

Особенности очистки поверхностных вод от углеводородов с использованием природных сорбентов

© 2022. Т. О. Чаплина, д. ф.-м. н., с. н. с.,

В. П. Пахненко, м. н. с.,

Институт проблем механики имени А. Ю. Ишлинского РАН,
119526, Россия, г. Москва, пр. Вернадского, д. 101/1,
e-mail: tanya75.06@mail.ru

В работе приводится обзор существующих методик и сорбентов для ликвидации углеводородов с поверхности воды и изучены их характеристики. Предложен оригинальный способ ликвидации разливов углеводородов с помощью природного сорбента – натуральной овечьей шерсти. Проведён ряд лабораторных экспериментов по адсорбции шерстью нефтепродуктов, разлитых по поверхности воды при варьировании её термодинамических характеристик – температуры и солёности. Проведённая флуоресцентная диагностика процесса очистки воды от нефтяных загрязнений сорбентом на основе овечьей шерсти показала, что шерсть сорбирует до 70% нефти в зависимости от её начальной концентрации и количества сорбента. Представлены результаты испытаний эскизного образца устройства для сбора жидких углеводородов с поверхности воды в лабораторных условиях, которые показали, что образец эффективно собирает углеводородные загрязнения (нефть, дизельное топливо и др.), за счёт гидрофобности шерсти и её высокого коэффициента сорбции и может успешно применяться для ликвидации поверхностных разливов различных углеводородов на водных объектах.

Ключевые слова: углеводороды, разливы нефти, сорбенты, гидрофобность, сорбционная ёмкость, течения, флуоресцентная диагностика.

Peculiarities of surface water purification from hydrocarbons using natural sorbents

© 2022. T. O. Chaplina ORCID: 0000-0003-1963-2860

V. P. Pakhnenko ORCID: 0000-0003-1963-2869

Ishlinsky Institute for Problems in Mechanics
of the Russian Academy of Sciences (IPMech RAS),
101/1, Prospekt Vernadskogo, Moscow, Russia, 119526,
e-mail: tanya75.06@mail.ru

The paper provides an overview of existing methods and sorbents for the elimination of hydrocarbons from the water surface; their characteristics are studied. An original method for liquidation of hydrocarbon spills with the help of a natural sorbent – natural sheep's wool is proposed. A number of laboratory experiments were carried out on the adsorption of oil spilled on the surface of water by wool while varying its thermodynamic characteristics – temperature and salinity. The conducted fluorescent diagnostics of the process of water purification from oil pollution with a sorbent based on sheep wool showed that wool absorbs up to 70% of oil, depending on its initial concentration and the amount of sorbent. The results of tests of a draft sample of a device for collecting liquid hydrocarbons from the water surface in laboratory conditions are presented, which showed that the sample effectively collects hydrocarbon contaminants (oil, diesel fuel, etc.) due to the hydrophobicity of wool and its high sorption coefficient and can be successfully used for elimination of surface spills of various hydrocarbons on water bodies.

Keywords: hydrocarbons, oil spills, sorbents, hydrophobicity, sorption capacity, flows, fluorescent diagnostics.

В настоящее время большую опасность представляют разливы нефти и продуктов её переработки, объём аварийных сбросов которых непрерывно растёт и достигает критических значений в техногенных катастро-

фах (аварии на нефтепромыслах, разрывы трубопроводов). В истории уже не однократно происходили экологические катастрофы, связанные с авариями крупнотоннажных танкеров (Aegean Captain, Atlantic Empress,

Prestige, Exxon Valdez и другие), которые сопровождались масштабными утечками нефти и значительными последствиями для экосистем больших районов Мирового океана [1].

При годовом объёме загрязнения Мирового океана в 6–12 млн т источники загрязнения распределены следующим образом (в %): морской транспорт (промывные воды, докование, утечки, погрузочно-разгрузочные работы и т. д.) – 35; промышленные стоки – 13; морская добыча нефти – 1,5; речной сток – 32; поступление из атмосферы – 10; природные источники поступления нефти – около 8,5 [2]. К крупномасштабным зонам загрязнения относятся не только шельф, но и некоторые районы открытой части моря. Средняя концентрация нефтепродуктов в воде таких морей, как Баренцево, Балтийское, Чёрное, Каспийское, Средиземное, превышает предельно допустимую концентрацию (ПДК) в несколько раз.

Проблема устранения последствий аварийных разливов нефти и нефтепродуктов (НП) не является новой, но в современных реалиях все ещё остаётся актуальной. В последние несколько лет различные государства прилагают большие усилия к усовершенствованию систем предупреждения и ликвидации нефтяных разливов. В настоящее время существует несколько методов ликвидации нефтяных загрязнений с поверхности и в толще воды.

Одним из наиболее распространённых методов является механический сбор НП после локализации разлива боновыми ограждениями. Пятно нефти, окружённое подобным ограждением, можно отбуксировать в более удобное, а главное безопасное место для работы [3]. Другим широко используемым методом является термический метод ликвидации, основанный на выжигании нефти [4]. Однако у этого метода есть серьёзный недостаток: область его применения ограничивается коротким промежутком времени непосредственно после утечки – пока слой имеет достаточную толщину и не образовалась водонефтяная эмульсия.

Третий метод – физико-химический. Он основывается на использовании диспергентов и сорбентов. Использование данного метода предполагает, что механический сбор нефти невозможен, например, когда существует непосредственная угроза экологически уязвимым районам или толщина нефтяной плёнки очень мала.

Биологический метод очистки акваторий океана основан на использовании особых микроорганизмов, которые перерабатывают нефть и НП [5–6] и зачастую применяется,

когда возможности иных методов (физико-химического, механического и других методов) исчерпаны.

В настоящее время в мире для ликвидации разливов нефти и НП производится и используется около двухсот сорбентов. Данные сорбенты можно разделить на четыре основных типа: неорганические, синтетические, органоминеральные и природные органические. В свою очередь, их качество и эффективность определяется основными характеристиками, такими, как ёмкость по отношению к нефти, степень гидрофобности, плавучесть после сорбции нефти, степень гидрофобности, наличие механизмов регенерации или утилизации сорбента, возможность десорбции нефти.

Данные таблицы 1 показывают, что в настоящее время на российском рынке представлены различные виды сорбентов: продукты животного, растительного или минерального происхождения, синтетические продукты и полимеры.

Природные органические сорбенты широко освещены в научных исследованиях: используются материалы на основе рисовой шелухи, бурого угля, шерсти, скорлупы грецкого и кедрового орехов, торфа, соломы, графита, яичной скорлупы и т. д. [7–12]. Одним из лучших природных сорбентов является овечья шерсть. По своей сорбционной ёмкости она сопоставима с модифицированным торфом. Один килограмм шерсти может поглотить приблизительно 8–10 кг нефти, при этом свойственная шерсти природная упругость позволяет отжать большую часть лёгких нефтяных фракций. Кроме того, шерсть является отходом мясного овцеводства и использование её в виде сорбента углеводородов решает сразу две экологические проблемы – использование отходов и ликвидацию нефтяных разливов.

Цель данной работы – исследование особенностей взаимодействия природных сорбентов с различными углеводородами для последующего применения при ликвидации загрязнений на поверхности воды.

Объекты и методы исследования

Была проведена серия экспериментов по исследованию сорбирующей способности различных веществ с целью их применения для ликвидации загрязнений углеводородами с поверхности воды и разработки устройства для сбора углеводородов.

В качестве сорбентов исследовали следующие материалы: хлопковая вата, материалы

Таблица 1 / Table 1

Свойства промышленных сорбентов для сбора нефти
Properties of industrial sorbents for collecting oil

Материал Material	Нефтеём- кость, кг/кг Oil capacity, kg/kg	Водопоглощение, кг/кг Water absorption, kg/kg	Степень отжима, % Degree of an extraction, %	Расход сорбента, кг сорбента/т нефти Sorbent consumption, kg sorbent/ton of oil
Полипропилен (волокно) Polypropylene (fiber)	13–25	3–6	70–80	40
Карбамидный пенопласт Carbamide plastic foam	40–60	5–10	60–80	25–30
Карбамид-формальдегидная смола / Urea-formaldehyde resin	30–50	4,6–10,0	70–80	33
Вермикулит / Vermiculite	8–12	2–17	–	100–120
Торф / Peat	6–7	1,6	0	110
Мох / Moss	2–8	2	10–25	213
Графит / Graphite	40–60	0,2	–	25–30
Шерсть / Wool	6–9	1–4	65–80	150–270
Целлюлоза / Cellulose	7–9	5–7	–	100–200
Бактерии / Bacteria	5–10	–	–	200

Примечание: прочерк в таблице обозначает отсутствие данных.
Note: A dash in the table indicates no data.

полипропиленового фильтра для НП, фильтровальная бумага, очёс овечьей шерсти мытый и натуральный, целлюлозное волокно, торф, биопрепарат «DOP-UNI» (Россия), который представляет собой порошок, состоящий из сухих агрегатов жизнеспособных клеток разных микроорганизмов, растущих на углеводородах различных классов и некоторых их производных.

Первую серию экспериментов проводили в прозрачной кювете эллиптической формы размером 33 см × 22 см, заполненной пресной водой комнатной температуры (20 °С) до глубины 2,1 см. На поверхность воды помещали НП. В работе использовали следующие углеводороды, образующие сплошной слой толщиной от 0,1 до 0,6 мм:

– тяжёлую сернистую нефть плотностью 865,6 кг/м³, кинематической вязкостью 8,14 мм²/с, с массовой долей серы и парафина 1,83 и 4,60% соответственно;

– дизельное топливо плотностью не более 860 кг/м³ и летнее дизельное топливо;

– растительные масла (касторовое, подсолнечное, оливковое), авиационное, подсолнечное, а также моторное масло Volga M8B-SAE 20 API.

Физические характеристики рабочих сред приведены в работе [13].

На слой масла и НП вносили различные сорбенты, которые случайным образом покрывали часть поверхности жидкости. Нижняя

кромка слоя, в котором располагался волокнистый материал, находилась на глубине не более 0,5 см.

Цветное изображение картины распределения НП или масел на поверхности слоя воды регистрировали с помощью видеокамеры Canon Legria HF S10 (скорость съёмки 25 кадров в секунду). Область наблюдения освещали светодиодным прожектором X-Light XLD-ps230105TN-200w мощностью 200 Вт, установленным справа от кюветы. В зависимости от выбранных материалов длительность опыта составляла от нескольких минут до 24 ч.

Дополнительно была проведена вторая серия лабораторных экспериментов по адсорбции шерстью НП, разлитых по поверхности при варьировании термодинамических характеристик воды – температуры и солёности. Эксперименты проводили на том же оборудовании и с теми же веществами, температуру воды варьировали в диапазоне от 3 до 40 °С, солёность воды составляла от 0 до 35‰ (средняя солёность Мирового океана составляет 35‰).

Каждый эксперимент повторяли 10 раз при одних и тех же исходных параметрах. На рисунке 3 приведены среднеарифметические значения указанных величин.

Для проведения испытаний «Устройства для сбора жидких углеводородов» в лабораторных условиях изготовленные образцы (маты), включающие каркас, выполненный из сетки

и заполненный натуральной овечьей шерстью размерами 0,2 м × 0,4 м, 1 м × 1 м и 1 м × 2 м помещали на поверхность покоящейся воды, в которую предварительно были добавлены нефть, дизельное топливо (зимнее и летнее) в различных концентрациях: 2; 3,23; 4; 6; 12,8; 20; 25; 41 мг/л (табл. 2). Перед этим были взяты пробы жидкости для определения степени очистки.

Испытываемые маты оставляли на поверхности воды на 24 ч, по истечении которых маты доставали, взвешивали и отжимали с помощью отжимающей машинки. После проведения экспериментов повторно были взяты пробы воды для определения степени очистки от углеводородных загрязнений.

Анализ проб очищенной воды проводили методом флуоресцентной спектроскопии (флуориметрии) с калибровкой по комбинационному (Рамановскому) рассеянию растворителя – воды или гексана. Спектры снимали на спектрофлуориметре Horiba Jobin Yvon Fluoromax-4.

Определение эффективности (степени) очистки воды от нефти или НП проводили на двух уровнях: а) определение степени очистки без определения абсолютных значений концентрации нефти или НП (дизельного топлива); б) определение абсолютных значений концентраций и степени очистки как отношения концентраций нефти или дизельного топлива после очистки и до очистки.

Результаты и обсуждение

Проведённые опыты показали, что скорость сорбции существенно зависит от вида волокнистого материала и наибольшего значения достигает на волокнах овечьей шерсти [15].

Совместное действие сил плавучести и поверхностного натяжения приводило к формированию заметных течений, меняющих общую картину распределения нефти по поверхности воды (рис. 1).

В зависимости от массы использованной шерсти, значения типичной скорости очистки поверхности и остаточной площади поверхности, покрытой несмешивающейся добавкой, различались.

Захваченная нефть связывается с волокнами овечьей шерсти достаточно прочно, сформировавшийся компактный объём легко поддаётся механическому извлечению из кюветы.

Был проведён целый ряд лабораторных экспериментов по адсорбции шерстью НП, разлитых по поверхности воды при варьировании её термодинамических характеристик – температуры и солёности. На рисунке 2 – фотографии процесса адсорбции дизельного топлива в дискретные моменты времени ($t_e = 20\text{ }^\circ\text{C}$, $S = 0\text{ }‰$).

Зависимости площади адсорбируемого шерстью НП (в данных экспериментах ис-

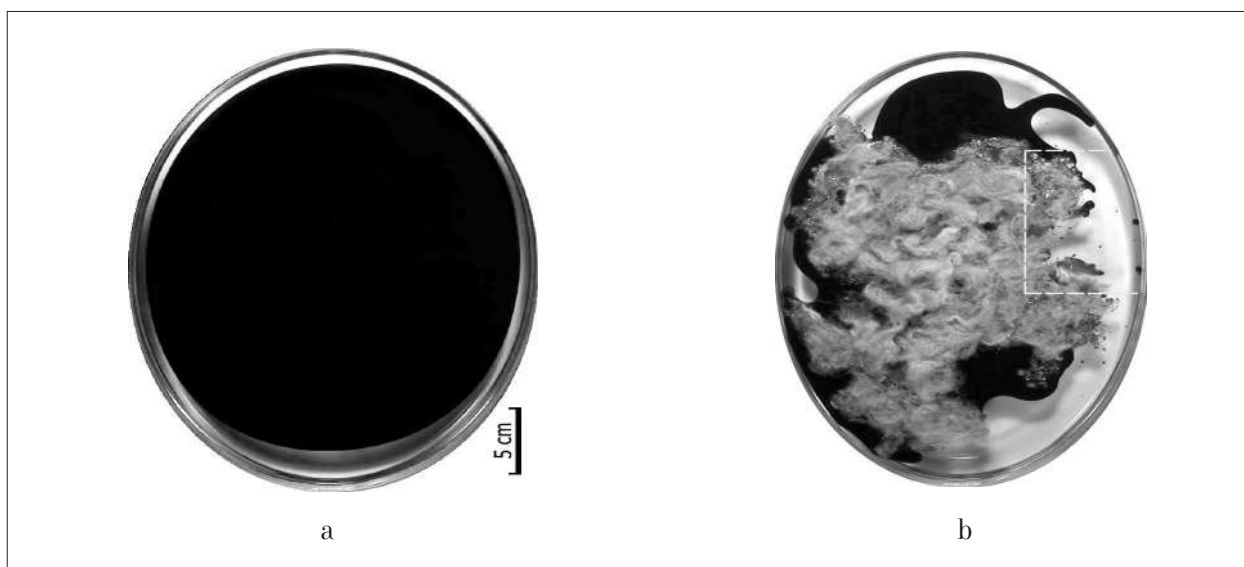


Рис. 1. Картина распределения нефти по поверхности воды:

- а) слой тяжёлой нефти толщиной 0,50 мм на поверхности воды глубиной 3,51 см;
 - б) сорбция нефти, нарушающая однородность верхнего слоя, $t = 25$ с после наброски шерсти
- Fig. 1.** Oil distribution pattern on the water surface:
- a) heavy oil layer 0,50 mm thick on the water surface 3,51 cm deep;
 - b) sorption of oil, which violates the homogeneity of the upper layer $t = 25$ s after the sorbent has been applied.

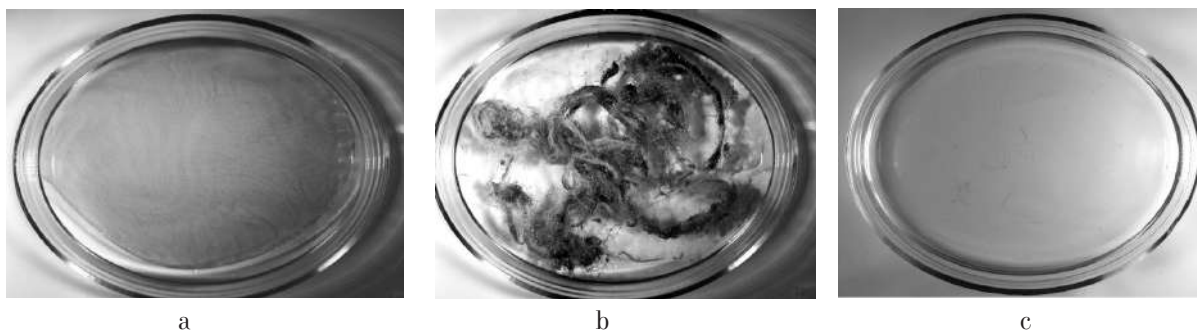


Рис. 2. Адсорбция 50 мл дизельного топлива шерстью массой 3 г:
 а, b, c – $t = 0, 40, 100$ с соответственно
Fig. 2. Adsorption of 50 mL of diesel fuel by 3 g of wool:
 a, b, c – $t = 0, 40, 100$ s, respectively

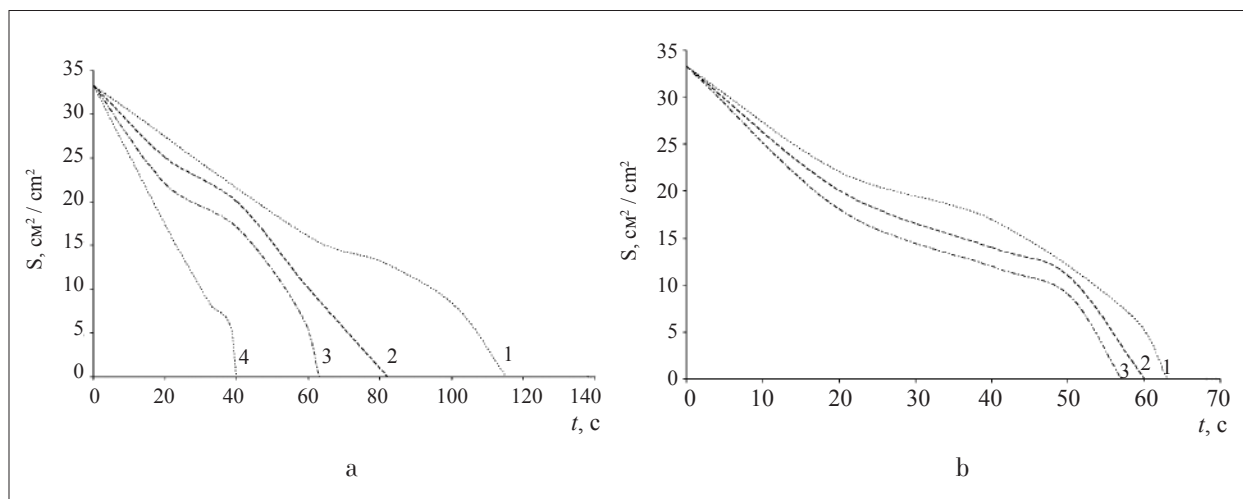


Рис. 3. Зависимости площади адсорбируемого нефтепродукта от температуры
 а) 1–4 – $t = 5, 12, 17, 37$ °C и солёности воды б) 1–3 – $S = 0, 17, 35$ ‰
Fig. 3. Dependences of the area of adsorbed oil product on temperature
 а) 1–4 – $t = 5, 12, 17, 37$ °C and salinity б) 1–3 – $S = 0, 17, 35$ ‰

пользовалось моторное масло Volga M8B-SAE 20 API) от температуры и солёности приведены на рисунках 3а и б соответственно.

Видно, что чем теплее пресная вода, тем быстрее идёт процесс её очистки от НП. При фиксированной температуре адсорбция загрязнителя шерстью тем эффективнее, чем больше солёность воды. Выявленные закономерности объясняются тем, что процессу адсорбции противостоит поверхностное натяжение, возникающее на границах «вода – нефтепродукт» и «воздух – нефтепродукт». При повышении температуры упомянутые коэффициенты поверхностного натяжения уменьшаются, силы поверхностного натяжения ослабевают, в результате чего процесс адсорбции ускоряется, в соответствии с рисунком 3а. При повышении солёности воды падает величина коэффициента поверхностного натяжения на границе «вода – нефтепродукт», но никаких изменений коэффициента поверхностного натяжения на границе

«воздух – нефтепродукт» не происходит. В результате процесс адсорбции ускоряется при увеличении солёности воды, но не так сильно, как в случае нагрева.

В результате проведённых экспериментов был разработан эскизный образец устройства для сбора жидких углеводородов с поверхности воды, которое будет применяться для ликвидации поверхностных разливов различных углеводородов на водных объектах [16].

Устройство для отделения от воды и сбора жидких углеводородов включает каркас, выполненный из пустотелых элементов или сетки (1), заполненной натуральной овечьей шерстью (2). Каркас может быть выполнен различной геометрической формы – в виде мата в форме прямоугольного параллелепипеда (как показано на чертеже, рис. 4а) или коврика. Объём шерсти (2) разделён водонепроницаемой перегородкой (3), расположенной перпендикулярно направлению наименьшего

размера каркаса (рис. 4). Разделение объёма шерсти водонепроницаемой перегородкой позволит наиболее полно использовать волокна шерсти для адсорбции углеводородов, при этом с другой стороны устройства не будет происходить впитывание углеводородов и воды, что позволит эффективно использовать вторую

сторону устройства при переворачивании, а также повысить общую плавучесть устройства.

Как показали экспериментальные исследования, устройство для сбора жидких углеводородов с поверхности воды может использоваться многократно: извлекаться после заполнения ячеек углеводородами

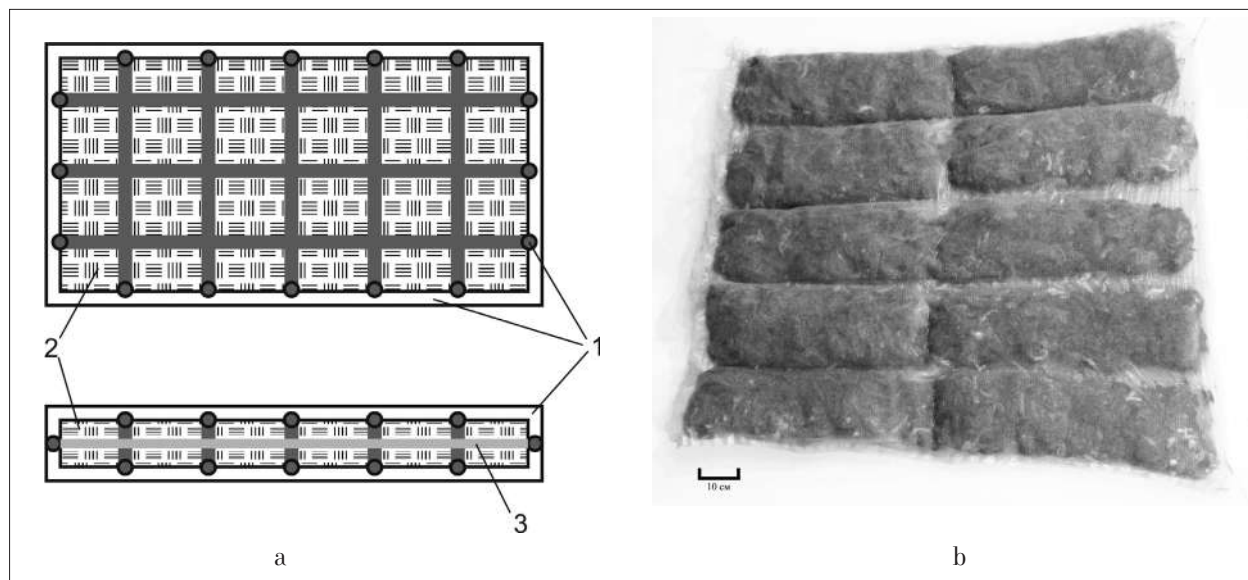


Рис. 4. Эскизный образец устройства для сбора жидких углеводородов с поверхности воды: а) схема, б) фото. Описание приводится в тексте статьи
Fig. 4. Draft sample of a device for collecting liquid hydrocarbons from the water surface: а) diagram, б) photo. The description is given in the text of the article

Таблица 2 / Table 2

Результаты определения степени очистки экстрактным методом
 The results of determining the degree of purification by the extract method

Вид загрязнения Type of pollution	Размеры испытываемого образца, м Test sample dimensions, m	Степень очистки, % Cleaning degree, %
Летнее ДТ, концентрация 25,4 мг/л Summer diesel fuel, concentration 25.4 mg/L	0,2 × 0,4	34
	1 × 1	35
	1 × 2	39
Зимнее ДТ, концентрация 12,8 мг/л Winter diesel fuel, concentration 12.8 mg/L	0,2 × 0,4	36
	1 × 1	40
	1 × 2	44
Нефть Siberian Light, концентрация 2,02 мг/л Oil Siberian Light, concentration 2.02 mg/L	0,2 × 0,4	49
	1 × 1	55
	1 × 2	58
Летнее ДТ, концентрация 41 мг/л Summer diesel fuel, concentration 41 mg/L	0,2 × 0,4	35
	1 × 1	36
	1 × 2	40
Зимнее ДТ, концентрация 20,6 мг/л Winter diesel fuel, concentration 20.6 mg/L	0,2 × 0,4	36
	1 × 1	37
	1 × 2	42
Нефть Siberian Light, концентрация 3,23 мг/л / Oil Siberian Light, concentration 3.23 mg/L	0,2 × 0,4	60
	1 × 1	76
	1 × 2	78

Примечание: погрешность измерения степени очистки экстрактным методом составляет не более 5%; ДТ – дизельное топливо.

Note: the error in measuring the degree of purification by the extract method is no more than 5%.

и возвращаться для продолжения сбора после удаления собранного материала (масел, НП и других веществ), например, путём отжима.

Такие устройства имеет смысл применять при очистке и удалении нефтесодержащих жидкостей, когда нельзя применить тяжёлое оборудование, или в сочетании с ним для доочистки. Результаты измерения степени очистки воды после применения разработанного устройства представлены в таблице 2 (маты оставляли на поверхности воды на 24 ч).

Основным преимуществом разрабатываемого устройства для сбора жидких углеводородов с поверхности воды является сравнительно низкая себестоимость и экологическая безопасность его использования.

Заключение

Были проведены экспериментальные исследования сорбирующей способности овечьей шерсти с целью её применения для ликвидации загрязнения углеводородами поверхности воды.

В ходе проведённых экспериментов выявлено, что необработанная овечья шерсть впитывает нефти минимум в 6 раз больше своей массы. Был проведён целый ряд лабораторных экспериментов по адсорбции шерстью НП, разлитых по поверхности воды при варьировании её термодинамических характеристик – температуры и солёности. Исследования показали, что чем теплее пресная вода, тем быстрее идёт процесс её очистки от НП. При фиксированной температуре адсорбция загрязнителя шерстью тем эффективнее, чем больше солёность воды.

Проведена флуоресцентная диагностика процесса очистки воды от нефтяных загрязнений сорбентом на основе овечьей шерсти. Показано, что шерсть сорбирует от 34 до 78% нефтепродуктов в зависимости от их начальной концентрации и количества сорбента.

Разработан эскизный образец устройства для сбора жидких углеводородов с поверхности воды. Проведённые испытания показали, что образец эффективно собирает углеводородные загрязнения (нефть, дизельное топливо и др.) за счёт гидрофобности шерсти и её высокого коэффициента сорбции и может успешно применяться для ликвидации поверхностных разливов различных углеводородов на водных объектах.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки, проект 075-15-2020-802.

References

1. Stepanova E.V., Chaplina T.O. Modeling of oil spills on the surface of water and a method for the elimination of surface pollution by hydrocarbons using sheep's wool // Theoretical and Applied Ecology. 2015. No. 2. P. 86–93 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2015-2-042-086-093
2. Romanova E.P. Global geocological problems. Moskva: Yurait, 2019. 182 p. (in Russian).
3. Vladimirov V.A. Oil spills: causes, scales, consequences // Civil Protection Strategy: Problems and Researches. 2014. V. 4. No. 1. P. 217–229 (in Russian).
4. Prevention and liquidation of accidental spills of oil and oil products // Environmental protection, environmental management and environmental safety in St. Petersburg in 2002. Sankt-Peterburg: Sezam, 2003. P. 302–313 (in Russian).
5. Belik E.S., Rudakova L.V., Kalashnikova M.E. Evaluation of the effectiveness of the use of biosorbent based on carbonizate in the process of destruction of oil hydrocarbons // Theoretical and Applied Ecology. 2013. No. 1. P. 22–26 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2013-1-022-026
6. Olshanskaya L.N., Tatarintseva E.A. Sorbents for purification of surface and waste waters from oil and products of its processing // Theoretical and Applied Ecology. 2021. No. 4. P. 6–11 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2021-4-006-011
7. Veprikova E.V. Peculiarities of water purification from oil products using oil sorbents, filtering materials and activated carbons // Journal of the Siberian Federal University. Chemistry. 2010. No. 3. P. 285–304 (in Russian).
8. Bayat A., Aghamiri S., Moheb A., Vakili- Nezhaad G. Oil spill cleanup from sea water by sorbent materials // Chemical Engineering & Technology. 2005. V. 28. No. 12. P. 1525–1528. doi: 10.1002/ceat.200407083
9. Kuzmin O.A. Passion for flax fiber // Technical Textiles. 2002. No. 3. P. 15–25 (in Russian).
10. Rethmeier J., Jonas A. Lignite based oil binder mats: a new absorbent strategy and technology // Spill Science & Technology Bulletin. 2003. V. 8. No. 5–6. P. 565–567. doi: 10.1016/S1353-2561(03)00055-0
11. Egorova E.Yu., Mitrofanov R.Yu., Lebedeva A.A. Obtaining a sorbent from the shell of a pine nut by the method of low-temperature processing // Polzunovskiy Bulletin. 2007. No. 3. P. 35–39 (in Russian).
12. Chaplina T.O., Stepanova E.V. Modern methods and means for spill response oil in the ocean // Springer Geology. Processes in GeoMedia. Berlin: Springer Nature, 2021. V. III. P. 95–105.
13. Chaplina T.O., Chashechkin Yu.D., Stepanova E.V. Flows induced by sorption on fibrous material in a two-layer oil-water system // Reports of the Russian Academy of Sciences. 2016. Technical Physics. V. 470. No. 1. P. 38–42 (in Russian). doi: 10.1134/S1028335816090019
14. Chaplina T.O., Stepanova E.V. Device for collecting liquid hydrocarbons // Patent RU 169140 U1. Application: 2016134867, 26.08.2016. Date of publication: 06.03.2017. Bull. 7 (in Russian).