

Mechanics, material science, industrial engineering and management
Mechanika, medžiagų inžinerija, pramonės inžinerija ir vadyba

CHEMINĖS EKSTRAKCIJOS METODO TAIKYMAS NAFTOS PRODUKTU
UŽTERŠTAM DIRVOŽEMIUI VALYTI

Simona DOLINAITĖ, Dainius PALIULIS *

Vilniaus Gedimino technikos universitetas, Vilnius, Lietuva

Gauta 2020 m. gruodžio 17 d.; priimta 2021 m. sausio 20 d.

Santrauka. Straipsnyje išnagrinėti naftos patekimo į dirvožemį būdai ir galimi jo valymo principai, leidžiantys pašalinti naftą ir jos produktus iš dirvožemio matricos. Ekstrakcijos metodas – vienas efektyviausių būdų valyti naftos produktais užterštą dirvožemį *ex-situ* principu. Dėl šios priežasties valymo kaina yra didesnė, nei valant *in-situ* metodu, nes, valant dirvožemį *ex-situ* principu, užterštas sluoksnis nukasamas, transportuojamas, sandėliuojamas ir pan. Nepaisant didesnės kainos, valant *ex-situ* principu, valymo efektyvumas yra aukštesnis, o laikas, per kurį iš dirvožemio pašalinami naftos produktai, trumpesnis. Lietuvoje nebuvo taikytas ekstrakcijos metodas naftos produktais (NP) užterštam dirvožemiui valyti, nors metodas ir yra gana aukšto efektyvumo. Straipsnyje nagrinėjama naftos produkto (variklinės alyvos) ekstrakcijos efektyvumo priklausomybė nuo ekstrakcijos laiko, ekstrahento tipo, NP koncentracijos ir ekstrahento kiekio.

Reikšminiai žodžiai: cheminė ekstrakcija, užteršto dirvožemio valymas, variklinė alyva, augaliniai aliejai.

Įvadas

Didžiausia problema, susijusi su naftos produktų gavyba ir transportavimu, yra naftos produktų patekimas į aplinką. Naftos produktai yra vieni pavojingiausių teršalų, nes yra patvarūs, sunkiai suyra, turi sunkiųjų metalų ir yra vieni iš labiausiai paplitusių teršalų. Naftos produktais teršiamas dirvožemis ir vandens telkiniai, vykstant garavimui teršiamas ir oras, nes išsiskiria lakieji organiniai junginiai (LOJ), prisidedantys prie šiltnamio efekto. Naftos produktais užteršus dirvožemį ir vandens telkinius, dėl jų neigiamo poveikio žūsta gyvūnai ir augalai (Berger et al., 2004).

Labai svarbu efektyviai išvalyti naftos produktais užterštas teritorijas. Užterštos teritorijos valomos skirtingais metodais. Siekiant išvengti naftos produktų patekimo į aplinką, naudojamos įvairios apsauginės priemonės – plėvelės, didesnės rizikos aikštelės padengiamos betonu ir asfaltu, naudojami apkasai, supilti pylimai, sugeriamosios bonos, sorbentai, paklotai ir kt. Svarbu taikyti inovacijas naftos valymo srityje ir diegti kuo efektyvesnius valymo metodus (Aske, 2002). Naftos produktams patekus į aplinką, labai svarbu rasti tvarkymo metodą, kuris tinkamas kainos ir kokybės atžvilgiu ir galėtų padėti sustabdyti teršalų sklaidą aplinkoje arba ją sumažinti iki minimumo. Užterštam dirvožemiui ir gruntui valyti taikoma daug

metodų, tačiau parenkant metodą būtina atsižvelgti į užterštos teritorijos dydį, teršalų migracijos gylį, teršalų prigimtį, jų paplitimą ir kitus veiksnius, kurie nulemtų atitinkamą valymo metodo pasirinkimą (Jang, 2010).

Vienas iš metodų, kuriuos galima taikyti chemiškai teršalais užterštam dirvožemiui ir gruntui valyti, yra ekstrakcija. Ekstrakcijos metodas yra efektyvus, lyginant su kitais metodais, nes per gana trumpą laiką galima pasiekti aukštą išvalymo laipsnį, labai svarbu parinkti tinkamas ekstrahavimo medžiagas. Toks metodas yra efektyvus šalinant hidrofobinius organinius teršalus iš dirvožemio (Amadi et al., 1993).

Labai svarbu tinkamai pasirinkti ekstrakcijos tirpiklius, nes kai kurie iš jų gali daryti didelę žalą aplinkai dėl mažo biologinio skaidumo. Daugybė tyrimų buvo atlika ekstrahavimo efektyvumui nustatyti, tačiau mažiau dėmesio skirta tirpiklio regeneracijai (Marín, 2004).

Labai mažai informacijos yra apie tai, kaip pašalinti dirvožemyje likusį tirpiklį taip, kad nepakistų dirvožemio struktūra ir dirvožemis vėl galėtų būti naudojamas. Ekstrakcija tirpikliu yra perspektyvi dirvožemio, užteršto nafta, valymo technologija. Naftoje esantys angliavandeniliai pašalinami iš dirvožemio naudojant pasirinktą tirpiklį arba tirpiklių mišinį. Dažniausiai tirpikliai, kurie

*Autorius susirašinėti. El. paštas dainius.paliulis@vilniustech.lt

ekstrakcijos procese naudojami naftos produktams iš dirvožemio išvalyti, yra organiniai (Dumitran et al., 2009).

Yra atlikta nemažai lengvųjų naftos produktų, turinčių mažiau kaip 40 anglies atomų, pašalinimo iš dirvožemio tyrimų. Sunkiosiomis naftos frakcijomis užterštuose dirvožemiuose yra daug dervų ir asfaltenu. Nors jų yra mažai arba nėra toksiški, jie turi ypatybę adsorbuotis dirvožemio paviršiuje ir keisti jo paviršiaus drėgmės lygį, taip sukeldami potencialų pavojų žmonių sveikatai ir aplinkai. Informacijos, kaip ekstrakcijos būdu galima pašalinti iš dirvožemio sunkiuosius naftos produktus, pvz., mazutą, trūksta.

Tyrimų tikslas – eksperimentiškai ištirti augalinės kilmės aliejų naudojimo naftos produktais užterštam dirvožemiui valyti galimybes.

1. Tyrimų metodika

Naftos produktų ekstrakcija iš dirvožemio efektyvi tik tuo atveju, jei pavyks dirvožemyje esančias naftos produktų koncentracijų vertes sumažinti iki nepavojingo (mažesnio, nei leidžiama didžiausia koncentracija) lygio. Siekiant įvertinti dirvožemio mėginyje esančias NP koncentracijas ir jų pašalinimo efektyvumą ekstrakcijos metodu, būtina vadovautis reglamentuotais metodais ir standartais. Naftos produktais užteršto dirvožemio ekstrakcijos tyrimai Lietuvoje nebuvo vykdyti ir yra labai mažai žinių apie atliekamus tyrimus užsienio šalyse.

Yra ištirta įvairių veiksmų įtaka ekstrakcijos efektyvumui. Įvertinti kintamieji – ekstrahentai (du aliejai), penki ekstrakcijos laiko tarpai (2,5 min., 5 min., 10 min., 30 min., 60 min.), ekstrahentų kiekiai. Tyrimuose buvo naudoti skirtingi saulėgrąžų ir riešutų aliejaus kiekiai. Ekstrakcija siekiama iš dirvožemio pašalinti naftos produktus (toliau – NP). Po ekstrakcijos naftos produktų koncentracijos dirvožemio mėginiuose nustatomos infraraudonosios spektrometrijos būdu (toliau – IR).

Tyrimui pasirinktas naftos produktas – variklinė alyva, kurios tankis – 800 kg/m³. Buvo siekiama dirvožemį už-

teršti pasirinktu naftos produktu (varikline alyva), kurios koncentracija dirvožemyje būtų didesnė negu leidžiamoji ribinė vertė pagal Lietuvos higienos normą HN 60:2015. Didelę reikšmę ekstrakcijos efektyvumui turi ekstrakcijos laikas. Tyrimo buvo naudoti penki laiko tarpai (2,5 min., 5 min., 10 min., 30 min., 60 min.), po kurių buvo nustatytas ekstrakcijos efektyvumas (%).

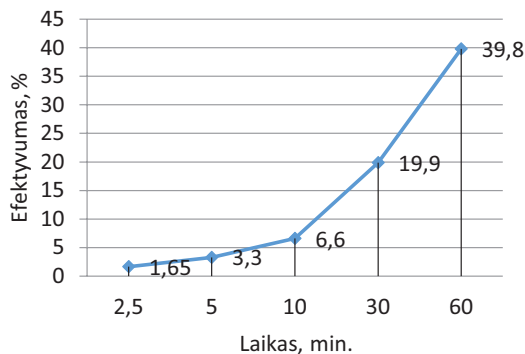
Ekstrakcijos efektyvumui didelę reikšmę turi ir naftos produkto koncentracija dirvožemyje. Tyrimui naudotos trys NP koncentracijos, viršijančios DLK vertę, 5000 mg/kg, 7500 mg/kg ir 10000 mg/kg.

Ekstrakcijos efektyvumo priklausomybė nuo ekstrakcijos laiko, esant 5000 mg/kg naftos produktų koncentracijai dirvožemyje, ekstrahentu naudojant riešutų aliejų, pateikta 1 pav.

Atlikus eksperimentinius tyrimus, kurių metu naudoti riešutų ir saulėgrąžų aliejai, nustatyta, kad naftos produktų ekstrakcija vyksta ir naftos produktų koncentracija dirvožemyje mažėja.

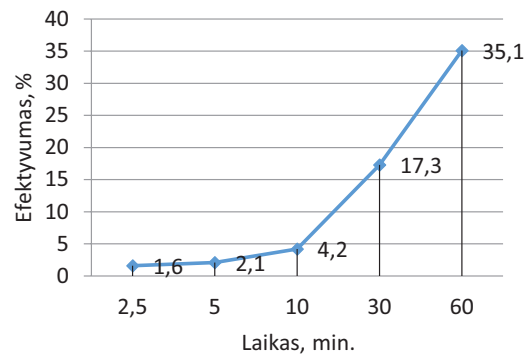
Kuo daugiau laiko vykdoma ekstrakcija, tuo didesnis ekstrakcijos efektyvumas pasiekiamas. Naudojant riešutų aliejų ekstrakcijos efektyvumas buvo 8 % didesnis, negu naudojant saulėgrąžų aliejų. Maksimalus efektyvumas (39,8 proc.) buvo pasiektas praėjus 60 min., esant 5000 mg/kg alyvos koncentracijai dirvožemyje (1 pav.). Po 2,5 min. ekstrakcijos efektyvumas siekia 1,65 %, naftos produkto koncentracija – 4917,5 mg/kg. Praėjus 5 min. nuo ekstrakcijos pradžios, efektyvumas padidėja iki 3,3 %, o naftos produkto (variklinės alyvos) koncentracija siekia 4835 mg/kg. Praėjus 10 min. nuo ekstrakcijos pradžios, naftos produkto koncentracija siekia 4670 mg/kg, efektyvumas – 6,6 %. Praėjus 30 min. nuo ekstrakcijos vykdymo pradžios, efektyvumo laipsnis yra 19,9 %, koncentracija dirvožemyje – 4005 mg/kg.

Ekstrakcijos efektyvumo priklausomybė nuo ekstrakcijos laiko, esant 7500 mg/kg naftos produktų koncentracijai dirvožemyje, ekstrahentu naudojant riešutų aliejų, pateikta 2 pav.



1 paveikslas. Ekstrakcijos efektyvumo priklausomybė nuo ekstrakcijos laiko, esant 5000 mg/kg naftos produktų koncentracijai dirvožemyje, ekstrahentu naudojant riešutų aliejų

Figure 1. Dependence of extraction efficiency on extraction time at 5000 mg/kg oil product concentration in the soil with nut oil extractant

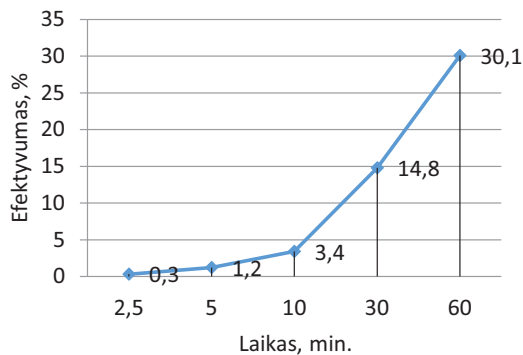


2 paveikslas. Ekstrakcijos efektyvumo priklausomybė nuo ekstrakcijos laiko, esant 7500 mg/kg naftos produktų koncentracijai dirvožemyje, ekstrahentu naudojant riešutų aliejų

Figure 2. Dependence of the extraction efficiency on the extraction time at 7500 mg/kg of petroleum products concentration in the soil with nut oil as extractant

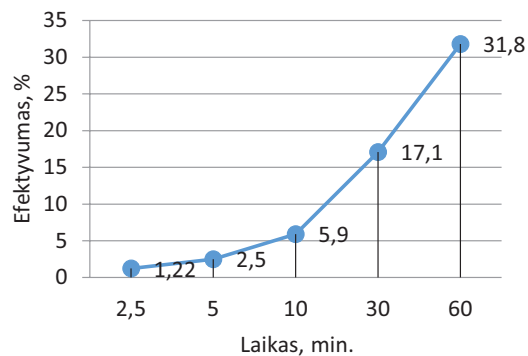
Iš 2 pav. matyti, jog, praėjus 60 min., maksimalus išvalymo lygis, esant 7500 mg/kg koncentracijai, siekia 35,1 %. Praėjus 2,5 min. ekstrakcijos efektyvumas siekia 1,6 %, o naftos produkto koncentracija dirvožemyje – 7380 mg/kg. Praėjus 5 min. nuo ekstrakcijos pradžios, efektyvumas pakyla iki 2,1 %, naftos produkto (alyvos) koncentracija dirvožemyje siekia 7342,5 mg/kg. Praėjus 10 min. nuo ekstrakcijos pradžios, koncentracija siekia 7185 mg/kg, efektyvumas – 4,2 %. Praėjus 30 min. nuo ekstrakcijos vykdymo pradžios, efektyvumas yra 17,3 %, koncentracija dirvožemyje – 6202,5 mg/kg. Ekstrakcijos efektyvumo priklausomybė nuo ekstrakcijos laiko, esant 10 000 mg/kg naftos produktų koncentracijai dirvožemyje, ekstrahentu naudojant riešutų aliejų, pateikta 3 pav.

Iš 3 pav. matyti, kad esant 10 000 mg/kg NP koncentracijai, efektyviausias valymo laipsnis pasiekiamas po 60 min., tačiau jis mažesnis, lyginant su tuo atveju, kai buvo tirta mažesnė naftos produkto koncentracija. Efektyvumas, praėjus valandai nuo ekstrakcijos pradžios, siekia 30,1 %.



3 paveikslas. Ekstrakcijos efektyvumo priklausomybė nuo ekstrakcijos laiko, esant 10 000 mg/kg naftos produktų koncentracijai dirvožemyje, ekstrahentu naudojant riešutų aliejų

Figure 3. Dependence of the extraction efficiency on the extraction time at 10 000 mg/kg of petroleum products concentration in the soil with nut oil as extractant



4 paveikslas. Ekstrakcijos efektyvumo priklausomybė nuo ekstrakcijos laiko, esant 5000 mg/kg naftos produktų koncentracijai dirvožemyje, ekstrahentu naudojant saulėgrąžų aliejų

Figure 4. Dependence of the extraction efficiency on the extraction time at 5000 mg/kg of petroleum products concentration in the soil with sunflower oil as extractant

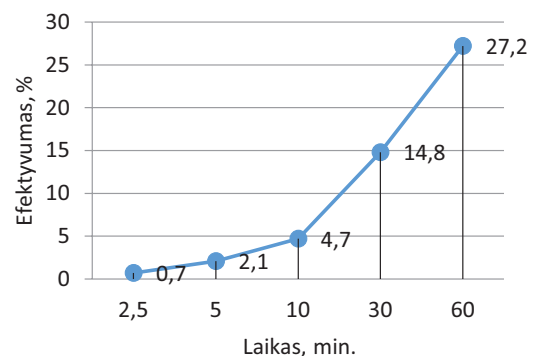
Praėjus 2,5 min. ekstrakcijos efektyvumas siekia 0,3 %, naftos produkto koncentracija dirvožemyje siekia 9970 mg/kg. Praėjus 5 min. nuo ekstrakcijos pradžios, efektyvumas pakyla iki 1,2 %, o naftos produkto (alyvos) koncentracija siekia 9880 mg/kg. Praėjus 10 min. nuo ekstrakcijos pradžios, NP koncentracija siekia 9660 mg/kg, efektyvumo laipsnis – 3,4 %. Praėjus 30 min. nuo ekstrakcijos vykdymo pradžios, efektyvumo laipsnis – 14,8 %, koncentracija dirvožemyje – 8520 mg/kg. Ekstrakcijos efektyvumo priklausomybė nuo ekstrakcijos laiko, esant 5000 mg/kg naftos produktų koncentracijai dirvožemyje, ekstrahentu naudojant saulėgrąžų aliejų, iliustruojama 4 pav.

Iš 4 pav. matyti, jog didžiausias ekstrakcijos laipsnis gautas po 60 min. ir siekia 31,8 %. Po 2,5 min. ekstrakcijos efektyvumas siekia 1,22 %, naftos produkto koncentracija dirvožemyje – 4939 mg/kg. Praėjus 5 min. nuo ekstrakcijos pradžios efektyvumas pakyla iki 2,5 %, naftos produkto (alyvos) koncentracija dirvožemyje siekia 4875 mg/kg. Praėjus 10 min. nuo ekstrakcijos pradžios, NP koncentracija siekia 4705 mg/kg, efektyvumo laipsnis – 5,9 %. Praėjus 30 min. nuo ekstrakcijos vykdymo pradžios, efektyvumo laipsnis yra 17,1 %, koncentracija dirvožemyje – 4145 mg/kg.

Ekstrakcijos efektyvumo priklausomybė nuo ekstrakcijos laiko, esant 7500 mg/kg naftos produktų koncentracijai dirvožemyje, ekstrahentu naudojant saulėgrąžų aliejų, pateikta 5 pav.

Kaip matyti iš 5 pav., esant 7500 mg/kg NP koncentracijai, ekstrakcija efektyviausiai vyko esant 60 min. ekstrakcijos laikui ir siekė 27,2 %.

Lyginant su tuo atveju, kai buvo naudotas riešutų aliejus, efektyvumo laipsnis yra žemesnis, nes NP koncentracija siekė 5460 mg/kg. Efektyvumas praėjus 30 min. siekė 14,5 %, o NP koncentracija dirvožemyje – 6412,5 mg/kg. Praėjus 10 min. efektyvumas buvo 4,7 %, po 5 min. – 2,1 %, o po 2,5 min. siekė vos 0,7 %.



5 paveikslas. Ekstrakcijos efektyvumo priklausomybė nuo ekstrakcijos laiko, esant 7500 mg/kg naftos produktų koncentracijai dirvožemyje, ekstrahentu naudojant saulėgrąžų aliejų

Figure 5. Dependence of the extraction efficiency on the extraction time at 7500 mg/kg of petroleum products concentration in the soil with sunflower oil as extractant

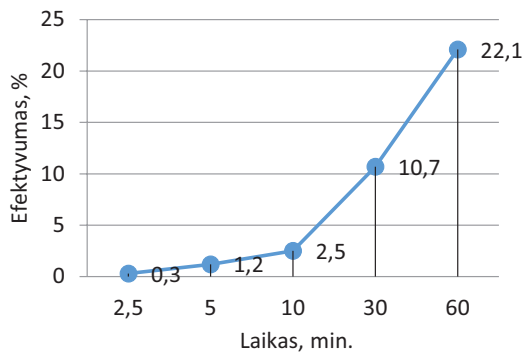
Ekstrakcijos efektyvumo priklausomybė nuo ekstrakcijos laiko, esant 5000 mg/kg naftos produktų koncentracijai dirvožemyje, ekstrahentu naudojant saulėgrąžų aliejų, pateikta 6 pav.

Naudojant saulėgrąžų aliejų ir esant 10 000 mg/kg alyvos koncentracijai, dirvožemio išvalymo laipsnis siekia 22,1 %, o likusi koncentracija dirvožemyje – 7790 mg/kg.

Iš 6 pav. matyti, jog, praėjus 2,5 min., ekstrakcijos efektyvumas siekia 0,3 %, o naftos produkto koncentracija dirvožemyje – 9997 mg/kg. Praėjus 5 min. nuo ekstrakcijos pradžios, efektyvumo lygis pakyla iki 1,2 %, o naftos produkto (alyvos) koncentracija dirvožemyje siekia 9880 mg/kg.

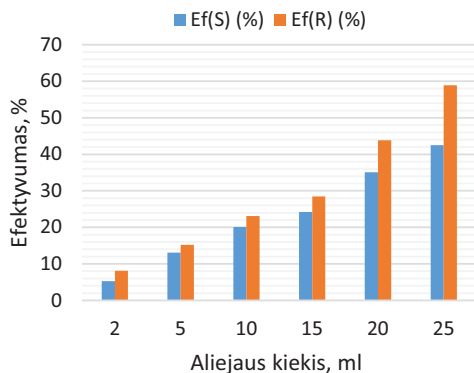
Praėjus 10 min. nuo ekstrakcijos pradžios NP koncentracija siekia 8930 mg/kg, o efektyvumo laipsnis – 2,5 %. Praėjus 30 min. nuo ekstrakcijos vykdymo pradžios efektyvumo laipsnis yra 10,7 %.

Tiriant ekstrakcijos priklausomybę nuo ekstrahento santykio, buvo remtasi ankstesnių tyrimų metu gautais re-



6 paveikslas. Ekstrakcijos efektyvumo priklausomybė nuo ekstrakcijos laiko, esant 10 000 mg/kg naftos produktų koncentracijai dirvožemyje, ekstrahentu naudojant saulėgrąžų aliejų

Figure 6. Dependence of the extraction efficiency on the extraction time at 10 000 mg/kg of petroleum products concentration in the soil with sunflower oil as extractant



7 paveikslas. Ekstrakcijos efektyvumo priklausomybė nuo kiekio (ml). Ef(S) – ekstrakcijos efektyvumas naudojant saulėgrąžų aliejų; Ef(R) – ekstrakcijos efektyvumas naudojant riešutų aliejų

Figure 7. Extraction efficiency dependence on the amount (ml). Ef(S) – extraction efficiency using sunflower oil; Ef(R) – the extraction efficiency using nut oil

zultatais, todėl ekstrakcijai pasirinkti nekintantys parametrai – 60 min. laikas ir NP koncentracija, lygi 5000 mg/kg.

Ekstrakcijos efektyvumo priklausomybė nuo kiekio (ml) pateikta 7 pav.

Kaip matyti iš 7 pav., didinant ekstrakcijai naudojamo aliejaus kiekį nuo 2 ml iki 25 ml, po 60 min. laiko, esant NP 5000 mg/kg koncentracijai, ekstrakcijos efektyvumas taip pat didėja.

Naudojant 25 ml riešutų aliejaus, praėjus 60 min. nuo ekstrakcijos pradžios, NP koncentracijai siekiant 5000 mg/kg, ekstrakcijos efektyvumo lygis siekia net 58,9 %, o naudojant saulėgrąžų aliejų – 42,5 %.

Naudojant 20 ml riešutų aliejaus, buvo pasiektas 43,8 % ekstrakcijos efektyvumas, o naudojant saulėgrąžų aliejų – 35,1 %. Kaip matyti iš 7 pav., naudojant mažesnius kiekius ekstrahento (15 ml, 10 ml, 5 ml ar 2 ml), riešutų ar saulėgrąžų aliejų ekstrakcijos efektyvumas mažėja.

Išvados

1. Atlikus ekstrakcijos laiko įtakos efektyvumui tyrimus, nustatyta, kad ekstrakcijos efektyvumas yra didžiausias, kai ekstrakcijos laikas 60 min.; jis siekia 39,8 % naudojant riešutų aliejų ir 31,8 % naudojant saulėgrąžų aliejų.
2. Atlikus ekstrahento santykio įtakos efektyvumui tyrimus, nustatyta, kad ekstrakcija efektyviausia esant didžiausiam ekstrahento kiekiui – 25 ml; esant 60 min. laiko intervalui, 5000 mg/kg naftos produkto (alyvos) dirvožemyje koncentracijai, naudojant riešutų aliejų ekstrakcijos efektyvumas siekė 58,9 %, naudojant saulėgrąžų aliejų – 42,5 %.

Literatūra

- Aske, N. (2002). *Characterisation of crude oil components, asphaltene aggregation and emulsion stability by means of near infrared spectroscopy and multivariate analysis* [Doctoral dissertation]. Trondheim.
- Berger, J., Reist, M., Mayer, J. M., Felt, O., & Gurny, R. (2004). Structure and interactions in chitosan hydrogels formed by complexation or aggregation for biomedical applications. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 57(1), 35–52. [https://doi.org/10.1016/S0939-6411\(03\)00160-7](https://doi.org/10.1016/S0939-6411(03)00160-7)
- Dumitran, C., Onutu, I., & Dinu, F. (2009). Extraction of hydrophobic organic compounds from soils contaminated with crude oil. *Revista de Chimie*, 60(11), 1224–1227.
- Jang, M. (2010). Application of portable X-ray fluorescence (pXRF) for heavy metal analysis of soils in crop fields near abandoned mine sites. *Environmental Geochemistry and Health*, 32, 207–216. <https://doi.org/10.1007/s10653-009-9276-z>
- Lietuvos Respublikos sveikatos apsaugos ministerija. (2015). *Lietuvos higienos norma HN 60:2015. Pavojuingųjų cheminių medžiagų ribinės vertės dirvožemyje*. <https://e-seimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAD/TAIS.228693/asr>
- Marín, J. A. (2004). *Bioremediation by mean of biological techniques of hydrocarbons from oil refinery sludges. Experiments under semiarid climate* [Ph. D. Thesis]. University of Murcia, Spain.

APPLICATION OF EXCTRACTION METHOD FOR POLLUTED WITH OIL PRODUCT SOIL TREATMENT

S. Dolinaitė, D. Paliulis

Abstract

The article analyzes the ways of the access of oil into the soil and the possible ways of soil treatment that allow the removal of oil and its products from the soil matrix. The extraction method is one of the most effective ways to treat soil contaminated by oil products ex-situ, which is why the cost of cleaning is higher than the in-situ method, because ex-situ exhausting requires the soil to crop, transport, store, etc., of the contaminated layer. Despite the higher cost of ex-situ cleaning, the efficiency of cleaning is higher and the time taken to remove oil from the soil is shorter. Lithuania did not apply the extraction method to clean soil contaminated with petroleum products (NP), although the method has a rather high efficiency. The article analyzes the dependence of extraction efficiency of oil product (motor oil) on extraction time, extraction solvent type, NP concentration and extraction solvent content.

Keywords: chemical extraction, cleaning of contaminated soil, motor oil, vegetable oils.