

## ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ В ПОЧВАХ, СОДЕРЖАЩИХ ГУМУС, ПРИ ПОМОЩИ ОЗОНА В ОРГАНИЗОВАННОМ ПСЕВДООЖИЖЕННОМ СЛОЕ

А.В. Кобзарь, д.х.н., проф. В.Д. Калугин

*В статье приведены результаты практического исследования очистки почв, содержащих гумус, от бензина при помощи озона. Исследована кинетика окисления углеводородов на дисперсионном носителе.*

**Постановка проблемы.** Масштабность техногенного заражения почв и грунтов нефтепродуктами заставляет разрабатывать новые способы снижения его последствий. В основе предлагаемого авторами способа лежит химическая реакция окисления нефтепродукта на дисперсном носителе озоном в организованном псевдоожигенном слое. В качестве дисперсного носителя выступают частицы почвы, химический состав которой изменяется в зависимости от глубины почвенного профиля. Основным химическим компонентом, наличие которого в почве изменяется с изменением глубины, является органическое гумусное вещество. Различия в кинетике химической реакции окисления нефтепродукта озоном определяются наличием или отсутствием в почве гумуса и могут существенно сказаться на предложениях по практической реализации разрабатываемого способа очистки.

**Анализ литературы.** При загрязнении почвы нефтепродуктами изменяется весь комплекс ее свойств, в первую очередь – химических [1]. В целом, в загрязненных горизонтах почв уменьшается кислотность почвенного раствора, наблюдается увеличение органического вещества за счет компонент нефтепродукта. Повышение кислотности среды, в которой проводится химическая реакция окисления озоном нефтепродукта, замедляет протекание химической реакции [2]. На кинетику химической реакции оказывают влияние такие факторы, как скорость расходования реагентов и скорость образования продуктов [3]. Недостаточная изученность процесса окисления органических веществ в многокомпонентных системах не позволяет рассчитать параметры химической реакции без проведения экспериментальных исследований.

**Цель статьи.** Проведение экспериментальных исследований на предмет возможности применения озона для очистки почв, содержащих гумус, от загрязняющих компонент-нефтепродуктов.

**Экспериментальные исследования.** В эксперименте использовали черноземную почву, типичную для Харьковской области (чернозем "Траковский"). Содержание гумуса в почве составляет 4,91%. Почву в сухом состоянии просеивали через сито диаметром 2 мм и тщательно перемешивали. Формировали заготовки для проб массой 12 г каждая и помещали в чашки Петри диаметром 10 см. Дозы загрязнителя-нефтепродукта (бензин А-95), массой 3 г каждая, вносили в образцы почвы непосредственно перед озонированием. Пробу тщательно перемешивали и помещали в блок контакта озона с загрязненной почвой. Обработка почвы озоном осуществлялась в течение определенного времени. Использовали ступенчатый градиент времени обработки образцов почвы с увеличением продолжительности каждого последующего опыта на 10 минут.

После озонирования каждую пробу помещали в чашку Петри, тщательно перемешивали и подвергали проверке на наличие в пробе загрязнителя-нефтепродукта. Определение содержания бензина производили на базе лаборатории "Охраны почв от техногенного загрязнения" ННЦ ИГА УААН (г. Харьков) с помощью разработанной ими экспресс-методики, основанной на ИК-спектрометрии почвенных проб. При получении значения концентрации бензина в пробе, равного 0, время обработки изменялось в обратном порядке, с уменьшением каждого последующего на 1 минуту. Для каждого исходного состава почвы проводили обработку 6-ти проб озоном с последующим ИКС-анализом продуктов окисления [4]. Полученные результаты подвергались статистической обработке. В табл. 1 приведены результаты исследований.

Таблица 1

Результаты статистической обработки численных значений определений концентрации бензина в почве при различных временах ее обработки озоном

Время обработки почвы t (мин.)	10	20	30	40	50	51	52	53	54	55	56	57
Концентрация бензина Q (% по массе)	23,43	21,88	15,40	8,81	2,10	1,76	1,40	1,02	0,62	0,31	0,17	0
Погрешность ср. результата (%)	1,67	1,49	1,25	0,85	0,18	0,13	0,10	0,08	0,05	0,03	0,01	0
Погрешность метода измерения, S' (%)	2,34	2,2	1,5	0,88	0,21	0,18	0,14	0,10	0,06	0,03	0,02	0

Как видно из табл. 1, погрешность среднего результата каждого измерения не превышает погрешность метода измерения, что свидетельствует

об отсутствии системной ошибки, о достаточной точности и удовлетворительной воспроизводимости результатов измерения.

Экспериментальная зависимость концентрации бензина в очищаемой почве от времени ее обработки озоном описывается Z-образной кинетической кривой (рис. 1). По-видимому, мы имеем случай так называемой осциллирующей реакции, в ходе которой скорость процесса периодически проходит через минимум и максимум, а  $(d^2Q/dt^2)$  меняет свой знак [3]).

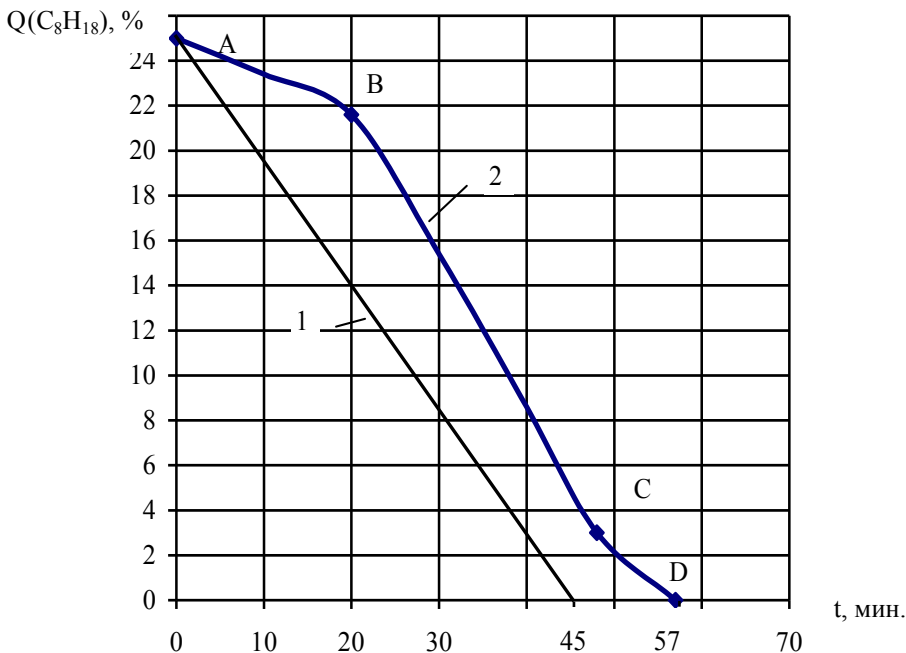


Рис. 1. Зависимость концентрации загрязнителя (бензина) в черноземной почве от времени ее обработки озоном:

- 1 – построена на основании теоретических расчетов;
- 2 – построена на основании экспериментальных данных

Кинетика описываемой реакции определяется расходом реагентов ( $Q(O_3) = \text{const}$ ;  $Q(\text{бензин}) \rightarrow 0$ ) и образованием продуктов (карбоновых кислот). Замедление скорости реакции на временном участке АВ (зависимость 2 рис. 1), вызвано повышением кислотности в реакторе вследствие превышения количества образующихся карбоновых кислот над технологическими возможностями выведения продуктов реакции из рабочей зоны реактора. При выравнивании их соотношения происходит ускорение процесса и протекание ее с определенной скоростью (BC). Протекание реакции на данном времен-

ном промежутке характеризуется хорошим контактом реагентов и практическим отсутствием влияния продуктов реакции на ее скорость. Последующее уменьшение скорости реакции (CD) вызвано значительным замедлением расходования, которого в пробе остается мало и реакция экранируется продуктами предшествующего временного периода (20 – 48 мин.).

**Выводы.** 1) При очистке черноземных почв от компонент загрязнителя-бензина при помощи озона в организованном псевдоожиженном слое, характер зависимости скорости химической реакции имеет тенденцию изменяться относительно теоретической зависимости. Это определяется повышенным выходом карбоновых кислот ( $t_1 = 0 - 48$  мин.) и существенным уменьшением относительной концентрации загрязнителя в глубинной части частичек почвы ( $t_2 = 48 - 57$  мин.).

2) Исходя из вышеизложенного, целесообразно, при практической реализации данного метода, использование дополнительного оборудования для утилизации продуктов реакции: а) карбоновых кислот (на этапе реакции 0 – 48 мин.); б) непрореагировавшего озона (на этапе реакции 48 – 57 мин.).

3) Представляется рациональным проведение исследований, направленных на оптимизацию режимов работы реактора на участках АВ и CD с целью интенсификации процесса окисления и вывода продуктов реакции (приближение к расчетной зависимости  $Q(t)$ ). Например, использование пульсированной подачи озона (путем пульсирования объема производства в плазмотроне).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Хазиев Ф.Х., Фатхиев Ф.Ф. Изменение биохимических процессов в почвах при нефтяном загрязнении и активация разложения нефти // *Агрoхимия*. – 1981. – № 10. – С. 102 – 106.
2. Проскуряков В.А., Шмидт Л.И. Очистка сточных вод в химической промышленности. – Л.: Химия. Ленинградское отд-ние, 1977. – 456 с.
3. Денисов Е.Т., Саркисов О.М., Лихтенштейн Г.И. Химическая кинетика: Учебник для ВУЗов. – М.: Химия, 2000. – 568 с.
4. Мирошниченко М.М. Вплив забруднення нафтою на властивості ґрунтів різного гранулометричного складу // *Агрoхімія і ґрунтознавство*. – 2000. – Вип. 60. – С. 91 – 95.

Поступила 18.02.2004

**КОБЗАРЬ Андрей Витальевич**, ассистент кафедры ХВУ. В 1988 году окончил ХВВАУРЭ, в 2002 году очную адъюнктуру при ХВУ. Область научных интересов – разработка методик управления параметрами окружающей среды.

**КАЛУГИН Владимир Дмитриевич**, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры ХВУ. В 1966 году окончил химико-технологический факультет Уральского политехнического университета. Область научных интересов – плазмохимические процессы.