

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет имени  
К.И.Сатпаева

Институт Геологии и нефтегазового дела

Кафедра Химической и биохимической инженерии

Малбагаров Аскар Арманулы

Очистка нефтезагрязненной почвы реагентом на основе сплавов алюминия и  
фульвовой кислоты

**ДИПЛОМНАЯ РАБОТА**

Специальность 6В07117 – Химическая технология нефтезагазохимической  
продукции

Алматы 2025

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ  
КАЗАХСТАН

Некоммерческое акционерное общество «Казахский национальный  
исследовательский технический университет имени К. И. Сатпаева»

Институт Геологии и нефтегазового дела им. К. Турысова

Кафедра Химической и биохимической инженерии



**ДИПЛОМНАЯ РАБОТА**

На тему: «Очистка нефтезагрязненной почвы реагентом на основе сплавов  
алюминия и фульвовой кислоты»

6B07117 – Химическая технология нефтезазохимической продукции

Выполнил

Рецензент

к.т.н., с.н.с.

Атанова О. В.  
«09» 06 2025 г.

Малбагаров А. А.

Научный руководитель  
д.х.н., профессор

Бойко Г. И.  
«09» 06 2025 г.

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ  
КАЗАХСТАН

Некоммерческое акционерное общество «Казахский национальный  
исследовательский технический университет имени К. И. Сатпаева»

Институт Геологии и нефтегазового дела им. К. Турсысова

Кафедра Химической и биохимической инженерии

6B07117 – Химическая технология нефтегазохимической продукции

УТВЕРЖДАЮ  
Заведующий кафедрой  
«Химическая и  
биохимическая инженерия»  
*Р.А. Мангазбаева* к.х.н., ассоц. проф.  
«  » 2025 г.

**ЗАДАНИЕ**  
на выполнение дипломной работы

Обучающемуся: Малбагаров Аскар Арманулы

Тема: Очистка нефтезагрязненной почвы реагентом на основе сплавов алюминия и фульвой кислоты

Утверждена приказом проректора по академической работе № 26-П/Ө от 29 января 2025 г.

Срок сдачи законченной работы «09 06 2025

Исходные данные к дипломной работе:

Краткое содержание дипломной работы:

- а) изучение литературы по экологии почв Западно-Казахстанской области
- б) методологии определения содержания нефти в почве и ее обработка
- в) оценка эффективности очистки почвы и обсуждения

Перечень графического материала: представлены 12 слайдов презентации работы.

Рекомендуемая основная литература: из 25 наименований.

**ГРАФИК**  
подготовки дипломной работы

Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Сроки представления научному руководителю	Примечание
Литературный обзор	15.01.2025	выполнено
Экспериментальная часть	30.03.2025	выполнено
Результаты и выводы	20.05.2025	выполнены

**Подписи**  
консультантов и нормоконтролера на законченную дипломную работу с  
указанием относящихся к ним разделов работы.

Наименование разделов	Консультанты, И.О.Ф. (уч. Степень, звание)	Дата подписания	Подпись
Аналитический обзор литературы	Г. И. Бойко д.х.н., профессор	14.03.25	Бойко
Экспериментальная часть	Г. И. Бойко д.х.н., профессор	25.04.25	Бойко
Результаты исследования	Г. И. Бойко д.х.н., профессор	16.05.25	Бойко
Нормоконтролер	Г. И. Бойко д.х.н., профессор	05.06.25	Бойко

Научный руководитель Бойко

Бойко Г. И.

Задание принял к исполнению обучающийся Малбагаров

Малбагаров А. А.

Дата «29» 01 2025 г.

## СОДЕРЖАНИЕ

Аннотация	6	
Введение	9	
1	Литературный обзор	10
1.1	Экология почв Западно-Казахстанской области	10
1.2	Природа гуминовых веществ	11
1.3	Основные свойства фульвовой кислоты	12
1.4	Реагент на основе сплавов алюминия	13
1.5	Экологически безопасные гидрогели на основе альгината натрия для очистки почвы	15
2	Экспериментальная часть	17
2.1	Исходные вещества и реагенты	17
2.2	Методика изготовления активированного сплава алюминия	17
2.3	Методика получения биоразлагаемого полимера на основе альгината натрия с фульвовой кислотой и хлористого кальция	18
2.4	Определение содержания нефти в почве	18
2.5	Методика приготовления водной вытяжки	19
2.6	Методика обработки почвы	19
2.7	Метод капсулирования семян биоразлагаемым полимером фульвокислот	20
3	Результаты и обсуждения	21
3.1	Физико-химические характеристики почвы	21
3.2	Оценка эффективности очистки почвы от нефти с применением активированного сплава алюминия	21
3.3	Инкорпорация фульвовой кислоты в структуру кальциевого альгинатного гидрогеля	24
3.4	Исследование сорбционной способности гидрогелей в водных средах различной кислотности	25
3.5	Очистка остаточных загрязнений посредством фиторемедиации	26
3.6	Оценка эффективности очистки почвы от нефтепродуктов методом УФ-спектроскопии	27
3.7	Сравнительная оценка эффективности предлагаемого метода очистки почвы	31
Заключение	33	
Список сокращений	34	
Список использованной литературы	35	

## **АҢДАТПА**

Зерттеу нысаны ретінде осы дипломдық жұмыста белсендірілген алюминий қорытпасы мен фульвоқышқыл негізіндеңі композициялық реагент, сондай-ақ тұқымдарды капсуляциялау үшін қолданылатын натрий альгинаты мен фульвоқышқылдан алынған биоыдырайтын гидрогель қарастырылады.

Жұмыстың мақсаты – мұнаймен ластанған топырақты тиімді тазарту әдісін әзірлеу және оның құнарлылығын қалпына келтіру.

Анықталғандай, алынған реагент топырақтағы мұнай мөлшерін едәуір төмендетіп, оның физика-химиялық қасиеттерін жақсартады және өсімдіктердің өсуін ынталандырады, бұл оны ластанған аумактарды ремедиациялау үшін қолданудың болашағы зор екенін дәлелдейді.

## **АННОТАЦИЯ**

Объектом исследования в данной дипломной работе является композиционный реагент на основе активированного алюминиевого сплава и фульвой кислоты, а также биоразлагаемый гидрогель из альгината натрия и фульвой кислоты для капсулирования семян.

Целью работы является разработка эффективного способа очистки нефтезагрязнённой почвы и восстановление её плодородия.

Установлено, что полученный реагент способствует значительному снижению содержания нефти в почве, улучшает её физико-химические свойства и стимулирует рост растений, что подтверждает перспективность его применения для ремедиации загрязнённых территорий.

## **ANNOTATION**

The object of this thesis research is a composite reagent based on activated aluminum alloy and fulvic acid, as well as a biodegradable hydrogel made from sodium alginate and fulvic acid for seed encapsulation.

The aim of the study is to develop an effective method for cleaning oil-contaminated soil and restoring its fertility.

It has been established that the obtained reagent significantly reduces the oil content in the soil, improves its physicochemical properties, and stimulates plant growth, which confirms its potential for use in the remediation of contaminated areas.

## ВВЕДЕНИЕ

Одной из актуальных экологических проблем современности является загрязнение почвы нефтепродуктами, возникающее в результате утечек нефти, аварий на нефтепроводах, неправильной утилизации нефтяных отходов и других антропогенных факторов. Это приводит к деградации почвенного покрова, нарушению экосистем, ухудшению условий для роста растений и опасности для здоровья человека. В связи с этим всё более востребованными становятся эффективные и экологически безопасные методы очистки загрязнённых почв. Особый интерес вызывает использование не только традиционных химических и физико-химических методов, но и инновационных подходов, основанных на сочетании сплава АСА с биологическими агентами. В данной работе основное внимание уделяется применению сплава АСА и гидрогеля на основе альгината натрия инкорпорированным фульвойской кислотой.

Целью дипломной работы является изучение эффективности очистки нефтезагрязнённой почвы с применением сплава алюминия и фиторемедиации. Задачи исследования включают:

- анализ физико-химических характеристик загрязнённой почвы;
- оценка эффективности сплава АСА на содержание нефтепродуктов;
- ремедиации почв многолетними травами (донник).

Актуальность данной темы обусловлена необходимостью внедрения комплексных решений, способных не только эффективно удалять загрязняющие вещества из почвы, но и восстанавливать её биологическую активность. Проведённое исследование может стать основой для разработки новых методов реабилитации нарушенных территорий, пострадавших от воздействия нефти и нефтепродуктов.

# 1 Литературный обзор

## 1.1 Экология почв Западно-Казахстанской области

Казахстан входит в число десяти крупнейших стран по добыче нефти в мире. Разработка нефтяных и газовых месторождений имеет важнейшее значение для экономики страны и представляет собой ключевой элемент её народно-хозяйственного комплекса. Основная добыча углеводородов сосредоточена в Западном Казахстане, который включает пять областей: Актюбинскую, Атыраускую, Западно-Казахстанскую, Мангистаускую и Кызылординскую[1]. На сегодняшний день в Казахстане открыто более 208 нефтегазовых месторождений. Наибольшее количество нефтяных месторождений сосредоточено в Атырауской области, где ресурсы углеводородов оцениваются в 8,8 млрд тонн нефти и более 2 трлн м<sup>3</sup> газа. Однако наряду с добычей и транспортировкой нефти и газа наблюдается рост загрязнения окружающей среды отходами нефтедобывающей промышленности. Согласно экспертным оценкам, на нефтяных месторождениях теряется до 3,5% от общего объема добываемой нефти. Большая часть загрязняющих веществ — до 75% — поступает в атмосферу, 20% — в водные источники и 5% — в почву. Изучение почвенного покрова в Атырауской области в работе[2] показало, что воздействие нефти и нефтепродуктов ведет к изменению физико-химических и химических свойств почвы. Например, на месторождениях Жанаталап и С. Балгимбаев наблюдается трансформация луговых приморских почв в техногенно-солончаковые, а также появление солончаков и солонцов. Содержание гумуса в этих почвах снизилось в два раза (с 3,4% до 1,7%), а подвижного фосфора — в два с половиной раза. Сульфатно-хлоридное засоление в верхнем слое почвы увеличилось с 3% до 8%. На сильно нарушенных участках обнажаются карбонатно-иллювиальные горизонты, образуются такыровидные и такырные поверхности, усиливаются процессы засоления. Гранулометрический состав техногенно-нарушенных почв свидетельствует о высокой степени распыления и пылевато-иловатом составе гумусового горизонта, а также увеличении карбонатности почвы. Отмечается [2], что в загрязненных нефтью почвах происходит накопление органического углерода. Так, при загрязнении почвы нефтью в количестве 8 л/м<sup>2</sup> содержание органического углерода составляет 7,99%, а при дозе 16 л/м<sup>2</sup> — 8,15%. В этих почвах также наблюдается снижение накопления нитратного азота в 1,5-2 раза, понижение pH почвенного раствора и снижение интенсивности ферментной активности почвы. Подчеркивается, что нефть, попадая в почву, вызывает значительные и часто необратимые изменения, ускоряя такие нежелательные природные процессы, как эрозия, дефляция и криогенез.

Согласно [3], загрязнение нефтепродуктами и сточными водами с нефтяных промыслов оказывает серьезное воздействие на почвенные процессы, изменяя гумусное состояние, кислотно-щелочное равновесие и уровень подвижных форм азота и фосфора. Эти изменения приводят к снижению ферментативной активности и изменению химического состава водной вытяжки почвы, а также влияют на солевой состав грунтовых вод в

районе месторождений. В конечном итоге такие изменения могут привести к ухудшению качества почвы, снижению её плодородия и нарушениям в экосистемах, что требует внедрения эффективных методов защиты и восстановления загрязнённых территорий. В результате загрязнения в почвах происходят необратимые изменения химических, физико-химических и водно-физических свойств, нарушается активность почвенных микроорганизмов и окислительно-восстановительный баланс.

Авторы работы [4] показали, что в загрязнённых почвах увеличиваются уровни засоления, pH среды и щелочности, а также повышается содержание тяжёлых металлов, таких как свинец, цинк, барий, стронций, молибден и других.

## 1.2 Природа гуминовых веществ

Гуминовые вещества (ГВ) — это сложные смеси высокомолекулярных тёмноокрашенных органических соединений природного происхождения, устойчивых к биодеструкции. Они образуются в результате разложения растительных и животных остатков под воздействием микроорганизмов и различных абиотических факторов. ГВ являются одной из основных составляющих органического вещества в почвах, водных экосистемах, а также в твёрдых горючих ископаемых [5]. Согласно принятой классификации [6], основанной на различиях в растворимости в кислотах и щелочах, гуминовые вещества (ГВ) делятся на несколько категорий:

1) Гуминовые кислоты растворяются исключительно в щелочных растворах.

2) Гиматомелановые кислоты выделяются из остатка гуминовых кислот при обработке этиловым спиртом.

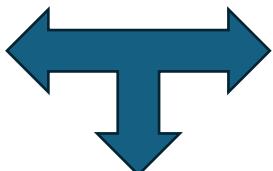
3) Фульвокислоты растворимы в воде, а также в кислых и щелочных средах. Согласно представлениям У. Форсайта, среди них выделяют истинные фульвокислоты, которые можно извлечь из кислоторастворимой фракции с помощью активированного угля. В то же время, согласно точке зрения И. В. Тюрина, фульвокислотами называют все соединения, остающиеся в кислом фильтрате после осаждения гуминовых кислот.

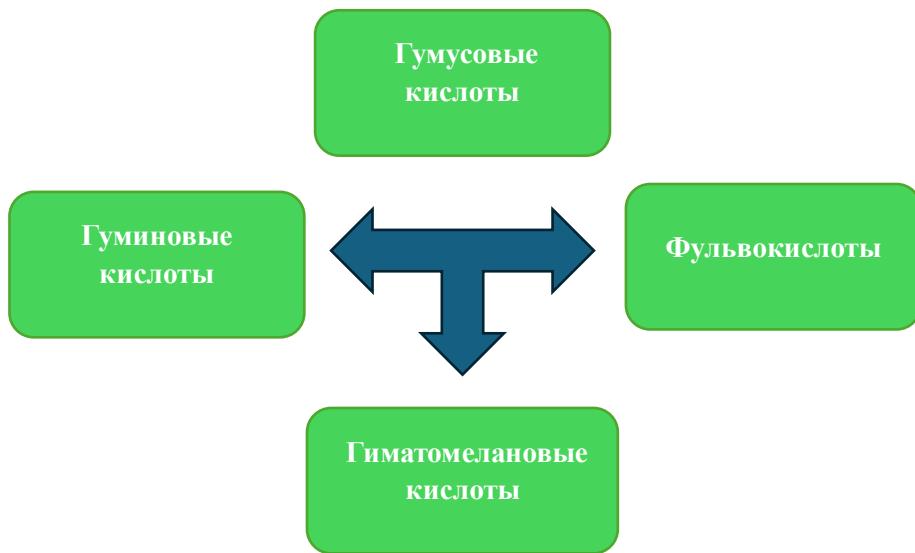
4) Гумин — это органическое соединение, которое практически не растворяется и не извлекается из природных материалов и компостов [6].

# Гуминовые вещества

Прогуминовые  
вещества

Гумин





В работе [7] указывается, что история изучения гуминовых веществ насчитывает более двух столетий. Их открытие связано с работами немецкого химика Ахарда, который в 1786 году впервые выделил эти соединения из торфа и описал их свойства. Согласно [7], это положило начало развитию исследований и изучению роли гуминовых веществ в природных процессах. Ахард не только впервые выделил гуминовые вещества, но и ввел сам термин *Huminstoffe*, происходящий от латинского слова *humus*, что означает "земля" или "почва". Отмечается [8], что существенный вклад в изучение химических свойств гуминовых веществ внес также шведский химик Я. Берцелиус вместе со своими учениками, которые в середине прошлого века значительно расширили представления о структуре и составе этих веществ. Их открытия сыграли важную роль в понимании роли гуминовых соединений в почвообразовательных процессах и природных экосистемах.

### 1.3 Основные свойства фульвовой кислоты

В 1839 году шведский химик Й. Я. Берцелиус обнаружил в минеральных источниках органические соединения, относящиеся к почвенному гумусу. Он назвал их креновыми (от *krene* — источник, фонтан) и апокреновыми (осадочно-ключевые) кислотами. Согласно [9], со временем эти термины утратили актуальность. В 1919 году другой шведский ученый, С. Оден, предложил заменить их на более точное название — *фульвокислоты* (от *fulvus* — красно-желтый), что позволило лучше отразить химические свойства этих соединений и упростить их классификацию. Фульвокислота (ФК) представляет собой высокомолекулярное органическое соединение, содержащее азот и обладающее сложной структурой. В ее составе присутствуют разнообразные функциональные группы, включая ароматические кольца, фенольные гидроксильные, кетонкарбонильные, хинонкарбонильные, карбоксильные и алcoxильные группы, что делает ее химически активной. Благодаря своей способности вступать в различные реакции, ФК играет важную роль в процессах почвообразования, взаимодействии с металлами и транспортировке

питательных веществ в природных экосистемах. Фульвокислота относится к фракции, которая хорошо растворяется в воде, кислотах и щелочах, образуя растворы с кислой средой, в том числе концентрированные водные растворы. Она представляет собой природный полиэлектролит с выраженной способностью к комплексообразованию, взаимодействуя с одно- и двухвалентными катионами. Кроме того, ФК может формировать водорастворимые соли с трехвалентными катионами, а также выпадать в осадок или образовывать устойчивые растворимые комплексы. Как хелатирующее соединение (от лат. *chela* — клешня), ФК способна образовывать координационные связи с ионами металлов, связывая их одним или несколькими атомами своей структуры. В реакциях окисления и восстановления она может функционировать как донор или акцептор электронов, что определяет ее способность регулировать кислотно-щелочной баланс и участвовать в различных химических процессах в природных системах [10,11].

F.L. Motta, M.H.A. Santana [12], была предоставлена гипотетическая структура фульвовой кислоты (рисунок 1):

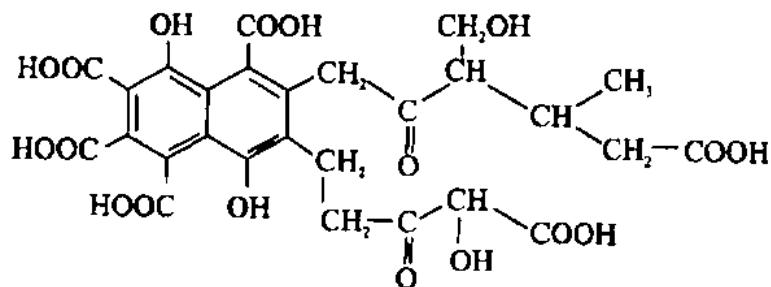


Рисунок 1 – Гипотетическая структура фульвовой кислоты

Фульвовая кислота характеризуется высокой растворимостью в воде, кислотах и щелочах, что обусловлено её выраженной гидрофильностью. Фульвовая кислота отличается от гуминовых кислот более светлой окраской, меньшим содержанием углерода, а также более высокой степенью окисленности. Эти особенности делают её более реакционноспособной и подвижной в природных средах. Благодаря наличию большого количества функциональных карбоновых групп (COOH), она активно взаимодействует с катионами металлов и органическими загрязнителями. Общая кислотность фульвовых кислот варьируется в пределах 900–1400 мэкв/100 г вещества [11]. В рамках настоящего исследования фульвовая кислота была приобретена у ТОО "Институт химии угля и технологии".

#### 1.4 Реагент на основе сплавов алюминия

В последние годы внимание исследователей привлекают активированные сплавы алюминия (ACA) как перспективные реагенты для очистки нефтезагрязнённых почв. ACA представляют собой алюминиевые сплавы,

легированные металлами-активаторами, такими как галлий, индий и олово, а также сплавы Дарсе, Розе и Вуда [13,14]. Эти сплавы обладают высокой реакционной способностью и способны эффективно взаимодействовать с нефтяными загрязнителями.

Механизм действия АСА основан на их способности к окислению и адсорбции. При взаимодействии с водой и кислородом воздуха активированные алюминиевые сплавы образуют гидроксиды и оксиды алюминия, которые обладают высокой сорбционной способностью по отношению к углеводородам нефти [14]. Кроме того, присутствие металлов-активаторов способствует усилению каталитических свойств сплавов, ускоряя процессы разложения нефтяных загрязнителей.

При переходе алюминия в активное состояние — за счёт устраниния защитной оксидной плёнки и мелкого диспергирования — его способность вступать в химические реакции резко возрастает. В таком виде он легко взаимодействует с водой, спиртами и многими органическими веществами. [15] На (рисунке 2) представлен фотоснимок АСА.



Рисунок 2 – Внешний вид слитка активированного сплава алюминия

Исследования, проведённые в рамках проекта АР09260008, показали, что использование АСА в сочетании с органоминеральными реагентами и гуминовыми кислотами позволяет значительно снизить концентрацию этоксикантов в почве и нейтрализовать последствия воздействия нефти и нефтепродуктов на почвенные и водные экосистемы [13,14]. Дополнительные исследования подтвердили эффективность применения полиоксихлоридов алюминия (ПОХА), синтезированных с использованием активированных алюминиевых сплавов, в качестве коагулянтов для очистки сточных вод от нефтяных загрязнений [16,17]. Такие коагулянты демонстрируют высокую

эффективность при низких дозировках и позволяют достичь значительного снижения содержания нефтепродуктов в очищенной воде.

### **1.5 Экологически безопасные гидрогели на основе альгината натрия для очистки почвы**

Альгинат натрия представляет собой соль альгиновой кислоты, получаемую из бурых морских водорослей. Он обладает рядом уникальных свойств, таких как биоразлагаемость, биосовместимость, способность к гелеобразованию, наличие сорбционных центров, что делает его ценным материалом для экологических и биотехнологических применений [18-23].

Благодаря способности образовывать гели при взаимодействии с ионами кальция, альгинат используется в качестве матрицы для иммобилизации микроорганизмов, что широко применяется в биоремедиации [23]. Согласно [19] иммобилизация нефтеразлагающих бактерий (например, штаммов *Pseudomonas*, *Bacillus*) в альгинатных капсулах позволяет повысить их устойчивость к токсичному воздействию углеводородов, увеличить срок их жизнеспособности в загрязнённой среде и обеспечить равномерное распределение в почве. В результате ускоряется процесс разложения нефти и её производных, а эффективность очистки возрастает в несколько раз по сравнению с применением свободных (неиммобилизованных) микроорганизмов.



Рисунок 3 – Порошок альгината натрия

Кроме того, альгинат натрия сам по себе способен выступать в роли сорбента. Его молекулярная структура содержит активные функциональные группы (карбоксильные, гидроксильные), благодаря которым он эффективно связывает как тяжёлые металлы, так и органические соединения, включая компоненты нефти [20]. Литературные данные [20,21] подтверждают высокую сорбционную ёмкость альгината по отношению к нефтепродуктам, особенно

при использовании модифицированных форм, например, с добавлением активированного угля, наночастиц железа или цеолитов. Такие композитные материалы не только поглощают загрязнители, но и создают благоприятные условия для деятельности микроорганизмов, что позволяет сочетать физическую и биологическую очистку.

Указывается[18], что альгинатные материалы можно вводить в почву в различных формах — в виде капсул, гранул, гелей — что обеспечивает гибкость в применении и адаптацию к различным типам загрязнённых территорий [18]. По мнению авторов, несмотря на очевидные преимущества, гели, существуют и определённые ограничения. Так, гелевая структура может разрушаться под действием кислотных или щелочных условий, а также при дефиците ионов кальция [18]. Кроме того, срок службы таких материалов ограничен, и в ряде случаев требуется повторное внесение. Учёные [21] продолжают активно работать над созданием более устойчивых и функциональных форм альгината, включая его сшивку, модификацию и сочетание с другими полимерными или неорганическими компонентами.

Гелеобразование раствора альгината натрия происходит при добавлении многозарядных катионов, таких как кальций ( $\text{Ca}^{2+}$ ), которые действуют как сшивающие агенты. Эти ионы взаимодействуют с карбоксильными группами полисахаридных цепей, вызывая образование пространственно сшитой структуры. Молекула альгината состоит из чередующихся остатков  $\beta$ -D-маннуроновой и  $\alpha$ -L-гулуроновой кислот, соединённых 1,4-гликозидными связями. Гулуронатные блоки, обладающие складчатой конформацией, демонстрируют высокое сродство к кальцию, который располагается между двумя соседними цепями, связываясь с их карбоксильными группами. Образуется структура, известная как «яйцевая коробка», где ионы кальция стабилизируют сеть из альгинатных цепей. Процесс гелеобразования имеет кооперативную природу и зависит от соотношения и длины маннуронатных и гулуронатных блоков. Благодаря высокой скорости взаимодействия кальция с альгинатом, добавление раствора соли кальция в раствор альгината приводит к быстрому образованию гетерогенного геля, который выпадает в осадок. Эта особенность широко используется в микрокапсулировании, где оболочка капсулы формируется путём местного сшивания слоя альгината, нанесённого на поверхность объекта (например, семени), с ионами кальция. Гели могут быть получены двумя способами: при диффузии ионов кальция из внешнего источника либо при их высвобождении непосредственно внутри раствора. В лабораторной практике для получения оболочечных гелей и микрокапсул чаще применяют первый способ — наружное добавление раствора хлорида кальция к раствору альгината, позволяющее контролировать толщину и прочность формируемой оболочки[22].

## 2 Экспериментальная часть

### 2.1 Исходные вещества и реагенты

Гранулированный алюминий был приобретён у АО «Казахстанский электролизный завод», который является единственным производителем этого металла в Республике Казахстан и входит в состав Евразийской Группы (ERG).

Галлий использовался в виде цилиндрических слитков массой от 900 до 1000 граммов, поставщиком также выступало АО «Казахстанский электролизный завод». Для этого металла характерна температура плавления 29,80 °C и плотность 7,362 г/см<sup>3</sup> при 20 °C.

Индий марки Ин00 поступал в виде цилиндрических заготовок с массой от 0,05 до 1000 граммов. Его температура плавления составляет 156,59 °C, плотность — 5,904 г/см<sup>3</sup> при температуре +20 °C. Металл поставлен тем же производителем.

Олово использовалось в форме чушек весом 22–26 кг с массовой долей основного вещества 99,565 %. Температура его плавления — 231,91 °C.

Альгинат натрия (систематическое название: 3,4,5,6 – тетрагидроксиоксан-2-карбоксилат натрия) относится к желирующим добавкам. Продукт получают из морских водорослей. Преимущественно используются бурые водоросли. Это водорастворимая добавка, но процесс растворения протекает медленно. В ходе растворения преобразуется в гель. Был приобретен от компании «Molecular Meal», температура плавления - 99°C, плотность вещества – 1,25 г/см<sup>3</sup>. Является пищевой добавкой Е401[23].

Фульвовая кислота (систематическое название: 1Н,3Н-пирано[4,3-*b*] бензопиран-9-карбоновая кислота, 4,10-дегидро-3,7,8-тригидрокси-3-метил-10-оксо-) представляет собой вещество, обладающее высокой реакционной способностью. Её молекулярная масса составляет 308,24 г/моль, температура плавления — 224 °C, растворяется в воде, кислотах и щелочах [11].

Кальций хлористый безводный, 1 сорт, в гранулах (ГОСТ 450-77), применялся в качестве сшивающего агента. Был приобретен от «АО Башкирская содовая компания».

### 2.2 Методика изготовления активированного сплава алюминия.

Для получения активированного алюминиевого сплава (АСА) металлический алюминий сначала взвешивали с высокой точностью с использованием аналитических весов. Затем его помещали в алюндовый тигель и подвергали плавлению в муфельной печи при температуре 825 °C в воздушной среде. После достижения полной плавки в расплав вводили активирующие элементы — галлий, индий и олово — в равных массовых долях по 5 %. Смесь тщательно перемешивали и дополнительные выдерживали при заданной температуре ещё 30 минут для равномерного распределения компонентов.

Затем полученный расплав разливали по формам, изготовленным из оксида алюминия (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), и охлаждали в вакуумном шкафу до затвердевания. После охлаждения слитки подвергали механическому дроблению с

использованием щековой дробилки, устанавливая ширину щели на уровне 1–5 мм для получения порошка нужной фракции. Готовый порошкообразный материал помещали в предварительно высушенные пластиковые ёмкости, заполненные аргоном, чтобы исключить контакт с кислородом. Контейнеры дополнительно герметизировали методом парафинирования для обеспечения долговременного хранения.

### **2.3 Методика синтеза биоразлагаемого полимера на основе альгината натрия, фульвой кислотой и хлористого кальция**

В стакане готовили 1% раствор альгината натрия, растворяя 1 г вещества в 100 мл дистиллированной воды. Смесь тщательно перемешивали и оставляли для полного растворения на 1 час. Затем в полученный раствор вводили 0,0025 г фульвой кислоты и продолжали перемешивание до образования однородной системы. В параллельной ёмкости готовили 0,1 М раствор хлорида кальция (1,11 г  $\text{CaCl}_2$  на 100 мл воды). Для обеспечения стехиометрического сшивания использовали 20,8 мл раствора  $\text{CaCl}_2$  на 100 мл альгинатного раствора — в расчёте на эквимолярное взаимодействие ионов кальция и карбоксильных групп полимера. Раствор альгината с фульвой кислотой медленно вводили в раствор хлорида кальция, где при контакте происходило ионное сшивание с образованием гелеобразных частиц. Через 2 минуты гель извлекали, промывали дистиллированной водой и далее использовали в увлажнённой или высушенной форме.

Выбор концентраций обусловлен необходимостью получения достаточно мягкой, но стабильной гелевой структуры. 1% альгинат формирует эластичный и биоразлагаемый матрикс, а добавление 0,0025% фульвой кислоты обеспечивает биоактивность материала. Пропорциональное добавление хлорида кальция позволяет избежать переизбытка катионов и неконтролируемого сшивания, обеспечивая равномерную структуру полимера.

### **2.4 Определение содержания нефти в почве**

Для оценки содержания нефти в почвенных образцах применялся гравиметрический метод в соответствии с методическими указаниями ПНДФ 16.1.41-04. Навески почвы, высушенные при комнатной температуре, отбирали в количестве от 30 до 100 г — масса зависела от предполагаемого уровня загрязнения. Далее проводили экстракцию нефти из образцов с помощью хлороформа (в объеме 10–15 см<sup>3</sup>), повторяя процедуру до тех пор, пока получаемый экстракт не становился бесцветным. Каждая экстракция длилась от 5 до 10 минут. Полученные экстракты фильтровали через бумажный фильтр «красная лента» в конические колбы. Оставшийся после экстрагирования почвенный остаток промывали дополнительной порцией хлороформа (5 см<sup>3</sup>), которую также добавляли к основному экстракту. Объединённый раствор упаривали на водяной бане в вытяжном шкафу либо удаляли растворитель перегонкой.

После удаления хлороформа в стаканчике оставался осадок, который затем растворяли в 5–10 см<sup>3</sup> гексана. Для удаления полярных примесей раствор пропускали через хроматографическую колонку. Полученный очищенный раствор снова упаривали, но уже в воздушном потоке при комнатной температуре. По завершении испарения гексана остаток взвешивали на аналитических весах, оставляли в лабораторных условиях на 30 минут и взвешивали повторно. Взвешивания продолжались до тех пор, пока масса не переставала изменяться. Все измерения проводились минимум в трёх повторностях, после чего рассчитывали среднее значение.

$$X = \frac{m_2 - m_1}{B} \times 10^3 \text{ (мг/г почвы)} \quad (1)$$

Где,  $m_1$  – масса пустой колбы, г,  
 $m_2$  – масса колбы с сухим остатком нефти, г,  
 $B$  – навеска почвы, взятой для анализа, г.

## 2.5 Методика приготовления водной вытяжки почвы

Пробу почвы массой 30 г, взвешенную с допустимой погрешностью до  $\pm 0,1$  г, помещали в коническую колбу. К каждой пробе добавляли 150 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, отмеренной с помощью мерного цилиндра. Смесь перемешивали в течение 3 минут с использованием мешалки, затем выдерживали в покое 5 минут для осаждения твёрдой фазы. После этого проводили фильтрацию раствора. В отфильтрованной вытяжке определяли значение pH.

## 2.6 Методика обработки почвы

Образцы почвы предварительно высушивали при комнатной температуре до состояния воздушно-сухой массы. После сушки из проб удаляли посторонние включения, такие как корни, растительные остатки, фрагменты камней и другие примеси. Затем почву измельчали в фарфоровой ступке и просеивали через сито с размером ячеек менее 1 мм. Из полученного материала отбирали навеску массой  $900 \pm 1$  г, которую дополнительно выдерживали на воздухе до достижения постоянной массы. Затем пробу делили на три равные части. К одной из частей добавляли водный раствор полимера в концентрации 0,1–1,0 мас. %, после чего тщательно перемешивали смесь с помощью электрической мешалки на протяжении 30 минут. Обработанную почву распределяли тонким слоем и оставляли при комнатной температуре на 24 часа для равномерного взаимодействия компонентов.

После выдержки пробу повторно просеивали через сито с ячейками менее 1 мм. Содержание нефти и нефтепродуктов в обработанной почве определяли согласно методике, регламентированной ПНД Ф 16.1.41-04.

## **2.7 Метод капсулирования семян биоразлагаемым полимером фульвокислот**

Перед капсулированием каждое семя донника (*Melilotus spp.*) индивидуально погружали в 0,1–0,2 мл (100–200 мкл) раствора альгината натрия с фульвой кислотой, обеспечивая полное обволакивание поверхности. Обработанные семена размещали на инертной поверхности (например, парафинированной плёнке) и на каждое семя наносили по 1–2 капли раствора хлорида кальция общим объёмом 0,04 мл (40 мкл). В результате ионной диффузии происходило сшивание альгинатной оболочки с образованием устойчивой гелевой капсулы. Для завершения процесса гелеобразования семена выдерживали в присутствии раствора хлорида кальция в течение 10 минут. При необходимости процедура нанесения раствора  $\text{CaCl}_2$  повторялась.

### **3. Результаты и их обсуждение**

#### **3.1 Физико-химические характеристики почвы**

Кислотно-основные свойства почвы определялись с помощью измерения pH водной вытяжки согласно стандарту ISO 10390:2005.

Содержание гумуса в почве определяли по ГОСТ 23740-2016, нефти в соответствии с природоохранным нормативным документом ПНДФ 16.1.41-04 гравиметрическим методом и методом холодной экстракции хлороформом (таблица 1).

К навеске 10,0 г пробы почвы добавляли 10,0 г трихлорметана и тщательно перемешивали в мешалке (160 об/сек) в течение 15 минут. Полученную смесь фильтровали через вату в круглодонную колбу и повторяли экстракцию до получения бесцветного раствора. Затем проводили перегонку раствора на водяной бане при температуре 100°C (при атмосферном давлении), чтобы выпарить хлороформ и получить остаток нефтепродуктов.

В результате экстракции с последующим выпариванием растворителя и взвешиванием остатка было установлено, что концентрация нефти в исследуемом образце составляет 25,0 г/кг.

Таблица 1 –Определение гумуса и нефти в почве

Образец	Содержание гумуса, %	Содержание нефти, найденное гравиметрическим методом , г/кг	Содержание нефти, найденное методом холодной экстракции хлороформом г/кг	pH водной вытяжки
Проба почвы	4,36	25,0	25,0	7,68

На основании данных таблицы 1 можно сделать вывод о том, что в пробе почвы содержание гумуса невысокое и составляет 4,36%, что указывает на умеренно плодородную почву. Нефть в исследуемой пробе составляет 25,0 г/кг, что соответствует высокому уровню нефтяного загрязнения, pH водной вытяжки равный 7,68 свидетельствует о нейтральной почве, и о том, что НП, присутствующие в ней, не вызвали выраженного закисления или защелачивания. В то же время, известно, что высокая концентрация углеводородов способна оказывать токсичное влияние на микрофлору и нарушать естественные биогеохимические процессы в почве. При длительном воздействии нефти возможно снижение доступности макро- и микроэлементов, угнетение почвенной микрофлоры и изменение физико-химических свойств почвы. Это вызывает необходимость проведения ремедиационных мероприятий для восстановления экологического баланса и предотвращения дальнейшей деградации почвы [3].

#### **3.2 Оценка эффективности очистки почвы от нефти с применением активированного сплава алюминия**

Одним из визуальных и практических показателей степени загрязнения почвы нефтепродуктами является её способность впитывать воду. В исходной,

загрязнённой нефтью почве наблюдается крайне низкая впитываемость: при добавлении воды она скапливается на поверхности в виде капли, не проникая внутрь. Это обусловлено тем, что нефтепродукты, находясь в порах почвы, образуют водоотталкивающую (гидрофобную) плёнку, которая нарушает капиллярную структуру и препятствует прохождению влаги. В результате нарушается водный режим, снижается доступность влаги для растений и замедляется микробиологическая активность [24].

В ходе выполнения работы была проведена поэтапная очистка нефтезагрязнённой почвы с применением сплава, состоящего из алюминия, галлия, индия и олова. Начальная концентрация НП в почве составляла 25 г/кг, что соответствует высокому уровню загрязнения, характерному для территорий, подвергшихся разливам нефти или воздействию промышленных углеводородов. Очистка проводилась в два последовательных этапа, с дозированным введением реагента для оценки динамики удаления загрязнителей. На первом этапе в почву было внесено 2% АСА от массы сухой почвы. После тщательного перемешивания и выдерживания почвы в течение 1 суток, концентрация НП снизилась с 25 г/кг до 10 г/кг, Эффективность очистки почвы от нефти составила 60%, что обусловлено высокой коагуляционной и сорбционной активностью алюминия в активированной форме.

На втором этапе эта была дополнительно обработана 1% АСА (суммарная доза составила 3% от массы почвы). После повторного перемешивания и выдержки почвы в течение 24 часов было зафиксировано дальнейшее снижение концентрации нефти с 10 г/кг до 4 г/кг. Эффективность, совокупной очистки достигла 84%. С целью проверки, достигнуто ли равновесие и возможно ли дальнейшее снижение концентрации нефти, в образец добавили ещё 1% АСА (общая доза реагента 4% от массы сухой почвы). Результаты анализа экстрактов показали, что концентрация НП не изменилась и осталась на уровне 4 г/кг (рисунок 4).

Это позволяет заключить, что дальнейшее добавление сплава АСА более 4% от общей массы почвы нецелесообразно, так как взаимодействия с доступными фракциями нефти достигло своего предела, остаточная концентрация НП в почве составляет 4 г/кг.

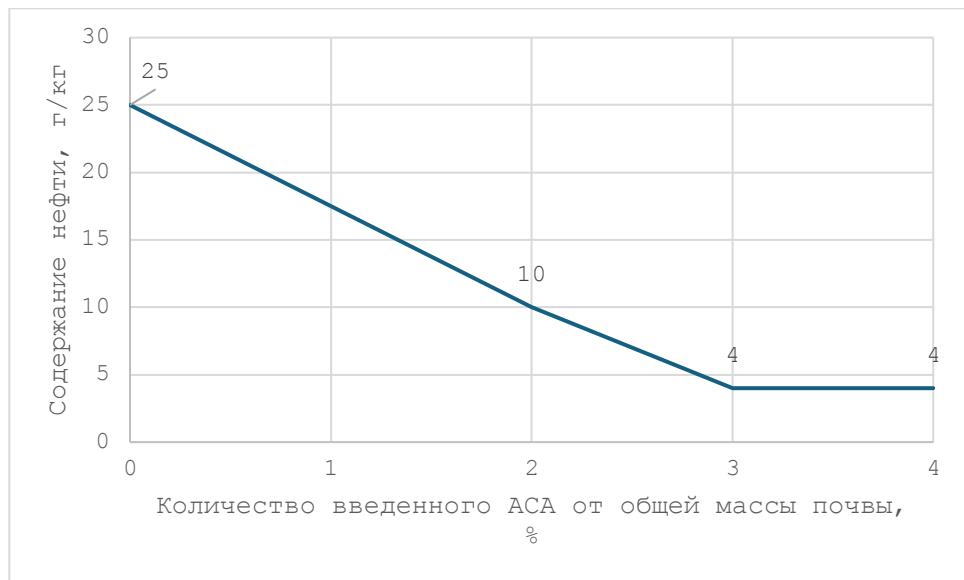


Рисунок 4 - Зависимость содержания нефти в почве от количества введенного сплава АСА в нефтезагрязненную почву

Внешний вид почвы до и после очистки АСА приведен на рисунке 5.

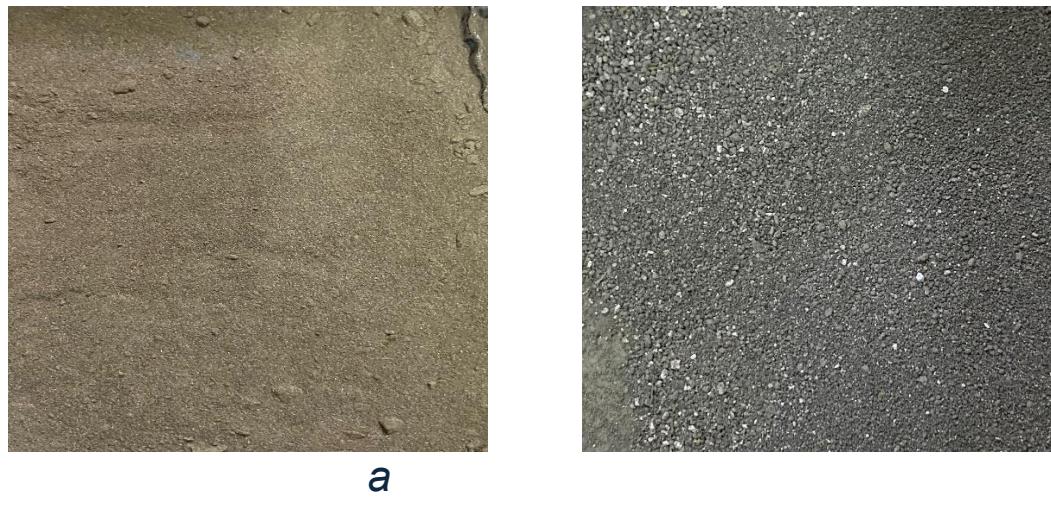


Рисунок 5 – Фотоснимок почвы до и после очистки сплавом АСА  
а – до очистки; б – после очистки

Следует заметить, что после обработки почвы сплавом АСА, поверхность почвы очищается от УВ, и гидрофильтры свойства ее восстанавливаются. При добавлении воды в очищенную почву наблюдается моментальное её впитывание — вода уходит вглубь без задержки на поверхности. Это указывает на восстановление нормальной пористой структуры, капиллярного эффекта и водопроницаемости.

### 3.3 Инкорпорация фульвовой кислоты в структуру кальциевого альгинатного гидрогеля

После предварительной обработки нефтезагрязнённой почвы сплавом АСА содержание НП снизилось с 25 г/кг в исходной почве до 4,00 г/кг, что Степень очистки составила 84%.

Для обеспечения более полной очистки почвы от НП, детоксикации использован метод фиторемедиации с использованием травянистыми растений семейства бобовых. Семена донника (*Melilotus officinalis*) были высеваны в различные типы субстратов с обработкой семян гидрогелями и без обработки.

В качестве основы для капсулирования семян был разработан гидрогель на основе альгината натрия, с дополнительным включением (инкорпорацией) фульвовой кислоты и последующим ионным сшиванием хлоридом кальция.

Альгинат натрия является природным полисахаридом, обладающим высокой способностью к образованию прочных гелей в присутствии двухвалентных катионов, таких как  $\text{Ca}^{2+}$ .

Хлорид кальция выступает в роли сивающего агента, формируя трёхмерную сетчатую структуру вокруг семян.

Фульвовая кислота была введена на стадии подготовки раствора альгината и равномерно распределилась в объеме раствора до начала процесса гелеобразования. В результате физического захвата внутри формирующейся полимерной сетки молекулы фульвовой кислоты остались прочно закреплёнными в гидрогеле. Дополнительно, за счёт наличия многочисленных карбоксильных и гидроксильных групп в структуре фульвовой кислоты есть слабые водородные и ионные взаимодействия с полисахаридной матрицей альгината и ионами кальция, что способствует укреплению общей структуры геля (рисунок 6).

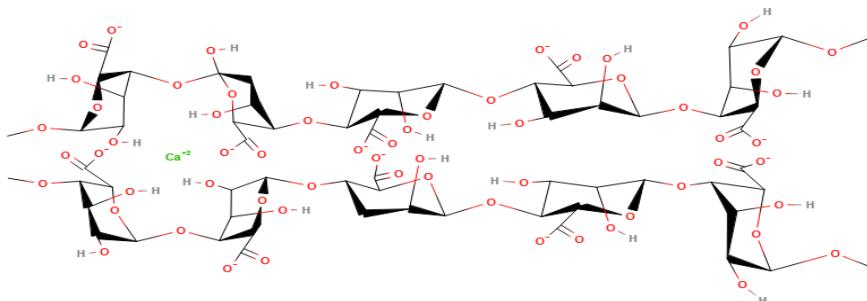


Рисунок 6 - Схематическое изображение сшитого альгината натрия, хлористым кальцием

Выбор именно физического включения фульвовой кислоты, без ковалентной модификации, обусловлен требованиями к биосовместимости и биоразлагаемости материалов для капсулирования семян. Такая система обеспечивает эффективную защиту семян, способствует удержанию влаги и доставки биологически активных веществ, а также позволяет обеспечить постепенное высвобождение компонентов в условиях почвы, не нарушая естественного процесса прорастания.

### 3.4 Исследование сорбционной способности гидрогелей в водных средах различной кислотности

Для определения равновесной степени набухания  $\alpha$  навески сухого гидрогеля массой примерно 0,5 г помещали в стеклянные ёмкости с 100 мл раствора. Исследования проводили в различных средах: нейтральной (дистиллированная вода), кислой (1 М раствор соляной кислоты), щелочной (0,001 М раствор гидроксида натрия), а также в водной вытяжке из нефтезагрязнённой почвы. Каждое испытание выполняли в трёх параллельных повторностях.

Образцы оставляли на 24 часа для достижения равновесного состояния набухания. По истечении этого времени гидрогели отделяли от остатка раствора при помощи сите, после чего тщательно взвешивали на аналитических весах [25]. Равновесную степень набухания ( $\alpha$ ), выражаемую в граммах жидкости на грамм сухого полимера, рассчитывали по формуле:

$$\alpha = \frac{m - m_o}{m_o} \quad (2)$$

где:

$m_o$  — масса сухого гидрогеля, г;

$m_1$  — масса гидрогеля после набухания, г.

Кинетические кривые набухания и степень набухания биоразлагаемого гидрогеля приведены на рисунке 7 и в таблице 2.

На основании данных таблицы можно заключить, что наибольшая степень набухания 114 г/г наблюдается в дистиллированной воде.

Таблица 2 – Зависимость степени набухания гидрогеля от времени

Время, ч	Дист.вода, г/г	NaOH-0,001 М г/г	HCl – 1 М г/г	Водная вытяжка г/г
1	45	50	5	18
2	80	75	6	35
3	100	80	4,74	40
6	114	73	2	34
12	96	58	0,62	27
18	74	43	0,1	21
24	50	30	0	15

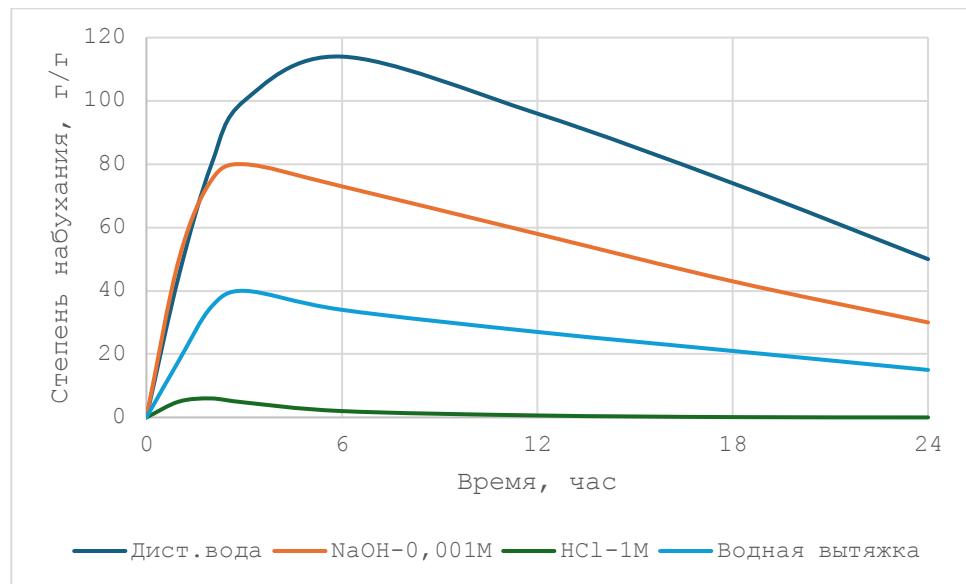


Рисунок 7 – Кинетические кривые набухания биоразлагаемого гидрогеля

### 3.5 Очистка остаточных загрязнений посредством фиторемедиации

Результаты исследования очистки остаточных загрязнений посредством фиторемедиации показали, что в почве с предварительной обработкой и без обработки гидрогелем семена не проросли, изменений в структуре и внешнем виде почвы не наблюдалось (рисунок 8).

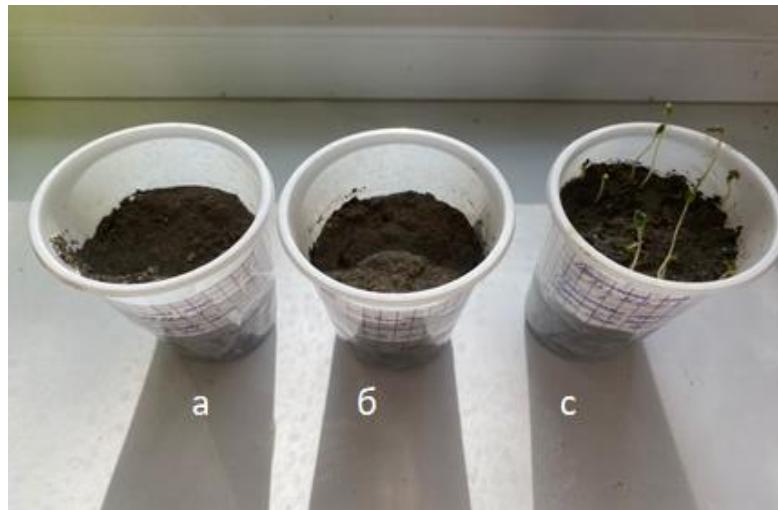


Рисунок 8 – Изображение результатов всходов растений. а – обработанная почва, необработанные семена; б – необработанная почва, необработанные семена; с – обработанная почва, обработанная семена

В почве, предварительно обработанной АСА, но без добавления гидрогеля, прорастание семян также не происходило, а содержание НП оставалось на уровне 4,00 г/кг. Напротив, в образце, где в обработанную сплавом АСА почву были высевены семена обработанные гидрогелем на основе

альгината натрия с инкорпорированной фульвой кислотой, уже через 10 суток после посева наблюдалось визуальное улучшение состояния почвы: изменение цвета, структуры, уменьшение маслянистого блеска. И всхожесть семян. Всходы были равномерными, отмечалась активная фаза роста растений.

Химический анализ показал, что содержание нефтепродуктов в этом варианте снизилось с 4,00 г/кг до 3,3 г/кг, что составляет дополнительное снижение на 17,5% по сравнению с уровнем после коагуляционной обработки. Общая степень очистки почвы составила 86,8% от исходного уровня загрязнения.

### 3.6 Оценка эффективности очистки почвы от нефтепродуктов методом УФ-спектроскопии

Для качественной оценки эффективности удаления нефтепродуктов применялась УФ-спектроскопия с экстракцией хлороформом, позволяющей проанализировать изменения в концентрации углеводородов на каждом этапе очистки. В качестве экстрагирующего агента использовали трихлорметан. Для количественной и качественной оценки степени очистки ультрафиолетовые спектры были сняты с использованием спектрофотометра Shimadzu UV-VIS Spectrophotometer, модель UV-1900i.

УФ-спектр в диапазоне 190–1100 нм трихлорметана стабилизированного 0,6–1% этилового спирта приведен на (рисунке 9).

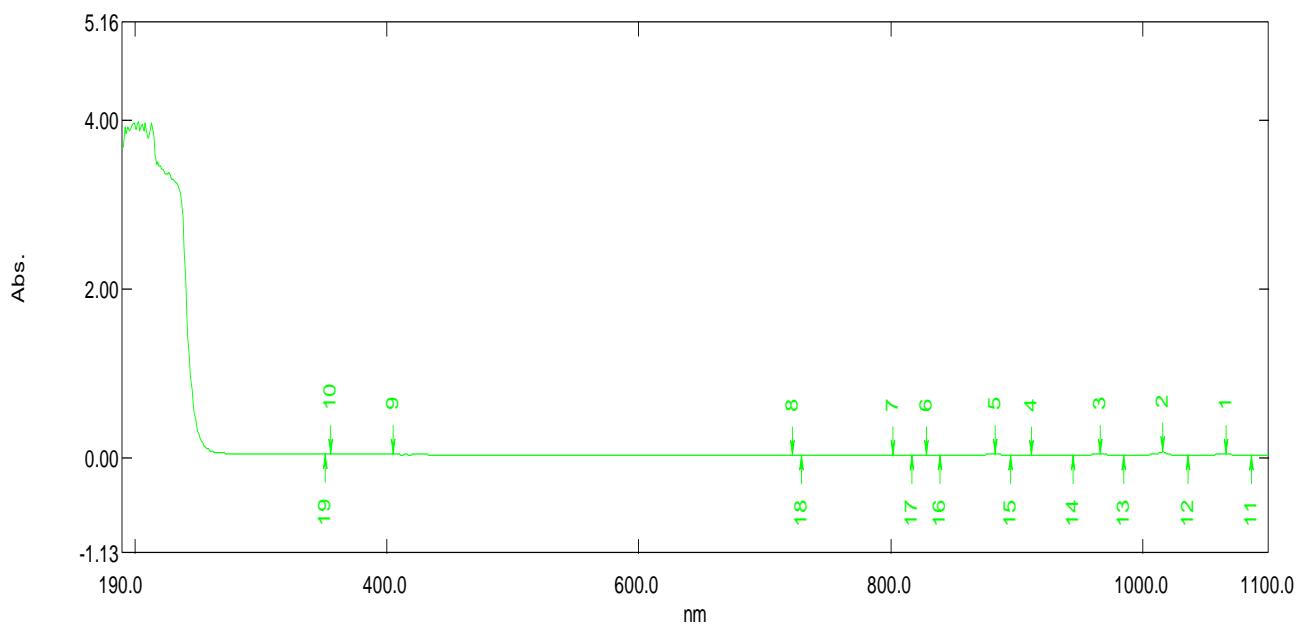


Рисунок 9 – УФ-спектр трихлорметана

Можно видеть из рисунка, что в УФ-спектре отсутствуют полосы поглощения в области 250–400 нм, не даёт выраженных максимумов поглощения характерных для нефтяных компонентов и, следовательно, не будет значимых искажений в анализе.

Экстракт УВ в хлороформе из нефтезагрязнённой почвы до обработки АСА содержит выраженные пики поглощения в области 220–270 нм, характерные для ароматических и алифатических углеводородов.

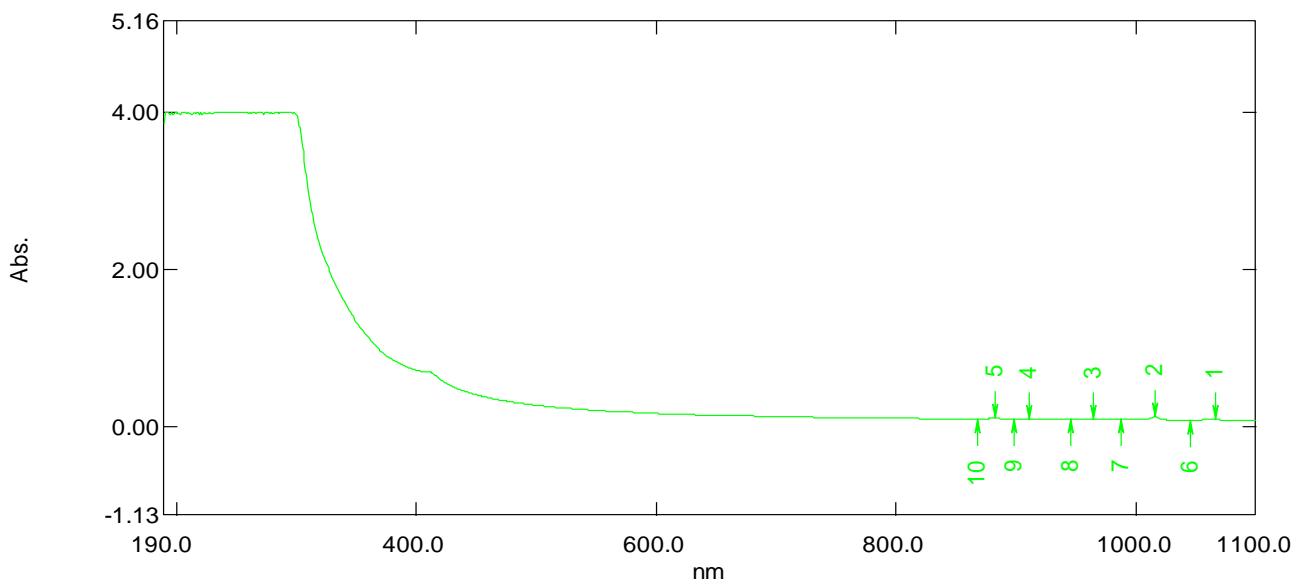


Рисунок 10 – УФ-спектр экстракта УВ в хлороформе из нефтезагрязненной почвы

Значения абсорбции на этих длинах волн составляли до 4,000, что соответствует высокой концентрации нефтепродуктов. В частности, значения абсорбции на длинах волн 264,0 нм и 225,0 нм составили 4,000 и 4,000 соответственно, что говорит о наличии значительного количества бензольных колец, а также других устойчивых фракций нефти. В ближней области (800–1100 нм) также регистрировались слабые, но стабильные сигналы, что указывает на присутствие тяжёлых углеводородов (рисунок 10).

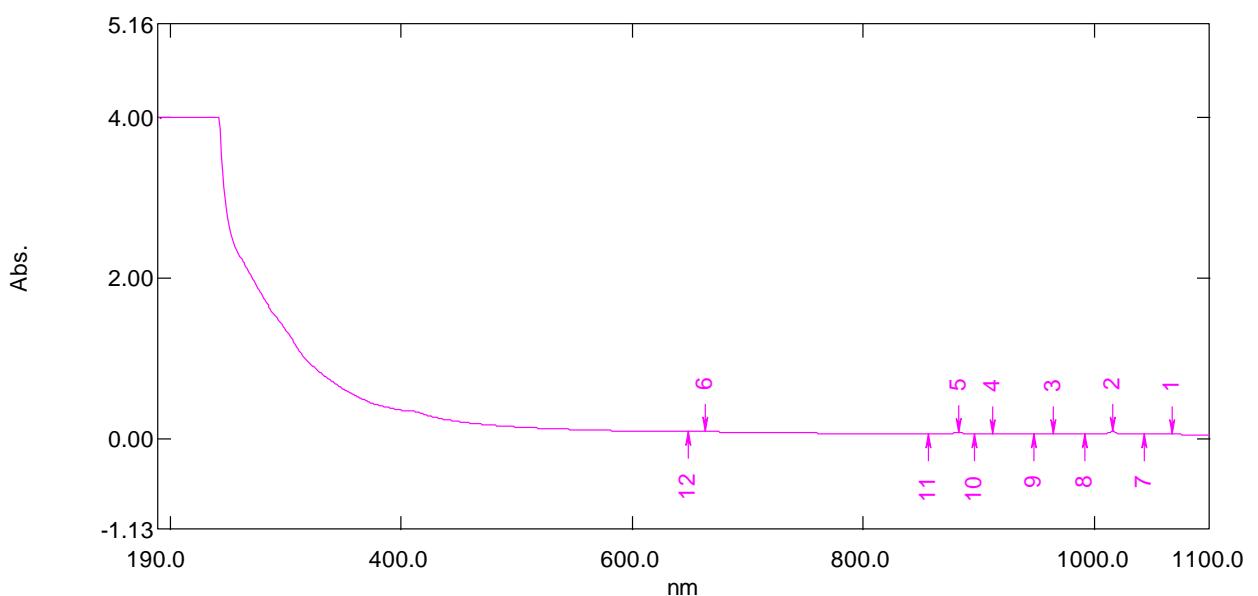


Рисунок 11 – УФ-спектр экстракта в хлороформе из почвы после очистки активированным сплавом алюминия состава Al:Ga:In:Sn=85:5:5:5

После обработки сорбционно-реагентной системой АСА наблюдается значительное снижение оптической плотности по всему диапазону. Абсорбция в области 220–270 нм снизилась с 4,000 до ~ 2,510 (рисунок 11).

Рисунок 11 свидетельствует, что абсорбция, при 264,0 нм абсорбция снизилась с 4,0 до 2,189. Снижение абсорбции на 45,2% указывает на успешное удаление основной массы нефтяных соединений. Можно сделать вывод, что концентрация УВ в экстракте существенно падает в результате химического взаимодействие АСА с компонентами нефти.

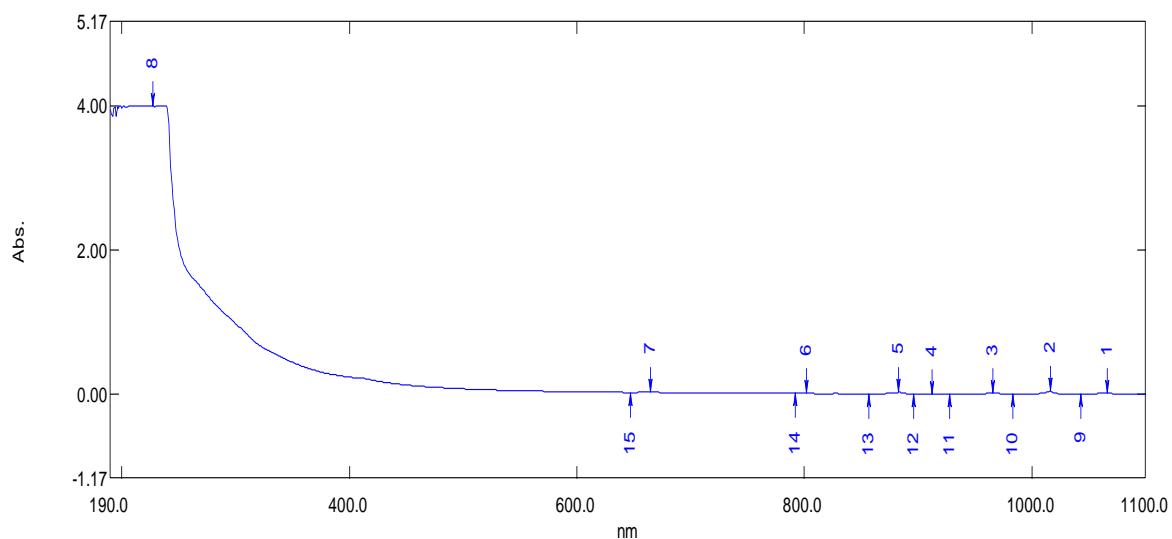
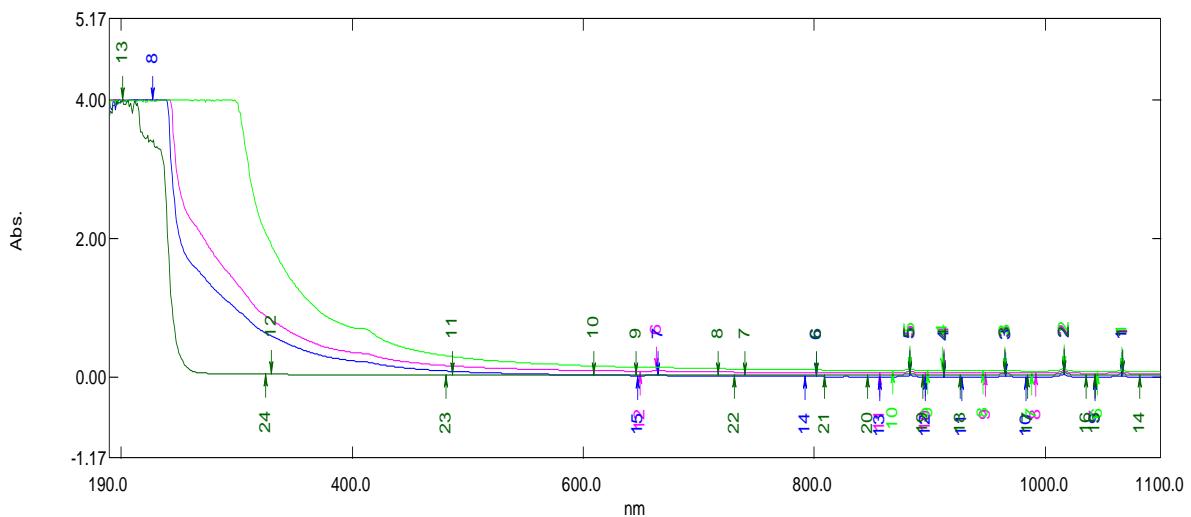


Рисунок 12 – УФ-спектр экстракта УВ в хлороформе из почвы после комплексной обработки реагентом и ремедиации

После применения фиторемедиации на очищенной реагентом АСА почве с применением травянистого растения донника (*Melilotus officinalis*) наблюдается снижение абсорбции с 4000 до 1,583. Это свидетельствует о снижении количества остаточных нефтепродуктов в почве в процессе фиторемедиации, метаболизма и корневой микробиоты растений (рисунок 12).

Сравнение УФ-спектров до и после каждого этапа очистки (рисунок 13) подтверждает количественные изменения содержания УВ в экстрактах. Полосы поглощения экстракта УВ в хлороформе до очистки в области 200–400 нм, имеют форму срезанной «платформы», типичную для насыщения УВ.

После химической очистки и особенно после фиторемедиации наблюдается выраженное снижение кривых, что свидетельствует об эффективном удалении нефти.



трихлорметан (зеленая); почва до обработки (светло-зелёная); почва после обработки АСА (розовая); почва после комплексной обработки (синяя)

Рисунок 13 – УФ-спектры трихлорметана, почв до и после очистки

Таблица 3 – Эффективность снижения абсорбции при очистке почвы от нефтепродуктов по результатам УФ-спектров

Способ обработки почвы	Абсорбция	Снижение абсорбци, %
Без обработки почвы	4,0	0
Обработка сплавом АСА	2.186	45,2
Комплексная обработка АСА и фиторемедиация	1.583	60,4

На основании данных анализа УФ-спектров можно говорить о достаточно высокой степени очистки почвы от нефтепродуктов, которую подтверждает количественный термогравиметрический метод оценки содержания УВ, выделенных из экстрактов почвы. Эффективность удаления нефти достигает 86,8% (таблица 4).

Таблица 4 – Эффективность удаления нефти методом термогравиметрии

Способ обработки почвы	Количество нефти, г/кг	Эффективность очистки, %
Без обработки почвы	25,0	0
Обработка сплавом АСА	4,0	84,0
Комплексная обработка АСА и фиторемедиация	3,3	86,8

Экстракты нефти в хлороформе приведены на рисунке 14.

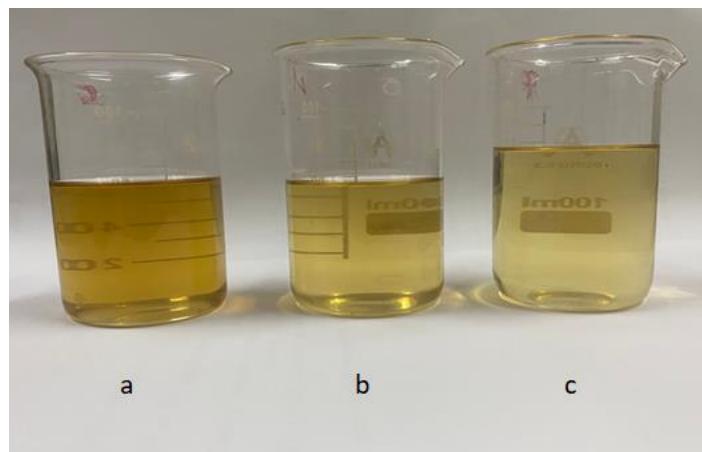


Рисунок 14 – Экстракты нефти в хлороформе: а – экстракт загрязненной почвы; б – экстракт почвы после обработки АСА; в – экстракт почвы после фиторемедиации

Рисунок показывает отчётливое изменение окраски: от насыщенно тёмного при содержании в почве нефти 25 г/кг нефти к значительно более светлому оттенку при 3,3 г/кг. Эти изменения цвета свидетельствуют о прогрессивном снижении концентрации нефтепродуктов в образцах почвы нефти от 25 г/кг нефти (экстракт а) до 4 г/кг (экстракт б) и 3,3 г/кг (экстракт в).

### 3.7 Сравнительная оценка эффективности предлагаемого метода очистки почвы

Для подтверждения эффективности выбранного метода очистки нефезагрязнённой почвы была проведена его сравнительная оценка с традиционными технологиями, такими как биоремедиация, физико-химическая промывка и использование сорбентов. В дипломной работе установлено, что применение активированного сплава алюминия в сочетании с капсулированием семян донника гидрогелем из альгината натрия в который инкорпорирована фульвовая кислота при использовании фиторемедиации позволяет снизить содержание нефти в почве с 25,0 г/кг до 3,3 г/кг, что соответствует суммарной степени очистки 86,8 %. Это значительно превышает показатели, характерные для других методов. Так, например, биоремедиация с использованием свободных микроорганизмов обеспечивает в среднем 60–70 % очистки, при этом эффективность зависит от условий среды и часто требует длительного времени для проявления результата [19]. Физико-химическая промывка с применением поверхностно-активных веществ и органических растворителей позволяет удалить до 70–80 % нефти, однако сопровождается высоким риском вторичного загрязнения водоносных горизонтов, требует последующей утилизации загрязнённой воды и нарушает структуру почвы [1]. Метод внесения сорбентов (активированный уголь, торф, цеолиты) даёт 50–65 % эффективности за счёт адсорбции, но не обеспечивает разложения нефтепродуктов, а также не способствует восстановлению биопродуктивности почвы [20, 21].

Разработанный в дипломной работе метод выгодно отличается не только высокой степенью очистки, но и многофункциональностью: сорбционные свойства активированного сплава алюминия обеспечивают первичное удаление углеводородов, а проращивание семян донника в составе гидрогеля из альгината натрия в которую инкорпорирована фульвовая кислота, дополнительно стабилизирует структуру почвы и усиливает микробиологическую активность.

Используемые компоненты являются биоразлагаемыми и не требуют специальной утилизации, что делает метод экологически безопасным. Он также не требует сложного оборудования и может быть реализован в полевых условиях с минимальными затратами. В совокупности всех критериев — эффективности, экологической чистоты, доступности и восстановительной способности—разработанный метод демонстрирует значительные преимущества и может рассматриваться как перспективная альтернатива существующим технологиям очистки нефтезагрязнённых почв, особенно в условиях Западного Казахстана.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан комплексный метод очистки нефтезагрязненной почвы с использованием активированного сплавом алюминия и фиторемедиации.

Осуществлена оценка эффективности очистки нефтезагрязнённой почвы реагентом АСА. На основании экспериментальных данных установлено, что сплав способствует значительному снижению содержания нефтепродуктов в почве за счёт их осаждения и агрегации. Эффективность очистки от нефтепродуктов достигает 84%.

Методом УФ-спектроскопии осуществлена оценка эффективности очистки нефтезагрязнённой почвы реагентом АСА совместно с фиторемедиацией. Эффективность очистки достигает 86,8%.

Семена перед посевом были обработаны гидрогелем на основе альгината натрия, в которую инкорпорирована фульвовая кислота. Применение донника позволило дополнительно активизировать процессы восстановления почвы, улучшить её структуру и биологическую активность.

Результаты работы подтверждают, что совмещение физико-химических и биологических методов очистки почвы позволяет добиться более высокой степени очистки, чем при использовании каждого из них по отдельности.

Разработанный метод выгодно отличается не только высокой степенью очистки, но и многофункциональностью: сорбционные свойства активированного сплава алюминия обеспечивают первичное удаление углеводородов, а проращивание семян донника в составе гидрогеля из альгината натрия, в которую инкорпорирована фульвовая кислота, дополнительно стабилизирует структуру почвы и усиливает микробиологическую активность.

Таким образом, предложенный способ очистки представляет собой перспективное направление в области экологической реабилитации загрязнённых территорий, а результаты могут быть использованы в дальнейшем при разработке и внедрении экологически безопасных технологий очистки почв от нефтяных загрязнений, в том числе в условиях производственной деятельности и ликвидации последствий аварий.

## **СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ**

ГВ – Гуминовые вещества

ФК – Фульвовая кислота

АСА – Активированный сплав алюминия

ПОХА – Полиоксихлорид алюминия

УВ – Углеводороды

НП – Нефтепродукты

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Булатов А.И., Макаренко П.П., Шеметов В.Ю. «Охрана окружающей среды в нефтегазовой промышленности». – М.: Недра, 1997.
2. Казиева А.А., аспирант 2-ого курса «Экология», Казиев А.А., аспирант 1-ого курса «Биотехнология», Мелякина Э.И., к.б.н., доцент, ФГБОУ «АГТУ» «Экологическое состояние нефтезагрязненных почв месторождений Атырауской области (Республики Казахстан)». – 2015.
3. Габбасова И.М., Абдрахманов Р.Ф., Хабиров И.К., Хазиев Ф.Х. Изменение свойств почв и состав грунтовых вод при загрязнении нефтью и нефтепромысловыми сточными водами в Башкирии // Почвоведение РАН. – 1997. – №11.
4. Сапаров А.С., Фаизов К.Ш., Асанбаев И.К. Почвенно-экологическое состояние Прикаспийского нефтегазового региона и пути их улучшения. – Алматы: 2006.
5. И.В. Перминова, Д.М. Жилин «Гуминовые вещества в контексте зеленой химии» // Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова – 2004.
6. И. И. Закорчевный, Л. Н. Михальская, В. В. Швартау «Гуминовые вещества и удобрения на их основе» - 2012.
7. Ahard F.// Grell's Chem. Ann., 1786.
8. Г.М. Варшал, Т.К. Велюханова, И.Я. Кощеева // «Гуминовые вещества в биосфере», М., Наука, 1993.
9. Hänninen K. Historical and current progress in under- (обзор литературы). Вестник Российской академии науки. 2016:16(5): 9–15. es. *Chemistry and Ecology*. 2010.
10. Xi B., Tang Z., Jiang J., Tan W., Huang C., Yuan W., Xia X. Responses of the electron transfer capacity of soil humic substances to agricultural land-use types. RSC Adv. 2018.
11. Н. С. Бендерский\*, О. М. Куделина, Е. В. Ганцгорн, А. В. Сафоненко // «Фульвовая кислота — биологически активная добавка или лекарство?» - 2020.
12. F.L. Motta, M.H.A. Santana, Production of humic acids from oil palm empty fruit bunch by submerged fermentation with *Trichoderma viride*: cellulosic substrates and nitrogen sources, Biotechnol. Prog. 29 -2013.
13. Akhanova T.R., Lyubchenko N.P., Sarmurzina R.G., Karabalin U.S., Muhr H., Boiko G.I.. Complex restoration of oil-contaminated soils with new organomineral //Water Air Soil Pollut(2023) 234:686 <https://doi.org/10.1007/s11270-023-06689-8>
14. Бойко Г.И. Активированный алюминий как альтернативный источник энергии и водорода в решении сложных экологических проблем нефтяной отрасли. // Satbayev University. – 2021.
15. Prospects for the use of energy-accumulating substances in solving environmental problems in the oil industry. // Kazakhstan journal for oil & gas industry. – 2021.

16. AP09260008 Активированный алюминий как альтернативный источник энергии и водорода в решении сложных экологических проблем нефтяной отрасли. // <https://official.satbayev.university/ru/vnedrennye-proekty/ap09260008-aktivirovannyy-alyuminiy-kak-alternativnyy-istochnik-energii-i-vodoroda-v-reshenii-slozhnykh-ekologicheskikh-problem-neftyanoy-otrasli>
17. R.G. Sarmurzina, G.I. Boiko, B.K. Kenzhaliyev, U.S. Karabalin, N.P. Lyubchenko, P.V. Kenyaikin, Zh.B. Ilmaliyev. Coagulants for water based on activated aluminum alloys. *Global J. Environ. Sci. Manage. Volume 9, Issue 4, October 2023, Pages 673-690.*
18. Draget K.I., Smidsrød O., Skjåk-Bræk G. (2005). Alginates from algae to applications. *Biomacromolecules*, 6(4), 1960–1968.
19. Das N., Chandran P. (2011). Microbial degradation of petroleum hydrocarbon contaminants: an overview. *Biotechnology Research International*, 2011.
20. Wang J., Chen C. (2009). Biosorbents for heavy metals removal and their future. *Biotechnology Advances*, 27(2), 195–226.
21. Zhao D., Wang X., Teng D., Zhang D. (2020). Preparation of magnetic sodium alginate hydrogel beads and application for adsorption of oil pollutants from water. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(5), 104133.
22. Ю. А. Щипунов, Е. Л. Конева, И. В. Посгнова. (2002). Гомогенные альгинатные гели: фазовое поведение и реологические свойства. 1202-1203.
23. Bezbaruah A.N., Zhang T.C., Bouwer E.J. (2009). Immobilization of microorganisms in polymer matrices for environmental applications. *Environmental Progress*, 28(2), 139–146.
24. Р. А. Байчоров. Действие нефти и нефтепродуктов на свойства почв и продуктивность растений. (2020).
25. Г.И Бойко, Т.Р Аханова, Н.П.Любченко, Р.Г.Сармурзина. Биоактивные полимеры с медленным высвобождением на основе сополимера малеинового ангидрида. (2021).

ОТЗЫВ  
НАУЧНОГО РУКОВОДИТЕЛЯ

на дипломную работу

(наименование вида работы)

Малбагарова Аскара Арманулы  
(Ф.И.О. обучающегося)

6B07117 – «Химическая технология нефтегазохимической продукции»  
(шифр и наименование ОП)

Тема дипломной работы Малбагарова Аскара является «Очистка нефтезагрязненной почвы реагентом на основе сплавов алюминия и фульвой кислоты».

Целью работы является разработка эффективного способа очистки нефтезагрязненной почвы и восстановление ее продуктивности. В процессе выполнения работы Малбагаров А.А. осуществил аналитический обзор литературы по разрабатываемой тематике, анализ физико-химических характеристик нефтезагрязненной почвы, отобранный с объектов нефтедобычи до и после очистки.

Малбагаровым А.А. осуществлена комплексная очистка почвы реагентом на основе активированного сплава алюминия и фиторемедиаци с использованием травянистых растений семейства бобовых. Выявлено, что после обработки почвы сплавом, степень очистки от нефтепродуктов составила 84%.

Для осуществления фиторемедиации в качестве основы для капсулирования семян (донника) был разработан новый гидрогель на основе альгината натрия, с инкорпорацией фульвой кислоты и последующим ионным сшиванием хлоридом кальция. Такая система обеспечивает эффективную защиту семян, удерживает, влагу в почве, питает растения. Исследована степень набухания гидрогеля в различных средах. Всхожесть семян на обработанных почвах отмечена на 8-10 сутки. Комплексная очистка почвы от НП достигала 86,8%.

Работа отличается новизной и актуальностью. Малбагаров А.А. в процессе выполнения работы проявил инициативность, самостоятельность, ответственность, способность к анализу своих данных. За время выполнения работы Малбагаров А. А. соблюдал сроки календарного графика, и проявил отличные навыки работы, присущие будущему грамотному специалисту. В соответствии с вышесказанным считаю, что Малбагаров А.А. достоин оценки «отлично» - 94 баллов (А) и присуждения ему академической степени бакалавра 6B07117 – Химическая технология нефтегазохимической продукции.

Научный руководитель  
д-р хим. наук, профессор  
Г.И. Бойко  
«02» 08 2025 г.

## РЕЦЕНЗИЯ

на Дипломную работу  
(наименование вида работы)

Малбагаров Аскар Арманулы  
(Ф.И.О. обучающегося)

6B07117 – Химическая технология нефтезагрязненной почвы реагентом на основе сплавов алюминия и  
(шифр и наименование ОП)

На тему: Очистка нефтезагрязненной почвы реагентом на основе сплавов алюминия и  
фульвой кислоты

Выполнено:

- а) графическая часть на \_\_\_\_\_ листах  
б) пояснительная записка на \_\_\_\_\_ страницах

### ЗАМЕЧАНИЯ К РАБОТЕ

Дипломная работа посвящена актуальной теме очистки загрязненной нефтью почвы биоразлагаемым реагентом на основе сплавов алюминия и фульвой кислоты.

Целью работы является разработка эффективного способа очистки нефтезагрязнённой почвы и восстановление её плодородия.

В работе проведен анализ физико-химических характеристик загрязнённой почвы, дана оценка эффективности реагентов на основе активированного сплава алюминия, а также предложена комплексная технология, включающая фиторемедиацию с использованием донника.

Дипломная работа логично структурирована, включает литературный обзор, содержащий анализ научно-исследовательской литературы по теме проекта, обоснование выбора темы и направления исследований. Экспериментальная часть содержит описания материалов и методов исследования почв, охватывает весь цикл опытных экспериментов, от изготовления активированного сплава алюминия, синтеза биоразлагаемого полимера, и способа гелиевого капсулирования для семян донника. В третьей части работы дана оценка эффективности предложенного метода ремедиации нефтезагрязненных почв, в том числе применен метод УФ-спектроскопии с экстракцией хлороформом для контроля степени очистки почвы, пояснен механизм получения биоразлагаемого гидрогеля с фульвой кислотой и исследованы его сорбционные свойства.

Все этапы исследований сопровождаются графическим и табличным материалом, что позволяет обоснованно интерпретировать полученные результаты. Выводы подтверждают эффективность предложенного метода, а степень очистки почвы достигает 86,8%, что превышает показатели многих альтернативных подходов.

### Оценка работы

Практическая значимость исследования заключается в возможности применения разработанной технологии в реальных условиях загрязнённых участков с минимальными затратами и высокой экологической безопасностью.

Заключение: Дипломная работа Малбагарова Аскара Арманулы выполнена на высоком научно-исследовательском уровне, отвечает требованиям к выпускным квалификационным работам, отличается новизной и практической направленностью. Заслуживает оценки «отлично (95–100%)» и рекомендуется к защите.

Рецензент  
кандидат тех.наук. Атанова О.В.  
(должность, уч. степень, звание)  
Ф. И.О.  
(подпись)  
« \_\_\_\_ » 2025 г.

Ф КазНИТУ 706-17. Рецензия





## Отчет подобия

### Метаданные

Название организации

**Satbayev University**

Название

**Очистка нефтезагрязненной почвы реагентом на основе сплавов алюминия и фульвойной кислоты**

Автор Научный руководитель / Эксперт

**Малбагаров Аскар Арманулы Галина Бойко**

Подразделение

**ИГиНГД**

### Объем найденных подобий

КП-ия определяют, какой процент текста по отношению к общему объему текста был найден в различных источниках.. Обратите внимание! Высокие значения коэффициентов не означают плагиат. Отчет должен быть проанализирован экспертом.



**25**

Длина фразы для коэффициента подобия 2

**5852**

Количество слов

**46729**

Количество символов

### Тревога

В этом разделе вы найдете информацию, касающуюся текстовых искажений. Эти искажения в тексте могут говорить о ВОЗМОЖНЫХ манипуляциях в тексте. Искажения в тексте могут носить преднамеренный характер, но чаще, характер технических ошибок при конвертации документа и его сохранении, поэтому мы рекомендуем вам подходить к анализу этого модуля со всей долей ответственности. В случае возникновения вопросов, просим обращаться в нашу службу поддержки.

Замена букв		8
Интервалы		0
Микропробелы		9
Белые знаки		0
Парафразы (SmartMarks)		27

### Подобия по списку источников

Ниже представлен список источников. В этом списке представлены источники из различных баз данных. Цвет текста означает в каком источнике он был найден. Эти источники и значения Коэффициента Подобия не отражают прямого плагиата. Необходимо открыть каждый источник и проанализировать сожержание и правильность оформления источника.

### 10 самых длинных фраз

		Цвет текста
--	--	-------------

ПОРЯДКОВЫЙ НОМЕР	НАЗВАНИЕ И АДРЕС ИСТОЧНИКА URL (НАЗВАНИЕ БАЗЫ)	КОЛИЧЕСТВО ИДЕНТИЧНЫХ СЛОВ (ФРАГМЕНТОВ)
1	Искусственный интеллект в разработке биоразлагаемого гидрогеля с растительными адсорбентами для очистки и ремедиации нефтезагрязненных почв 3/14/2025 Satbayev University (ИГиНГД)	325 5.55 %

2	Искусственный интеллект в разработке биоразлагаемого гидрогеля с растительными адсорбентами для очистки и ремедиации нефтезагрязненных почв 3/14/2025 Satbayev University (ИГиНГД)	251 4.29 %
3	Искусственный интеллект в разработке биоразлагаемого гидрогеля с растительными адсорбентами для очистки и ремедиации нефтезагрязненных почв 3/14/2025 Satbayev University (ИГиНГД)	46 0.79 %
4	Искусственный интеллект в разработке биоразлагаемого гидрогеля с растительными адсорбентами для очистки и ремедиации нефтезагрязненных почв 3/14/2025 Satbayev University (ИГиНГД)	44 0.75 %
5	Искусственный интеллект в разработке биоразлагаемого гидрогеля с растительными адсорбентами для очистки и ремедиации нефтезагрязненных почв 3/14/2025 Satbayev University (ИГиНГД)	36 0.62 %
6	Искусственный интеллект в разработке биоразлагаемого гидрогеля с растительными адсорбентами для очистки и ремедиации нефтезагрязненных почв 3/14/2025 Satbayev University (ИГиНГД)	20 0.34 %
7	Искусственный интеллект в разработке биоразлагаемого гидрогеля с растительными адсорбентами для очистки и ремедиации нефтезагрязненных почв 3/14/2025 Satbayev University (ИГиНГД)	18 0.31 %
8	<a href="https://cyberleninka.ru/article/n/fulgovaya-kislota-biologicheski-aktivnaya-dobavka-ili-lekarstvo">https://cyberleninka.ru/article/n/fulgovaya-kislota-biologicheski-aktivnaya-dobavka-ili-lekarstvo</a>	16 0.27 %
9	<a href="http://www.mgumus.chem.msu.ru/researches/diploms/karpyuk-05.pdf">http://www.mgumus.chem.msu.ru/researches/diploms/karpyuk-05.pdf</a>	14 0.24 %
10	Искусственный интеллект в разработке биоразлагаемого гидрогеля с растительными адсорбентами для очистки и ремедиации нефтезагрязненных почв 3/14/2025 Satbayev University (ИГиНГД)	13 0.22 %

#### из базы данных RefBooks (0.00 %)

ПОРЯДКОВЫЙ НОМЕР	НАЗВАНИЕ	КОЛИЧЕСТВО ИДЕНТИЧНЫХ СЛОВ (ФРАГМЕНТОВ)
------------------	----------	---

#### из домашней базы данных (13.28 %)

ПОРЯДКОВЫЙ НОМЕР	НАЗВАНИЕ	КОЛИЧЕСТВО ИДЕНТИЧНЫХ СЛОВ (ФРАГМЕНТОВ)
1	Искусственный интеллект в разработке биоразлагаемого гидрогеля с растительными адсорбентами для очистки и ремедиации нефтезагрязненных почв 3/14/2025 Satbayev University (ИГиНГД)	777 (11) 13.28 %

#### из программы обмена базами данных (0.00 %)

ПОРЯДКОВЫЙ НОМЕР	НАЗВАНИЕ	КОЛИЧЕСТВО ИДЕНТИЧНЫХ СЛОВ (ФРАГМЕНТОВ)
------------------	----------	---

#### из интернета (1.13 %)

ПОРЯДКОВЫЙ НОМЕР	ИСТОЧНИК URL	КОЛИЧЕСТВО ИДЕНТИЧНЫХ СЛОВ (ФРАГМЕНТОВ)
1	<a href="https://cyberleninka.ru/article/n/fulgovaya-kislota-biologicheski-aktivnaya-dobavka-ili-lekarstvo">https://cyberleninka.ru/article/n/fulgovaya-kislota-biologicheski-aktivnaya-dobavka-ili-lekarstvo</a>	31 (3) 0.53 %

2	<a href="http://www.mgumus.chem.msu.ru/researches/diploms/karpyuk-05.pdf">http://www.mgumus.chem.msu.ru/researches/diploms/karpyuk-05.pdf</a>	23 (2) 0.39 %
3	<a href="https://cyberleninka.ru/article/n/lekarstvennye-formy-metronidazola-s-modifitsiruemym-vysvobozhdeniem">https://cyberleninka.ru/article/n/lekarstvennye-formy-metronidazola-s-modifitsiruemym-vysvobozhdeniem</a>	12 (1) 0.21 %

## Список принятых фрагментов

---

ПОРЯДКОВЫЙ НОМЕР	СОДЕРЖАНИЕ	КОЛИЧЕСТВО ИДЕНТИЧНЫХ СЛОВ (ФРАГМЕНТОВ)
	<b>Искусственный интеллект в разработке биоразлагае...</b>	<b>576 (9.84%)</b>
1	1.физико-химических и химических свойств почвы.к.изменениям,физико-химическихO...	251 (4.29%)
2	при загрязнении почвы нефтью в количестве 8 л/м2 содержание органического угле...	325 (5.55%)