

АЛЕКСЕЕВА АННА АЛЕКСАНДРОВНА

## ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СОРБЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ЛИСТОВОГО ОПАДА ДЛЯ ЛИКВИДАЦИИ И ЛОКАЛИЗАЦИИ НЕФТЯНЫХ ПЯТЕН

### АННОТАЦИЯ

В работе приведены исследования сорбционного материала на основе листового опада, а именно: влияния фракционного состава на адсорбционную способность по отношению к нефти и воде, а также влияние фракций сорбционного материала на технологические параметры очистки поверхности воды от нефти. Найдены эффективные технологические параметры сбора нефти: листовой опад, фракцией 1-15 мм, сформированный в цилиндрические формы, время контрастирования 90 минут, при толщине пленки нефти от 0,5 мм до 2,5 мм.

**Ключевые слова:** нефть, сорбционный материал, листовой опад, фракционный состав, нефтеемкость.

ALEKSEEVA A. A.

## TECHNOLOGICAL ASPECTS OF USE OF SORPTION MATERIAL BASED ON SHEET DAMAGE FOR ELIMINATION AND LOCALIZATION OF OIL SPOTS

### ABSTRACT

The paper presents a study of a sorption material based on leaf litter, namely: the effect of the fractional composition on the adsorption capacity in relation to oil and water, as well as the effect of fractions of the sorption material on the technological parameters of water surface purification from oil. The effective technological parameters of oil collection were found: leaf litter, fraction 1-15 mm, formed into cylindrical shapes, contrasting time 90 minutes, with oil film thickness from 0.5 mm to 2.5 mm.

**Keywords:** oil, sorption material, leaf litter, fractional composition, oil capacity.

Количество аварий при добыче, хранении и транспортировке нефти ежегодно увеличивается. Наибольшие потери нефти связаны с ее транспортировкой из районов добычи. Аварийные ситуации, слив за борт танкерами промывочных и балластных вод обуславливают присутствие постоянных полей загрязнений на трассах водных путей [1]. Это представляет серьезную опасность для водных объектов с точки зрения биологической активности, вследствие мутагенного, канцерогенного и патогенного воздействия нефтепродуктов на биоту. Несмотря на проводимую государством политику в области предупреждения и ликвидации последствий аварийных разливов нефти и нефтепродуктов, данная проблема остается актуальной и в целях снижения возможных негативных последствий требует особого внимания к изучению способов локализации, ликвидации и к разработке комплекса необходимых мероприятий.

В этой связи одной из важнейших задач является поиск эффективных и технологически при-

менимых способов очистки поверхностных вод от нефти методом локализации и ликвидации нефтяных пятен.

В настоящее время наиболее эффективным, безопасным и экономически целесообразным признан сорбционный метод очистки поверхности воды от нефти. Перспективными считаются природные сорбенты и сорбенты из растительных остатков. В этом направлении происходит активный поиск путей улучшения качества уже существующих сорбентов и разработка новых. [2]. Так листовая опад (ЛО), шелуха зерновых культур и прочие отходы сельского хозяйства постоянно подвергаются физическим и химическим модификациям с целью улучшения их сорбционных и технологических свойств. [3,4]. Не смотря на значительное количество исследований как самих сорбционных материалов, так видов их модификаций, вопросу их технологической применимости уделяется недостаточно внимания.

Листовой опад (ЛО), собираемый при уборке парков, скверов, зон массового отдыха, и других

объектов благоустройства удовлетворяет основным требованиям, предъявляемым к сорбентам. Кроме того ЛО является отходом, образующимся при естественном ежегодном процессе в умеренном климате, поэтому использование листового опада в качестве сорбционного материала позволяет решить, сразу две экологические задачи: утилизацию отходов и применение доступного сорбционного материала для удаления нефти [6].

Целью работы являлось исследование технологической применимости сорбционного на основе листового опада для ликвидации локализации нефтяных пятен на поверхности воды. Для достижения поставленной цели на каждом этапе исследования решалась определенная задача:

1. Исследование основных свойств и адсорбционной способности листового опада.
2. Исследование влияния размера фракций на сорбционные и технологические параметры.
3. Исследование и определение оптимальной формы использования сорбционного материала для локализации и ликвидации нефтяных пятен на поверхности воды.

В работе в качестве объектов исследования выступали:

- смешанный листовый опад деревьев г. Казани, собранный с парков и скверов в осенний период 2020 года. Видовой состав ЛО следующий: листья березы 25-15%, листья осины 20-10%, листья тополя 35-20%, опад прочих видов деревьев 25-10%. (рябина, клен, американский клен, липа и др).
- вода с имитацией на ее поверхности нефтяного загрязнения

В качестве сорбата – девонская нефть Тумукского месторождения, добытая НГДУ «Татнефтьгеология». Для определения оптимального технологически применимого размера ЛО были проведены исследования со следующими фракциям: – крупная фракция 5-15 мм; – средняя фракция 0,5-3,5 мм; – мелкая фракция 0,1-0,9 мм.

Для каждого размера фракций определялись основные свойства ЛО, как сорбционного материала: влажность, зольность, насыпная плотность по методикам представленным в [7]. Для увеличения

достоверности результатов и минимизации статистической погрешности каждый эксперимент повторялся 3-хкратно, результат представлялся как среднее значение измерений. Плавуемость образцов определялась следующим образом: фракция ЛО массой 5 г, помещалась в стакан на 700 см<sup>3</sup>, с 500 см<sup>3</sup> воды и оставлялась на 3 суток. По истечению времени извлекался, находящийся на поверхности листовый опад, высушивался до постоянной массы. Плавуемость (P) определялась по следующей формуле:  $P = (m \cdot 100) / m_1$ , где m – масса плавающей на поверхности листы, г; m<sub>1</sub> – масса образца, г; P – плавуемость,%. [8]. Определение плавуемости СМ, насыщенного нефтью, проводилось аналогичным образом, с разницей, в том, что в стакан на 700 см<sup>3</sup>, с 500 см<sup>3</sup> воды наносилась нефть V=7 мл, таким образом что толщина пленки нефти составляла 1-1,5 мм, а время экспозиции 5 суток.

Затем определялись емкость сорбционного материала по отношению к воде (водоемкость), нефти (нефтеемкость) и нефти с поверхности воды (нефтепоглощение – исходная концентрация нефти в воде 112 г/дм<sup>3</sup>) по методикам, представленным в [4, 6].

Остаточное содержание нефти в воде определяли при времени контрастирования 5, 15, 30, 45, 60 мин., методом экстракции по методикам, представленным в [4, 6]. После определения оптимального размера фракции изготавливались макеты бонов (МБ) с разной плотностью наполнения. МБ изготавливались из синтетического гидрофобного материала, в состав которого входят полипропиленовые, полиамидные, полиэфирные нити. Размер МБ: длина – 15 см; диаметр – 3 см; объем – 106,3 см<sup>3</sup>.

Наполнение макетов производилось с разной плотностью: 0,066 г/см<sup>3</sup>, 0,122 г/см<sup>3</sup> и 0,17 г/см<sup>3</sup>.

Листья деревьев озеленителей разнообразны по строению и химическому составу, которые зависят от места произрастания, климатических условий и других факторов. Листья деревьев за жизненный цикл способны накапливать химические вещества из воды и почвы и в городской среде особенно из атмосферного воздуха [9].

Следовательно структура и состав ЛО зависят от места и времени сбора, климатических условий, ЛО в зависимости от условий будет иметь различные сорбционные характеристики. В связи с этим определили основные сорбционные свойства для конкретного объекта исследования.

Основные сорбционные свойства ЛО различных фракций представлены в таблице 1.

На основании данных, представленных в таблице 1 можно сделать вывод, что наиболее подходящей для сорбции нефти будет мелкая фракция ЛО, т.к. она обладает наибольшим суммарным объемом пор  $5,23 \text{ см}^3/\text{г}$ . У мелкой фракции наименьшая зольность  $0,23\%$ , следовательно, количество отходов при термической утилизации отработанного сорбента будет меньше, чем у образцов крупной и средней фракции. Наибольшей плавучестью обладает образец средней фракции ЛО, однако плавучесть насы-

щенного нефтью сорбента составляет  $100\%$  для всех образцов.

Далее определяли сорбционную емкость каждой фракции ЛО по отношению к воде, нефти и нефти с поверхности воды. Результаты представлены на рисунке 1.

Как видно из рисунка 1 суммарная сорбционная емкость т.е. масса поглощенной нефти и воды наибольшая у мелкой фракции и составляет  $11,52 \text{ г/г}$ . Однако у данной фракции наблюдается наименьшая нефтеемкость, и максимальная водоемкость. Таким образом можно сделать вывод, что ЛО с размером фракции  $0,1-0,9 \text{ мм}$  более гидрофильный по сравнению с другими образцами и при технологическом использовании будет поглощать больше воды, чем нефти. Кроме того, при использовании мелкодисперсной фракции возникают дополнительные технологические трудности:

Таблица 1

Основные сорбционные свойства ЛО различных фракций

Свойства сорбентов	Фракции сорбционного материала		
	Крупная фракция 5-15 мм	Средняя фракция 1-3,5 мм	Мелкая фракция 0,1-0,9 мм
Суммарный объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	2,7	5,01	5,23
Насыпная плотность, $\text{г/см}^3$	0,09	0,16	0,2
Влажность сорбента, %	10	10	10
Зольность, %	0,64	0,32	0,23
Плавучесть, %	43	51	45
Плавучесть СМ насыщенного нефтью %	99	100	100

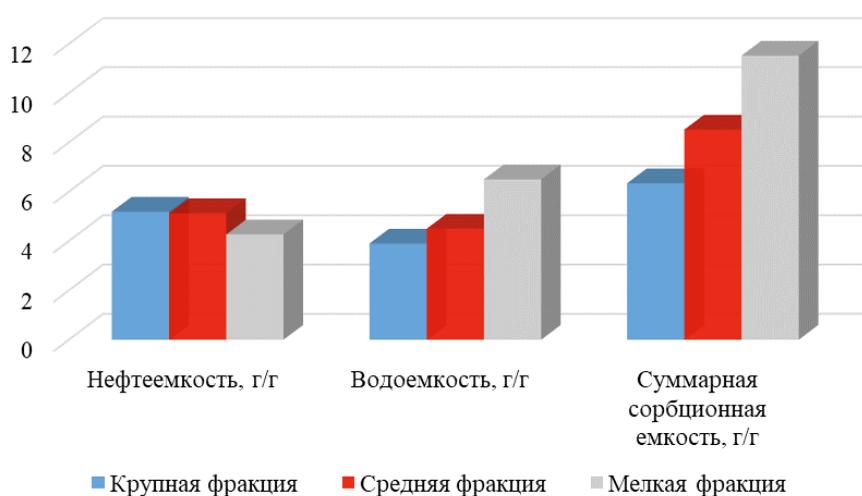


Рисунок 1 – Нефтеемкость, водоемкость и суммарная сорбционная емкость ЛО различных фракций

- невозможность формовки СМ в сорбирующие изделия с сетчатыми оболочками;
- стоимость и ограниченный выбор плотных материалов, подходящих для формовки в нефтесобирающие изделия;
- пыление, унос, опасность возгорания СМ при использовании в рассыпчатом виде.

Далее для определения наиболее технологически применимой фракции ЛО определили остаточное содержание нефти в воде при различной толщине пленки нефти (2,5 мм – 112 г/дм<sup>3</sup> и 1,5 мм – 80 г/дм<sup>3</sup>) для каждой фракции. Результаты представлены на рисунке 2.

Несмотря на разную концентрацию нефти на поверхности воды по рисунку 2 видно, что проявляется общая тенденция у всех 3 фракций: вначале сорбенты адсорбируют нефть, что приводит к уменьшению остаточного содержания нефти, после 45 минуты картина неоднозначна. Остаточное содержание нефти после 45 экспозиции для мелкой фракции увеличивается, что указывает на десорбцию, при этом у средней и крупной фракции при 80 г/дм<sup>3</sup> десорбции не наблюдается. На основании представленных данных можно сделать вывод, что наиболее оптимальными СМ для технологического использования при ликвидации и локализации нефтяных пятен являются образцы крупной и средней фракции. На основании представленных

данных для дальнейшего исследования был определен интервал размера частиц ЛО – 1-15 мм.

Для использования ЛО в качестве сорбционного материала наиболее приемлемым является форма бона. Бон имеет более простое размещение по сравнению с рассыпчатыми сорбентами. Материал заключенный в бон имеет большую площадь поверхности, чем сплошной бон [10]. Формы заключенные в оболочки проще контролировать, собирать. Однако при формовке и использовании бона необходимо учитывать плотность набивки изделия. Как при малой, так и при чрезмерно высокой плотности набивки изделие может оказаться не эффективным: появляется риск потери нефти из-за скопления и переливания ее через край бона и вытекание с водой через борт и вдоль юбки бона. При этом скопление нефти является большей причиной потери, чем переливание с водой [11]. Для определения оптимальной плотности были изготовлены МБ с плотностью: 0,066 г/см<sup>3</sup>, 0,122 г/см<sup>3</sup> и 0,17 г/см<sup>3</sup>. Представленные МБ использовались при как сорбирующее и заградительное устройство при разных толщинах пленки нефти. Суммарная сорбционная емкость нефти и воды при имитации ликвидации нефтяного пятна при времени экспозиции 5 минут и разной толщине пленки нефти представлены в таблице 2.

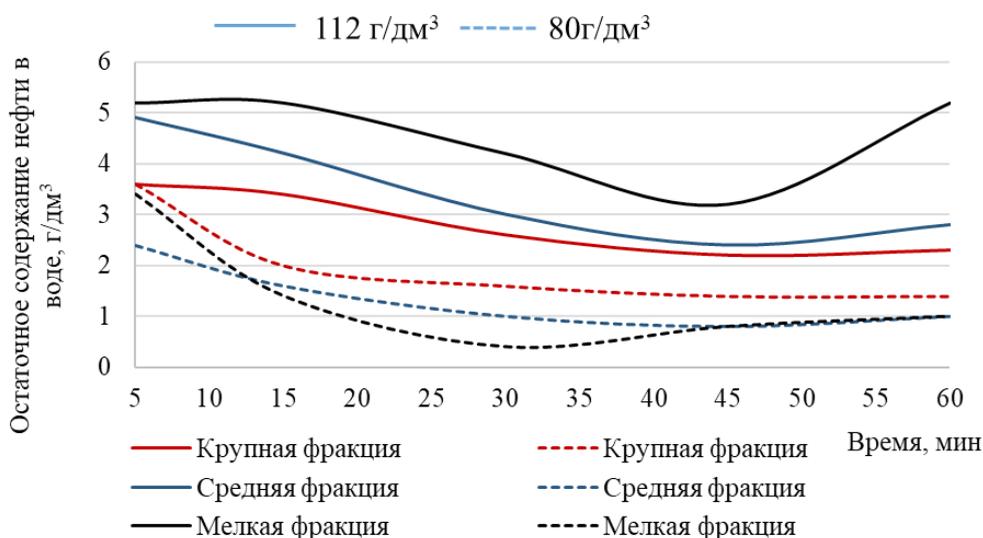


Рисунок 2 – Зависимость остаточного содержания нефти в воде после сорбции разными фракциями ЛО

Таблица 2.

Сорбционная емкость макетов бона в зависимости от толщины пленки нефти

Плотность МБ	Толщина пленки нефти, мм / объем нефти на поверхности воды, дм <sup>3</sup>				
	0,5 / 5	1 / 10	1,5 / 15	2 / 20	2,5 / 50
0,066 г/см <sup>3</sup>	0,72	1,61	1,07	1,54	3,81
0,122 г/см <sup>3</sup>	0,54	0,72	1,46	1,56	5,44
0,17 г/см <sup>3</sup>	0,40	0,65	0,77	1,25	2,22

Оценив результаты измерений, можно сделать вывод, что толщине пленки нефти от 0,5-1,5 мм сорбционная способность лучше у МБ меньше плотности, однако при толщине пленки более 2 мм образец с плотностью 0,122 г/см<sup>3</sup>, демонстрирует большую сорбционную способность. Данный факт объясняется, тем, что при увеличении объема нефти сорбционной способности материала не хватает для дальнейшего поглощения нефти. МБ с плотностью набивки 0,17 г/см<sup>3</sup> при каждой толщине ленки показывает низкие результаты. Плотная набивка бона не позволяет нефти проникать с структуру бона, нефть сорбируется только внешней поверхностью, а не всем объемом, даже при толщине пленки 2,5 мм., что подтверждается визуальным наблюдением поперечного сечения бона после сорбции. Однако данный образец может проявить сорбционные свойства при длительном времени контактирования, т.к. не полностью насыщен нефтью.

Для оценки работоспособности МБ при длительном времени были выбраны образцы с плотностью 0,122 г/см<sup>3</sup> и 0,17 г/см<sup>3</sup> с временем

экспозиции 15; 30; 60; 90 мин. При толщине пленки 2 и 2,5 мм. Результаты представлены на рисунке 3.

Кривые представленные на рисунке 3 указывают на то, что МБ с плотностью набивки 0,122 г/см<sup>3</sup> при равных толщинах пленки нефти имеет большую сорбционную способность, чем образец с плотностью 0,17 г/см<sup>3</sup>. Представленные образцы при сорбции нефти в течение 90 минут не демонстрируют десорбции т.к. имеют запас сорбционной емкости. Однако при срочной локализации и быстрой ликвидации нефтяного пятна эффективнее использования МБ с плотностью 0,122 г/см<sup>3</sup>. Для изучения сорбционной способности МБ разной плотности при длительном времени контактирования, например, для защиты береговой линии, проведении промывочных работ на причалах или при тралении нефтяного пятна в дальнейшем планируется продолжить исследование сорбционной способности МБ при времени сорбции до 2-х суток [10].

Делая вывод из представленных исследований можно рекомендовать ЛО для локализации

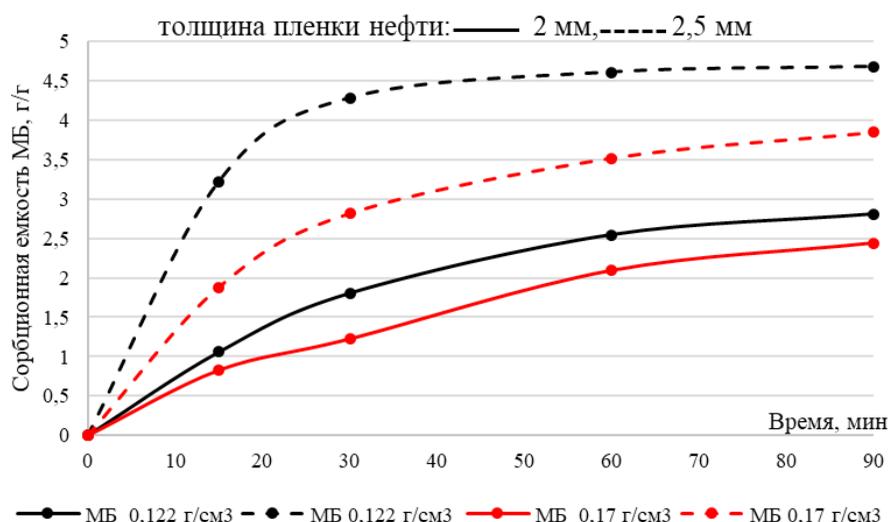


Рисунок 3 – Зависимость поглощения нефти от времени образцами макетов бона разной плотности при разной толщине пленки нефти

и ликвидации нефтяных пятен с поверхности воды. Наиболее эффективно будет использование фракции ЛО в интервале 1-15 мм. Технологически целесообразно формировать ЛО в цилиндрические формы в виде бонов с плотность заполнения 0, 122 г/см<sup>3</sup>. Данные технологические условия подойдут для локализации тонкого нефтяного толщиной пленки от 0,5 мм до 2,5 мм и последующего механического сбора, а также для защиты береговой линии при времени контактирования 90 минут.

#### Список литературы

1. Владимиров В.А. Разливы нефти: причины, масштабы, последствия // Стратегия гражданской защиты: проблемы и исследования. – 2014. – № 3. – С. 217-229
2. Двадненко М.В. Использование сорбционной технологии для очистки нефтесодержащих сточных вод / Двадненко М.В., Привалова Н.М., Лявина Е.Б и др. // Фундаментальные исследования. – 2009. – № 5. – С. 45-46
3. Stepanova S.V., Alekseeva A.A., Khafiova L.Y., Technological recommendations for the use of leaf litter based adsorption material to remove an oil slick from water bodies surface // IV International Scientific and Technical Conference “Energy Systems” IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2020, 791 (2020) 012076 DOI:10.1088/1757-899X/791/1/012076
4. Alekseeva A. A., Stepanova S. V., Effect of Plasma Surface Modification of Mixed Leaf Litter on the Mechanism of Oil Film Removal from Water Bodies // Russian Journal of General Chemistry. 2019, Vol. 89, No. 13, pp. 2763–2768 DOI: 10.1134/S107036321913005X
5. Еремин И. Разработка сорбирующего материала на основе сахарного тростника // Экология и промышленность России. – 2017. – № 21(10). – С. 14-17. DOI: 10.18412/1816-0395-2017-10-14-17
6. Алексеева А.А., Степанова С.В. Исследование воздействия кислотной модификации листового опада на сорбционную емкость по отношению к нефти // Экология. Риск. Безопасность: материалы Всероссийской научно-практической конференции, 29–30 октября 2020 г. – Курган: Изд-во Курганского гос. ун-та, 2020. – С. 24-25.
7. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. – Л.: Химия, 1982. – 168 с.
8. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. – М.: Химия, 1984. – 448 с.
9. Бариева Р.Н. Анализ химического состава листвы и листового опада в комплексе мероприятий по мониторингу атмосферы нижекамской промышленной зоны: Дис.кан. техн.наук 03.02.08. – Казань: Казанский государственный энергетический университет, 2014. – 190 с. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.kstu.ru/servlet/contentblob?id=76125> (дата обращения 19.10.2021)
10. Информационно технический документ: очистка береговой линии от нефти ITOPF (7) [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [https://www.ospri.online/site/assets/files/1153/tip7\\_ru\\_cleanupoilfromshorelines.pdf](https://www.ospri.online/site/assets/files/1153/tip7_ru_cleanupoilfromshorelines.pdf) (дата обращения 19.10.2021)
11. ГОСТ Р 53389-2009. Защита морской среды от загрязнения нефтью. Термины и определения [Текст]. – М.: Стандартинформ, 2019. – 27 с.

Статья поступила в редакцию 25 октября 2021 г.  
Принята к публикации 08 декабря 2021 г.

**Ссылка для цитирования:** Алексеева А.А. Технологические аспекты использования сорбционного материала на основе листового опада для ликвидации и локализации нефтяных пятен // Национальная безопасность и стратегическое планирование. 2021. № 4(36). С. 88-93. DOI: <https://doi.org/10.37468/2307-1400-2021-4-88-93>

#### Сведения об авторах:

**АЛЕКСЕЕВА АННА АЛЕКСАНДРОВНА** – кандидат технических наук, доцент Казанского национального исследовательского технологического университета, г. Казань  
e-mail: Annank90@mail.ru