камедь	97,9	0,24	0,03
3	Альгинат натрия	96,5	0,24	0,03
4	Полифепан	97,9	0,24	0,03

Выводы

В ходе проведенного исследования установлено, что наиболее эффективным полимером в составе капсулированного материала является карбоксиметилцеллюлоза. КМЦ в составе капсулированного материала на основе негашеной извести и технического жира обеспечивает высокую степень карбонизации загрязненных грунтов. При данном полимере гранулы образовались крупные, водоустойчивость повышенная, индекс ток-

сичности составил 0,23. Содержание нефтепродукта в почве после применения капсулированного материала на основе КМЦ уменьшилось практически до экологически безопасного уровня.

Использование карбоксиметилцеллюлозы в составе капсулированного материала для биоремедиации почвы, загрязненной мазутом и тяжелыми нефтепродуктами, позволит значительно повысить эффект обезвреживания грунтов.

Список источников

1. Ботвиненко И.В., Дубинова И.С., Ивановский В.Н. Техника и технология локализации и ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов / Под ред. И.А. Мерициди. СПб.: НПО «Профессионал», 2008. 819 с. EDN: YMNARD.
2. Сафаров А.Х., Ягафарова Г.Г., Мустаева А.И., Акчурина Л.Р., Вильданов Ф.Ш. Очистка почвогрунтов, загрязненных тяжелыми нефтепродуктами, методом реагентного капсулирования // Экология и промышленность России. 2022. Т. 26, № 5. С. 32-36. DOI: 10.18412/1816-0395-2022-5-32-36. EDN: TCAFRI.
3. Литвинова Т.А., Винникова Т.В., Косулина Т.П. Реагентный способ обезвреживания нефтешламов // Экология и промышленность России. 2009. № 10. С. 12. EDN: KXGFDR.
4. Potdar Sh.B., Landge V.K., Barkade S.S., Potoroko I., Sonawane Sh.H. Flavor Encapsulation and Release Studies in Food // Encapsulation of Active Molecules and Their Delivery System: in Book. Elsevier, 2020. P. 293-321. DOI: 10.1016/B978-0-12-819363-1.00016-8.
5. Пат. 2705901 РФ, МПК B09C 1/08. Способ восстановления нефтесодержащей почвы химической обработкой / А.С. Плотников, А.В. Нестеров, А.А. Пашаян. 2018101840, Заявлено 17.01.2018; Опубл. 12.11.2019. EDN: CZNXDG.
6. Joye I.J., Davidov-Pardo G., McClements D.J. Nanotechnology in Food Processing // Encyclopedia of Food and Health: in Reference Work. Academic Press, 2016. P. 49-55. DOI: 10.1016/B978-0-12-384947-2.00481-5.
7. Карбоксиметилцеллюлоза // Химический энциклопедический словарь: в кн. / Гл. ред. И.Л. Кнунянц. М.: Сов. энциклопедия, 1983. С. 244.
8. Альгинат натрия // Химический энциклопедический словарь: в кн. / Гл. ред. И.Л. Кнунянц. М.: Сов. энциклопедия, 1983. С. 27.
9. Vinuclus Lopes Lessa, Luix Gustavo Lacerda, Marco Aurelio da Silva Carvalho Xanthan Gum: Properties, Production Conditions, Quality and Economic Perspective // Journal of Food and Nutrition Research (Slovakia). 2015. Vol. 54, No. 3. P. 185-194.
10. Лигнин // Химический энциклопедический словарь: в кн. / Гл. ред. И.Л. Кнунянц. М.: Сов. энциклопедия, 1983. С. 300.
11. Биологический контроль окружающей среды: биоиндикация и биотестирование / Под ред. О.П. Мелехова, Е.И. Сарапульцева. М.: Академия, 2010. 228 с. EDN: QKSVCH.
12. Воронина Л.П. Фитотестирование для экологической оценки агроценоза // Проблемы агрохимии и экологии. 2013. № 3. С. 16-21. EDN: RCPHWL.

References

1. Botvinenko I.V., Dubinova I.S., Ivanovskii V.N. *Tekhnika i tekhnologiya lokalizatsii i likvidatsii avariinykh razlivov nefi i nefteproduktov* [Technique and Technology for Detection and Packaging of Emergency Spills of Oil and Oil Products]. Ed. by I.A. Meritsidi. St. Petersburg, NPO «Professional» Publ., 2008. 819 p. EDN: YMNARD. [in Russian].
2. Safarov A.Kh., Yagafarova G.G., Mustaeva A.I., Akchurina L.R., Vil'danov F.Sh. Ochkistka pochvogrunto, zagryaznennykh tyazhelymi nefteproduktami, metodom reagentnogo kapsulirovaniya [Treatment of Soils Contaminated with Heavy Oil Products Using the Reagent Encapsulation Method]. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii - Ecology and Industry of Russia*, 2022, Vol. 26, No. 5, pp. 32-36. DOI: 10.18412/1816-0395-2022-5-32-36. EDN: TCAFRI. [in Russian].
3. Litvinova T.A., Vinnikova T.V., Kosulina T.P. Reagentnyi sposob obezvrezhivaniya nefteshlamov [On Reagent Method of Oil-Slimes Neutralization]. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii - Ecology and Industry of Russia*, 2009, No. 10, pp. 12. EDN: KXGFDR. [in Russian].
4. Potdar Sh.B., Landge V.K., Barkade S.S., Potoroko I., Sonawane Sh.H. Flavor Encapsulation and Release Studies in Food. In Book «Encapsulation of Active Molecules and Their Delivery System». Elsevier, 2020. pp. 293-321. DOI: 10.1016/B978-0-12-819363-1.00016-8.
5. Plotnikov A.S., Nesterov A.V., Pashayan A.A. *Sposob vosstanovleniya neftesoderzhashchei pochvy khimicheskoi obrabotkoi* [Method for Oil-Containing Soil Recovery by Chemical Treatment]. Patent RF, No. 2705901, 2019. EDN: CZNXDG. [in Russian].
6. Joye I.J., Davidov-Pardo G., McClements D.J. Nanotechnology in Food Processing. In Reference Work «Encyclopedia of Food and Health». Academic Press, 2016. pp. 49-55. DOI: 10.1016/B978-0-12-384947-2.00481-5.
7. Karboksimitilsellyuloza [Carboxymethylcellulose]. V knige «*Khimicheskii entsiklopedicheskii slovar'*» [In the Book «Chemical Encyclopedic Dictionary»]. Ch. Ed. I.L. Knunyants. Moscow, Sov. Entsiklopediya Publ., 1983. pp. 244. [in Russian].
8. Al'ginat natriya [Sodium Alginate]. V knige «*Khimicheskii entsiklopedicheskii slovar'*» [In the Book «Chemical Encyclopedic Dictionary»]. Ch. Ed. I.L. Knunyants. Moscow, Sov. Entsiklopediya Publ., 1983. pp. 27. [in Russian].
9. Vinuclus Lopes Lessa, Luix Gustavo Lacerda, Marco Aurelio da Silva Carvalho Xanthan Gum: Properties, Production Conditions, Quality and Economic Perspective. *Journal of Food and Nutrition Research (Slovakia)*, 2015, Vol. 54, No. 3, pp. 185-194.
10. Lignin [Lignin]. V knige «*Khimicheskii entsiklopedicheskii slovar'*» [In the Book «Chemical Encyclopedic Dictionary»]. Ch. Ed. I.L. Knunyants. Moscow, Sov. Entsiklopediya Publ., 1983. pp. 300. [in Russian].
11. *Biologicheskii kontrol' okruzhayushchei sredy:*

bioindikatsiya i biotestirovanie [Biological Control of the Environment: Bioindication and Biotesting]. Ed. by O.P. Melekhova, E.I. Sarapultseva. Moscow, Akademiya Publ., 2010. 228 p. EDN: QKSVCH. [in Russian].

12. Voronina L.P. Fitotestirovanie dlya ekologicheskoi otsenki agrotsenoza [Plant Bioassay for Environmental Assessment of Agrocenosis]. *Problemy agrokhimii i ekologii - Problemy Agrokhimii i Ekologii*, 2013, No. 3, pp. 16-21. EDN: RCPHWL. [in Russian].

Информация об авторах

• Барабанова Анна Андреевна
Уфимский государственный нефтяной
технический университет
Магистрант кафедры прикладной экологии
Россия, 450064, Уфа, ул. Космонавтов, 1
e-mail: ann_barabanova_99@mail.ru

• Ягафарова Гузель Габдулловна, доктор
технических наук, профессор
Уфимский государственный нефтяной
технический университет
Профессор кафедры прикладной экологии
Россия, 450064, Уфа, ул. Космонавтов, 1
e-mail: kafedra_ecologia@mail.ru

• Акчурина Лиля Рамилевна, кандидат
технических наук
Уфимский государственный нефтяной
технический университет
Доцент кафедры прикладной экологии
Россия, 450064, Уфа, ул. Космонавтов, 1
e-mail: akchurina_lr@mail.ru

• Сафаров Альберт Хамитович, доктор
технических наук, доцент
Уфимский государственный нефтяной
технический университет
Доцент кафедры прикладной экологии
Россия, 450064, Уфа, ул. Космонавтов, 1
e-mail: alsaf1978@mail.ru

• Зайнутдинова Эльвира Муратовна, кандидат
биологических наук
Уфимский государственный нефтяной
технический университет
Доцент кафедры прикладной экологии
Россия, 450064, Уфа, ул. Космонавтов, 1
e-mail: elvira-zaynutdinova@rambler.ru

Information about the authors

• Barabanova Anna A.
Ufa State Petroleum Technological University
Undergraduate Student of Applied Ecology
Department
1, Kosmonavtov str., Ufa, 450064, Russia
e-mail: ann_barabanova_99@mail.ru

• Yagafarova Guzel G., Doctor of Engineering
Sciences
Ufa State Petroleum Technological University
Professor of Applied Ecology Department
1, Kosmonavtov str., Ufa, 450064, Russia
e-mail: kafedra_ecologia@mail.ru

• Akchurina Lilya R., Candidate of Engineering
Sciences
Ufa State Petroleum Technological University
Assistant Professor of Applied Ecology Department
1, Kosmonavtov str., Ufa, 450064, Russia
e-mail: akchurina_lr@mail.ru

• Safarov Albert. Kh., Doctor of Engineering
Sciences, Associated Professor
Ufa State Petroleum Technological University
Assistant Professor of Applied Ecology Department
1, Kosmonavtov str., Ufa, 450064, Russia
e-mail: alsaf1978@mail.ru

• Zainutdinova Elvira M., Candidate of Biological
Sciences
Ufa State Petroleum Technological University
Assistant Professor of Applied Ecology Department
1, Kosmonavtov str., Ufa, 450064, Russia
e-mail: elvira-zaynutdinova@rambler.ru

Статья поступила в редакцию 28.12.2022; одобрена после рецензирования 20.01.2023; принята к публикации 10.05.2023.

The article was submitted 28.12.2022; approved after reviewing 20.01.2023; accepted for publication 10.05.2023.