

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«ТЮМЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ИНСТИТУТ ХИМИИ  
Кафедра органической и экологической химии

РЕКОМЕНДОВАНО К ЗАЩИТЕ В ГЭК  
Заведующий кафедрой к.т.н., доцент

  
Г.Н. Шигабаева  
10.05.2021 2021 г.

**ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА**  
магистерская диссертация

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ВОЛОКНИСТЫХ  
СОРБЕНТОВ В МОДЕЛЬНОМ ЭКСПЕРИМЕНТЕ ПО НЕФТЯНОМУ  
ЗАГРЯЗНЕНИЮ ВОДНОЙ СРЕДЫ

04.04.01 Химия

Магистерская программа «Химия нефти и экологическая безопасность»

Выполнила работу  
студентка 2 курса  
очной формы обучения



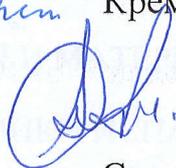
Устинова Виктория Александровна

Научный руководитель  
д.х.н., профессор



Кремлева Татьяна Анатольевна

Рецензент  
д.б.н., профессор,  
доцент кафедры геоэкологии и  
природопользования



Соромотин Андрей Владимирович

Тюмень  
2021

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....	6
1.1. ИСТОЧНИКИ НЕФТЯНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ .....	6
1.2. НЕФТЯНОЕ ЗАГРЯЗНЕНИЕ ВОДНЫХ РЕСУРСОВ.....	7
1.2.1. Факторы, определяющие последствия разлива нефти .....	7
1.2.2. Негативные последствия разлива нефти на воде .....	9
1.3. МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ВОДНОЙ СРЕДЫ ОТ НЕФТЯНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ...	11
1.3.1. Механические методы .....	11
1.3.2. Термический метод .....	12
1.3.3. Биологические методы .....	13
1.3.4. Физико-химические методы .....	15
1.4. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ .....	30
1.4.1. Гравиметрический метод .....	31
1.4.2. Флуориметрический метод .....	33
1.4.3. Метод ИК-спектрофотометрии.....	35
1.4.4. Метод газовой хроматографии .....	37
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	40
2.1. ОБОРУДОВАНИЕ, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ.....	40
2.2. МЕТОДИКА ОЦЕНКИ ДИНАМИКИ ИСПАРЕНИЯ НЕФТИ .....	40
2.3. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕФТЕЕМКОСТИ СОРБЕНТОВ .....	41
2.4. МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕФТЯНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ ВОДНОЙ СРЕДЫ .....	42
2.4.1. Методика оценки эффективности сорбентов в условиях разной степени нефтезагрязнения .....	42
2.4.2. Методика анализа водной среды после применения сорбентов .....	43

2.5. МЕТОДИКА ДЕГРАДАЦИИ НЕФТЯНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ БАКТЕРИОЛОГИЧЕСКИМ ПРЕПАРАТОМ «ДЕСТРОЙЛ» В УСЛОВИИ МОДЕЛЬНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ .....	45
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ .....	47
3.1. ПОДГОТОВКА ЭКСПЕРИМЕНТА .....	47
3.2. ОЦЕНКА ДИНАМИКИ ИСПАРЕНИЯ НЕФТИ .....	51
3.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕФТЕЕМКОСТИ СОРБЕНТОВ .....	52
3.4. ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ СОРБЕНТОВ В МОДЕЛИ ПРОЦЕССА СОРБЦИИ НЕФТИ СОРБЕНТАМИ В СИСТЕМЕ ВОДА–НЕФТЬ .....	53
3.5. АНАЛИЗ ВОДНОЙ СРЕДЫ ПОСЛЕ ПРИМЕНЕНИЯ СОРБЕНТОВ.....	58
3.6. ИЗУЧЕНИЕ ДЕГРАДАЦИИ НЕФТЯНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ БАКТЕРИОЛОГИЧЕСКИМ ПРЕПАРАТОМ «ДЕСТРОЙЛ» В УСЛОВИИ МОДЕЛЬНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ .....	61
ВЫВОДЫ .....	64
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	65
ПРИЛОЖЕНИЕ 1. РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗА СОСТАВА ОБРАЗЦА СОРБЕНТА №1 .....	71
ПРИЛОЖЕНИЕ 2.РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗА СОСТАВА ОБРАЗЦА СОРБЕНТА №2 .....	74

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** В настоящее время одной из основных проблем человечества является постоянно растущее антропогенное воздействие на природу. Нефть и нефтепродукты являются основными источниками энергии во всем мире, при этом они же наносят колоссальный вред окружающей среде. Угрозу представляет вся технологическая цепочка, начиная с разведки и добычи нефти, ее транспортировки, хранения, заканчивая переработкой и использованием нефтепродуктов (НП). Актуальной на сегодняшний день является проблема загрязнения гидросферы нефтяными разливами. Это наиболее опасный вид загрязнения, т.к. вода является источником жизни для растительности, средой обитания для животных, участвует в круговороте тепла, в формировании климата. Попадая в водную среду нефть может расплываться плотной пленкой, растворяться, эмульгировать, испаряться, оседать на дно или налипать на береговую поверхность. Разлившаяся нефть не только загрязняет водную среду, но и представляет серьезную угрозу для флоры и фауны. При этом ухудшение экологии окружающей среды отражается и на здоровье человека. Поэтому одной из актуальных задач является разработка эффективной технологии сбора нефти и НП, их переработки и утилизации. Весьма перспективным из действующих технологий сбора разлитой нефти и НП представляется метод сорбции. При этом наиболее распространенным является использование волокнистых материалов в виде матов путем наложения на загрязненную водную поверхность с последующим механическим отжимом поглощенных НП. Особенно незаменимы такие сорбенты при сборе нефти в труднодоступных местах [1–3].

**Научная новизна.** Впервые зарубежные волокнистые сорбенты применены для нефти и природной воды Западной Сибири.

**Объектом исследования** являются образцы волокнистых сорбентов.

**Целью работы** является изучение эффективности применения волокнистых сорбентов в модельном эксперименте по загрязнению водной среды нефтью.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

1. Сравнить природу двух образцов сорбентов на основании данных ИК-спектроскопии, сделать выводы об их составе;
2. Оценить нефтеемкость сорбентов в условиях максимального насыщения нефтью;
3. Смоделировать процесс сорбции нефти сорбентами в системе вода-нефть, провести сравнительный анализ эффективности;
4. Определить остаточное содержание нефти и провести количественный анализ нефтепродуктов в водной среде после применения волокнистых сорбентов;
5. Изучить влияние бактериологического препарата «Дестройл» на деградацию нефтяных углеводородов в условиях модельных экспериментов.

Для успешной подготовки и защиты выпускной квалификационной работы использовались средства и методы физической культуры и спорта с целью поддержания должного уровня физической подготовленности, обеспечивающую высокую умственную и физическую работоспособность. В режим рабочего дня включались различные формы организации занятий физической культурой (физкультпаузы, физкультминутки, занятия избранным видом спорта) с целью профилактики утомления, появления хронических заболеваний и нормализации деятельности различных систем организма. В рамках подготовки к защите выпускной квалификационной работы создавались и поддерживались безопасные условия жизнедеятельности, учитывающие возможность возникновения чрезвычайных ситуаций.

## ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1. ИСТОЧНИКИ НЕФТЯНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

К основным стадиям нефтяной промышленности относят следующие: разведка нефтяных месторождений, добыча нефти, ее транспорт, нефтепереработка и нефтехимия, использование НП, утилизация отходов.

При разведке и добыче углеводородного сырья основными видами загрязнения являются аварийные выбросы буровых и тампонажных растворов, самого углеводородного сырья, несанкционированный сброс пластовых вод, шламов и случайные мелкие утечки. Наиболее опасными считаются аварийные ситуации, хотя такие случаи встречаются редко. Потенциальные источники – это системы приготовления, циркуляции буровых растворов и жидких химических реагентов, а также блоки хранения сыпучих и горюче-смазочных материалов. При авариях с образованием фонтанов и грифонов неизбежно загрязнение больших акваторий нефтью. Загрязнение может произойти при испытании эксплуатационной колонны на герметичность, при испытании оборудования устья скважины, при демонтаже оборудования и др.

Если рассматривать транспортировку нефти, то аварийные ситуации, возникающие при транспортировке танкерами и подводными трубопроводами, составляют главную опасность для окружающей среды. Особую опасность представляют разрывы трубопроводов, которые возникают вследствие наличия механических повреждений, заводского брака, дефектов, связанных со строительными-монтажными работами, внутренней и внешней коррозии металла, а также происходящие по причине незаконной врезки. Огромный ущерб водной среде наносят разливы нефти вследствие транспортирования танкерами. Они связаны, как с производимыми погрузочно-разгрузочными работами, так и с авариями самих танкеров.

В качестве точечного долговременного источника загрязняющих веществ можно рассматривать энергетическую установку буровой платформы, сжигающей топливо и попутный газ. В масштабах страны предприятия нефтегазового комплекса составляют  $\frac{1}{5}$  часть всех промышленных выбросов

загрязняющих веществ, а одним из основных источников загрязнения воздуха внутри этого комплекса является сжигание попутного нефтяного газа в факелах.

В процессе нефтепереработки также происходит загрязнение атмосферы и гидросферы за счет сточных вод. С выбросами в атмосферу поступают различные углеводороды, оксиды серы, азота и углерода. В сточных водах находятся такие соединения, как сульфаты, хлориды, соединения азота, фенолы и соли тяжелых металлов.

В свою очередь нефтегазодобывающее производство связано с образованием значительного количества отходов, которые недобросовестные компании несанкционированно сбрасывают в поверхностные и подземные водные объекты, в почву [1,4].

## 1.2. НЕФТЯНОЕ ЗАГРЯЗНЕНИЕ ВОДНЫХ РЕСУРСОВ

Актуальной на сегодняшний день является проблема загрязнения гидросферы нефтяными разливами. Это наиболее опасный вид загрязнения, т.к. вода является источником жизни для растительности, средой обитания для многих животных, участвует в круговороте тепла, влаги, в формировании погоды и климата [3].

### 1.2.1. Факторы, определяющие последствия разлива нефти

Степень негативного воздействия разливов нефти зависит от многих факторов: количества и вида разлитой нефти, ее поведения в морской воде; окружающих условий, в том числе погодных; времени и восприимчивости организмов и мест их обитания к воздействию нефти [5,6].

Для определения масштабов воздействия на окружающую среду необходимо знать химический состав разлитой нефти. Нефть – это многокомпонентная смесь, состоящая из тысячи индивидуальных веществ. Из них большую часть составляют жидкие углеводороды (80–90%). Кроме того, в состав нефти входят гетероатомные органические соединения (4–5%), преимущественно сернистые, азотистые, кислородсодержащие, и

металлоорганические соединения. В нефти содержится до 10%  $H_2O$  и до 4% растворенных углеводородных газов состава  $C_1-C_4$ . В небольшом количестве находятся минеральные соли, растворы солей органических кислот и механические примеси (глина, песок). Углеводородный состав нефти делится на парафины, нафтены и ароматические соединения. Нафтены, как правило, составляют 30–60%, а ароматические соединения – 20–40% нефти [7].

Попадая в водный объект, нефть может расплываться плотной пленкой, растворяться, эмульгировать, испаряться, оседать на дно или налипать на береговую поверхность, загрязняя при этом почву и растительность. При попадании в водоем нефть диспергируется, превращаясь в капли, плавающие на поверхности воды, и эмульгирует с образованием эмульсии нефти в воде и воды в нефти. Характер изменения свойств нефти после разлива на воде определяется ее химическим составом. Так, химические компоненты легкой нефти отличает более высокая биологическая доступность, следовательно, такая нефть оказывает наибольшее токсическое воздействие на живые организмы. С одной стороны, уменьшение содержания данной фракции нефти приводит к меньшей токсичности, однако, с другой стороны есть вероятность увеличения содержания ароматических соединений, которые сами по себе являются высокотоксичными веществами. Тяжелая топливная нефть отличается низкой растворимостью в воде и оказывает менее выраженное токсическое воздействие в связи с низкой биологической доступностью своих химических компонентов. Следует отметить, что в условиях, когда загрязняющие вещества остаются захваченными в илистых отложениях, проявляются самые существенные и продолжительные воздействия водной среды. Так, тяжелые фракции нефти, как правило, быстро оседают на дно, более легкие сорбируются на твердых частицах и, в конце концов, тоже оседают, накапливаясь в донных отложениях и становясь источником вторичного загрязнения водного пространства [1,6].

Важным фактором, определяющим последствия разлива нефти, является степень уязвимости и восприимчивости организмов к нефтяному загрязнению. Уязвимыми считаются организмы, которые обитают у поверхности воды или у

береговой линии, из-за чего возрастает вероятность их контакта с нефтью. Восприимчивыми являются те организмы, на которых в наибольшей степени воздействуют компоненты нефти. Менее восприимчивые организмы являются более устойчивыми и способны выдерживать определенный уровень нефтяного загрязнения [6].

Значительное влияние на поведение нефти в водоемах оказывает температура воды и атмосферного воздуха. При уменьшении температуры вязкость нефти повышается, и она становится не способной растекаться по поверхности воды, скапливается в застойных зонах [1].

### 1.2.2. Негативные последствия разлива нефти на воде

Нефть, растекаясь по водной поверхности, загрязняет огромные площади водоемов. Единица объема нефти способна загрязнить объем воды в тысячу раз превосходящий её. В средне- и долгосрочной перспективе влияние разливов нефти крайне негативно. Тяжелее всего разлив влияет на живые организмы, которые обитают в прибрежной зоне, и, в особенности, на тех, которые обитают на дне или на поверхности. Общее воздействие НП на водную среду можно разделить на следующие категории: непосредственное отравление с летальным исходом, серьезные нарушения физиологической активности, эффект прямого обволакивания живого организма НП, болезненные изменения, вызванные внедрением углеводородов в организм, а также изменения в биологических особенностях среды обитания [7]. Разливы нефти оказывают как острое (краткосрочное), так и хроническое (длительное) воздействие на экосистемы. Наибольшему риску подвержены флора и фауна, которые вступают в прямой контакт с недавно разлитой нефтью. Многие химические вещества при разливе нефти токсичны и, таким образом, могут иметь разрушительные последствия для планктона, рыб и животных, обитающих на морском дне [8].

После того, как нефть попала в водную среду, она образует пятно многомиллиметровой толщины, покрывающее водную поверхность в виде микрослоя. Пятно препятствует газообмену с воздухом и ограничивает

проникновение солнечной радиации. Это существенно замедляет скорость фотосинтеза, тем самым сокращая популяции многих морских растений и морских организмов.

Одним из наиболее очевидных негативных последствий (хронического) загрязнения мировых океанов и морей, связанных с нефтью, является гибель морских птиц. Морские птицы очень уязвимы, результатом первичного воздействия на них нефтяного загрязнения является потеря теплоизоляции тела, обеспечиваемой перьями: холодная вода достигает кожи, что приводит к переохлаждению и смерти. Кроме того, большое количество нефти заставляет перья слипаться, ухудшая полет и плавучесть. Птицы могут глотать нефть или есть загрязненную пищу. Следовательно, они страдают быстрыми, краткосрочными или долгосрочными эффектами, такими как повреждение легких, почек и печени, а также желудочно-кишечные расстройства. Так, известен беспрецедентный случай огромного количества смертей морских птиц (по оценкам, 250 000), произошедших в течение нескольких дней после разлива нефти Exxon Valdez в 1989 году [1,7,8].

Последствия разливов нефти для рыб различны. Обычно их гибель происходит при серьезных разливах нефти, однако присутствие нефти в воде в концентрации  $0,5 \text{ млн}^{-1}$  способно привести к гибели форели. Толща воды может содержать токсичные и летучие компоненты нефти, которые могут абсорбироваться яйцами рыб, также они могут потреблять зараженную пищу. Прямой контакт с нефтью вызывает закупоривание жабр.

Кроме того, токсичные вещества аккумулируются в тканях морских организмов, а затем усиливаются по морской пищевой цепи от фитопланктона до рыб, тюленей и других морских млекопитающих. Таким образом, птицы и другие хищники на вершине пищевой пирамиды подвергаются воздействию веществ, которые были поглощены на более низких уровнях пирамиды.

Как и морские птицы, млекопитающие также могут контактировать с нефтью на поверхности моря. Чувствительность млекопитающих к разлитой нефти сильно различается. Количество повреждений, по-видимому, напрямую

связано с тем, насколько важны мех и жир для терморегуляции; поэтому переохлаждение – серьезная проблема в случае разлива нефти. Поскольку нефтяное загрязнение придает рыбе и другим животным неприятный вкус и запах, хищники иногда отказываются есть свою добычу и начинают голодать [8].

Растения являются хорошими объектами для наблюдения за влиянием загрязнения нефтью. Поступая в клетки и ткани растений, нефть вызывает токсические эффекты, проявляющиеся в подавлении образования завязей плодов и семян, в различных морфологических и биологических аномалиях и в последствии их отмирании. Нефть вызывает гибель, уменьшает рост, сокращает воспроизводство растений [7].

### 1.3. МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ВОДНОЙ СРЕДЫ ОТ НЕФТЯНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

Очистка водных объектов является одной из самых важных и одновременно трудоемких задач при ликвидации последствий загрязнения нефтью и НП. Это связано с динамичностью водной среды и сложностью процессов трансформации углеводородов в ней. На данный момент существуют различные методы для сбора и извлечения нефти и НП с поверхности воды. Они подразделяются на: механические, термические, физико-химические и биологические [9].

#### 1.3.1. Механические методы

В первые часы после разлива нефти наиболее эффективным является механический метод, когда нефть еще не растеклась по поверхности и толщина нефтяного слоя достаточно большая. При механическом сборе нефти применяют различные боновые заграждения, нефтесборщики, нефтеоткачивающие насосы и др.

Мобильные плавучие устройства, такие как боновые заграждения создают механический барьер и помогают остановить движение разлива нефти по поверхности воды. Они изготавливаются из специальной ткани, обладающей высокой прочностью и стойкостью к воздействию нефтяных углеводородов.

Известно существование высокотемпературных боновых заграждений, которые способны сжечь разлив нефти на самом объекте. Стоит отметить, что локализация бонами в некоторых случаях затруднена или вообще невозможна. Например, из-за значительного течения при разливах в акваториях рек [10,11,12].

При ликвидации разливов НП в водной среде используются различные модификации нефтесборщиков. Недостатком их использования является невозможность удаления тонкой пленки нефти с поверхности воды, в результате в воде остается около 30% нефти. При сборе нефти с помощью всасывающих устройств нефтесборщики поглощают значительное количество воды, которая содержит НП в различном состоянии: от плавающих до эмульгированных. Чтобы вернуть захваченную воду обратно в водоем необходимо проводить сложные операции по дополнительной очистке, это, безусловно, несёт нежелательные затраты [9,13].

Удаление плавающей или эмульгированной нефти из воды и с поверхности осуществляется скиммерами стационарной природы. Другой метод – использование так называемых гидрофобных сеток, также может быть использован для удаления разлива нефти. Работа сетки заключается в том, чтобы пропускать нефть, отклоняя поток воды. Разлив нефти может быть разбит на мелкие капли с помощью методов химического распыления, а для небольших разливов нефти могут быть использованы сорбирующие материалы [14].

### 1.3.2. Термический метод

Термический метод основан на сжигании нефти непосредственно на воде. Он применяется при толщине слоя нефти не менее 3 мм, иначе горение нефти происходить не будет. Сжигание необходимо проводить сразу после загрязнения до образования эмульсии с водой. Как правило сжигание используют в сочетании с другими методами очистки, например, как способ доочистки водоемов после проведения механических операций.

Стоит заметить, что данный метод является экологически небезопасным, т.к. при сжигании выделяются огромные количества сажи и других более

токсичных соединений, что приводит к сильному загрязнению атмосферы. Другой недостаток термического метода – неполная очистка поверхности от тяжёлых НП, в ряде случаев тонкую плёнку нефти нельзя поджечь [7,9,13].

### 1.3.3. Биологические методы

Одним из способов устранения разливов нефти является использование биоматериалов. Он влечет за собой использование микроорганизмов, которые расщепляют нефтяные разливы и другие отходы на менее токсичные вещества. Биологический метод позволяет не только проводить эффективную очистку от нефтяных загрязнений, но и стимулировать восстановление естественных процессов самоочищения экосистемы. Для этих целей применяют водные организмы-фильтраторы (малощетинковые черви, мидии), водные растения (эйхорния, водный мох, элодея, ряска и др.) и углеводородокисляющие микроорганизмы. Углеводороды, попадающие в водные системы, являются источниками энергии для этих организмов, что способствует увеличению их численности при наличии благоприятных условий для роста и развития.

Микробиологические способы очистки водной среды от нефтяного загрязнения включают также использование биопрепаратов как на основе монокультур микроорганизмов, так и на основе микробных сообществ – ассоциаций, а также генетически модифицированных штаммов микроорганизмов. В составе биопрепаратов могут присутствовать добавки-стимуляторы (кормовые дрожжи, глюкоза, ферменты, удобрения), способные ускорять процессы естественного разложения за счёт быстрого расщепления молекул загрязнителя, облегчая тем самым их усвоение микроорганизмами [15].

Перспективным направлением очистки водных объектов от нефти и НП является использование биосорбентов, т.е. носителей с нанесенными на его поверхности микроорганизмами. В качестве носителей используются различные материалы: природные неорганические материалы (глины, диатомовые земли, природные силикаты: перлит, вермикулит, цеолит); природные органические (полимерные) материалы (хитин и хитозан, продукт термообработки

растительных отходов, вторичное целлюлозосодержащее сырье); комбинированные материалы (целлюлоза и цеолиты, пенополиуретан и зерновые отходы: шелуха гречихи, риса, подсолнечника, кукурузы). Зерновые отходы являются перспективными материалами, которые могут быть использованы для прикрепления микроорганизмов. Их действие оказывается особенно эффективно при сборе тяжелых нефтяных фракций и позволяет с высокой степенью извлекать НП из поверхностных вод [9,11,16]. Обработка нефтяного пятна биосорбентом останавливает его дальнейшее распространение и позволяет собрать более 90% загрязнителя. Важнейшим преимуществом иммобилизованных клеток является сохранение их жизнеспособности и метаболической активности в течение длительного времени. Биосорбент может применяться как самостоятельно, так и в сочетании с механическими и физико-химическими методами. Применение биосорбента целесообразно в береговой зоне со скальной природой, где загрязнения механически не очищаются. При этом он позволяет доочистить акваторию после механического сбора нефти на 90% за счёт удаления тонких плёнок нефти. При этом микроорганизмы способны утилизировать эмульгированные и растворенные НП [17].

К преимуществам биологического метода очистки водной среды от загрязнений нефтью можно отнести: эффективность, экологическую безопасность в отношении окружающей среды, отсутствие вторичных загрязнений, возможность использования в труднодоступных местах и экономичность.

Недостатком данного метода можно назвать низкую эффективность применения углеводородокисляющих биопрепаратов при ликвидации крупных нефтяных разливов, при которых толщина нефтяной пленки на водной поверхности составляет более 1 мм. К тому же, при очистке больших объемов нефтезагрязненных вод необходимо внесение значительного количества питательных веществ, стимулирующих активность микрофлоры, это способствует росту растительности и может повредить животным, обитающим в

водной среде. Ограничением также является длительность процесса биодеструкции [9,11,18].

#### 1.3.4. Физико-химические методы

К физико-химическим методам ликвидации разливов нефти относится использование реагентов-диспергентов и сорбентов.

##### *Применение диспергентов*

В качестве эффективного средства для удаления нефтяного пленочного загрязнения с водной поверхности находят применение так называемые диспергенты. Диспергирующие средства разрушают сплошную нефтяную пленку, в результате чего образуются капли нефти диаметром менее 50 мкм. При этом происходит восстановление водо-, газо- и энергообмена с атмосферой, обеспечивается естественное биохимическое окисление взвешенных в толще воды капель нефти. В качестве диспергентов применяют различные поверхностно-активные вещества (ПАВ). Диспергирование рекомендовано применять при температуре воды более 10°C, когда в воде активизируется жизнедеятельность микроорганизмов, нефтеокисляющих бактерий и высших водных растений. Диспергирование можно использовать как после механического сбора нефти, так и как основной метод ликвидации.

Использование данного метода позволяет быстро и эффективно снизить ущерб от загрязнения для птиц, обитающих на поверхности, и для растительности на побережье. Однако ограничением применения диспергентов является то, что большинство препаратов не способно разрушать очень вязкие НП и стойкие эмульсии. Также следует понимать, что большинство веществ являются высокотоксичными соединениями, и их отрицательное воздействие на морские организмы иногда бывает более существенным, чем самой нефти.

Перспективным направлением развития этого метода является использование биосурфактантов – поверхностно-активных веществ микробного происхождения (биоПАВ). Они менее токсичны, обладают высокой биоразлагаемостью, активны в небольших концентрациях, синтезируются

микроорганизмами из возобновляемого сырья (например, из отходов пищевой промышленности), а также не теряют активность при экстремальных значениях температуры, солёности и pH [9,10].

### *Применение сорбентов*

В мировой практике для удаления нефти и НП из воды часто применяется сорбционный метод с использованием материалов, способных поглощать и удерживать на своей поверхности нефть. Данный метод заключается в нанесении сорбентов на поверхность нефтезагрязненной водной среды и последующем сборе насыщенного сорбента. Его преимуществом является высокая эффективность при пленках толщиной менее 1 мм. Ограничения метода связаны с малым радиусом действия и постепенным изменением сорбционных свойств материалов, громоздкостью сорбентов при хранении и транспортировке, а также с необходимостью сбора и утилизации насыщенного сорбента.

К сорбентам нефтяного загрязнения предъявляются определенные требования. Прежде всего они должны обладать высокой нефтеемкостью, это важный показатель эффективности использования сорбентов. Сорбенты наряду с нефтью не должны поглощать воду, т.е. должны быть гидрофобными. При этом высокое водопоглощение материалов можно устранить обработкой гидрофобными веществами. После сорбции необходимо, чтобы сорбент удерживал нефть на протяжении долгого времени до извлечения его из воды, при этом оставался наплаву. Материалы с низкой плавучестью могут быть использованы в бонах, матах, салфетках и др. Важным требованием является легкость утилизации или способность к биоразлагаемости, а также возможность многократной регенерации. Безусловно, сорбент должен быть химически и термически устойчивым, нетоксичным и доступным. Эффективность нефтепоглощения зависит от химического средства материала сорбента и поглощаемой жидкости и от структуры материала [19,20]. Сорбенты можно применять в сочетании с механическими методами сбора нефти причем механические методы могут применяться как до, так и после применения сорбентов.

В настоящее время существует множество нефтяных сорбентов. Их можно классифицировать по исходному сырью, по дисперсности, по пористой структуре, по характеру смачивания водой, по плавучести, по способу утилизации и т.д. Итак, по дисперсности различают дисперсные и формованные сорбенты. В свою очередь дисперсные делятся на мелкодисперсные (порошки) и крупнодисперсные (крошка, гранулы, хлопья). К формованным относятся волокнистые сорбенты (тканые и нетканые рулонные материалы, салфетки, маты), прессованные (плиты) и комбинированные (сорбирующие боны, подушки, маты с оболочкой из проницаемого материала) [21]. В зависимости от применяемого сырья в качестве сорбентов, они подразделяются на неорганические, органические природные, органические минеральные, а также синтетические.

Неорганические сорбенты. К неорганическим сорбентам относятся глины, диатомитовые породы: рыхлый диатомит – кизельгур, песок, пемза, различные виды цеолитов и др. Чаще всего в качестве неорганических сорбентов используются глины и диатомиты из-за их низкой стоимости и возможности крупнотоннажного производства. Популярностью пользуется и песок, но его обычно используют для сорбции разливов небольшой площади. Недостатком неорганических сорбентов является низкая нефтеемкость (70–150% по нефти). Более того, они не способны удерживать легкие фракции, такие как керосин, бензин и дизельное топливо. С стороны экологии применение неорганических сорбентов неэффективно, т.к. они тонут вместе с нефтью на дно водных объектов и накапливаются, создаётся угроза вторичного загрязнения. Еще одно ограничение использования неорганических сорбентов связано с их утилизацией, которую нужно осуществлять промывкой растворителями или водой с поверхностно-активными веществами, а также выжиганием [22,23].

Практическое применение в качестве сорбентов нефти нашли сорбенты на основе графита. Пенографит является хорошо изученным материалом, применяемым в промышленности и технике. Благодаря низкой плотности, высокоразвитой удельной поверхности, микропористой структуре, пенографит

имеет хорошую поглощающую способность по отношению к НП (50-60 кг/кг) и другим гидрофобным органическим соединениям. Из преимуществ также можно выделить его высокую способность к регенерации.

На рынке выпускается сорбент, известный под названием СТРГ (сорбент терморасщепленный графитовый), который представляет собой порошкообразный графит с макропористой структурой. Сорбент СТРГ может применяться для сбора сырой нефти, растительных и смазочных масел, легких и тяжелых НП, в том числе мазутов М-40 и М-100 (за исключением сгустившихся мазутов) на воде, твердых поверхностях и грунтах. СТРГ способен сорбировать до 50–60 г нефти на 1 г сорбента, термостойкий, обладает высокой гидрофобностью, абсолютной плавучестью – может держаться на поверхности воды до 100 дней и низкой теплопроводностью. Поглощая загрязняющие вещества не тонет и не загрязняет прилегающие поверхности. Утилизировать сорбент с НП можно термическим способом. На основе сорбента СТРГ изготавливаются сорбирующие материалы – мат-боны, подушечки, рукава [24,25,26].

Особый интерес представляет описанный в литературных источниках новый сорбент на основе графита. Исследования показывают, что так называемый расслоенный графит (РГ), полученный путем быстрого нагревания чешуек природного графита с серной кислотой, обладает высокой сорбционной способностью и скоростью сорбции, химической стабильностью и безвредностью. Такой сорбент способен адсорбировать более 80 г / г тяжелой нефти. Однако РГ не подходит для контроля, рециркуляции и применения в больших масштабах на поверхности океана, где плавает разлившаяся нефть, поскольку у него есть такие недостатки, как легкая масса, хрупкость и, как следствие, сложность обращения. Для того, чтобы упростить управление и восстановление насыщенного РГ, разработан магнитно-расслоенный графит (МРГ) путем придания расслоенному графиту магнитных свойств. Таким образом, когда вокруг области разлитой нефти создается магнитное поле, МРГ, адсорбированный избыточным количеством нефти, можно легко собрать и

переработать. МРГ получен золь-гель методом лимонной кислоты, а для придания магнитных свойств на поверхность РГ наносили феррит кобальта. В результате такой обработки была расширена и развита структура пор. Сорбционная емкость увеличилась с 41,46 и 40,46 г / г до 48,93 и 42,75 г / г, увеличившись на 18,01% и 5,65% для моторного масла и сырой нефти [27,28].

В настоящее время перспективным для борьбы с загрязнениями НП является разработка сорбентов на основе природных алюмосиликатов. У них низкая стоимость, они доступны, безопасны и имеется возможность организации безотходного производства [29].

Природные органические и минеральные сорбенты. Природные органические и минеральные сорбенты считаются наиболее перспективными при ликвидации нефтяных загрязнений. Сорбционными свойствами обладают многие природные материалы, такие как, цеолиты, сапропели, органические волокнистые сорбенты, включая торфы, торфяной мох, хлопок и т.д. Стоимость природных сорбентов в десятки раз ниже, чем искусственных, поэтому часто их не регенерируют. Основной проблемой, связанной с использованием природных материалов в качестве сорбентов, является недостаточно выраженные сорбционные свойства этих материалов. Решение данной проблемы лежит в модификации материала, вследствие чего, улучшаются его сорбционные свойства и эффективность использования [29].

Известно, что для ликвидации нефтяного загрязнения широко используются сорбенты на основе торфа и торфяного мха. Так, в Канаде производится и успешно применяется по всему миру сорбент под названием Peat Sorb. Он является экологически безопасным абсорбентом нефти и нефтяных продуктов, т.к. изготовлен на основе натурального торфяного мха с содержанием влаги 7–10 %. Всего 10 кг продукта способны поглотить около 100 литров масла. Peat Sorb универсален, его используют на суше или воде на предприятиях горнодобывающей промышленности, на разработках нефтяных месторождений и газа и нефтеперегонных заводах, на океанических и речных портах, на транспортных предприятиях и в других отраслях. Доказано, что Peat Sorb в 10

раз эффективнее работает, чем глина [25]. Также на основе торфа выпускаются другие сорбенты, известные под названием Turbo-Jet (Франция) и сорбенты российского производства: Сорбойл, Лесорб, Сибсорбент.

Наиболее перспективным направлением является производство сорбентов на основе растительных остатков и отходов производства. В качестве примера можно привести древесные опилки, солому, камышовую сечку, кору осины, шелуху гречихи и подсолнечника, отходы производства оливкового масла и др. [29] Сорбенты, полученные из растительного сырья, по нефтеемкости не уступают торфяным сорбентам и демонстрируют высокую степень отжима нефти.

Около 25 лет назад для очистки водной поверхности от нефти был предложен сорбент на основе соломы, обработанной полимерами – полиэтиленом, полипропиленом, полистиролом и т.д. Обработку проводили либо погружением соломы в раствор полимера, либо распылением его над материалом. Сорбент выпускали в виде тюфяков. Однако такой сорбент обладал невысокой сорбционной емкостью, не подлежал регенерации и, к тому же, был сложным в изготовлении [30].

Древесные опилки являются многотоннажным отходом лесоперерабатывающей промышленности, что делает их дешевым вторичным материалом. Как следствие, утилизация опилок в качестве нефтяного сорбента достаточно перспективна.

В работе [31] авторами проводилась оценка нефтеемкости древесных отходов, таких как кора и окорка осины, кора березы (береста), кора сосны, и предложен способ увеличения нефтеемкости данных материалов методом взрывного автогидролиза. В результате работы сделаны выводы о том, что такая обработка приводит к увеличению поглотительной способности почти в 10 раз по сравнению с показателями исходных (необработанных) материалов. По значениям нефтеемкости и степени отжима нефти полученные сорбенты не уступают (а некоторые даже превосходят), промышленному сорбенту на основе торфа Peat Sorb.

Показатели сорбентов неотработанных (в числителе) и полученных автогидролизом (в знаменателе) коры различных пород деревьев

Сорбент	Фракция, мм	Показатели		
		НЕ, г/г	ВП, г/г	Степень отжима, %
Из осины:				
- кора	0,5-1,0	0,48 / 4,90	0,81 / 6,12	25 / 47
- окорка	0,5-1,0	0,47 / 6,67	0,81 / 6,50	30 / 45
Из бересты	1,0-5,0	1,31 / 5,80	0,95 / 5,03	0 / 67
Из коры сосны	1,0-5,0	0,36 / 3,75	0,80 / 4,32	0 / 10
Peat Sorb	–	4,0 – 6,19	0,26 – 1,64	60

\* где показатели НЕ – нефтеемкость; а ВП – водопоглощение [31].

Опилки наряду с хорошей поглотительной способностью нефти и НП обладают значительной гидрофильностью. Торф из-за сильной полярности также способен поглощать воду. Поэтому для повышения эффективности сорбции необходимо проводить дополнительную модификацию поверхности материалов. Наиболее популярным методом модификации является обработка химическими реагентами. Одним из способов гидрофобизации поверхности является обработка опилок водоотталкивающими составами, например, жирными кислотами. Так, в работе [32] просушенные опилки обрабатывали олеиновой, стеариновой или декановой кислотой или растительными маслами (касторовым или горчичным) в гексане. Исследование сорбционной способности модифицированных опилок показало, что наибольшую нефтеемкость проявляют опилки, обработанные олеиновой кислотой, что объясняется лучшей их растворимостью в гексане, и, следовательно, большим количеством привитых на поверхности материала жирных кислот. В работе [33] изучалась возможность увеличения нефтеемкости и уменьшения водопоглощения опилок ясеня в результате обработки кислотами. Установлено, что наилучшие значения были получены для образцов, обработанных 3%-ым раствором азотной кислоты в течение 30 мин. Увеличение нефтеемкости составило 43% [34,35].

Новейшей разработкой в области сорбционной очистки от нефтяных загрязнений является сорбент на основе отходов производства оливкового масла. Выжимки оливок подвергались тепловой обработке при температуре 250°C в течение 60 мин. Сорбционная емкость сорбента составляет 3–6 г/г. Производство таких сорбентов позволяет решать проблему утилизации отходов производства оливкового масла. По себестоимости и затратам при ликвидации нефтяных загрязнений сорбент не уступает, а в некоторых случаях превосходит имеющиеся аналоги. Себестоимость оценивается в \$ 0,75 за кг [36].

Интереснейшей разработкой является сорбент, в основе которого находится кожура помело. Кожура помело – это один из широко известных сельскохозяйственных отходов. На основе этого отхода были получены два вида новых безопасных нефтяных сорбентов с использованием уксусного ангидрида и стирола. Структуры необработанной (сырой) кожуры помело; кожуры помело, обработанной уксусным ангидридом и стиролом, были охарактеризованы с помощью ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье и сканирующей электронной микроскопии, краевого угла измерения. Полученные сорбенты показали лучшую сорбционную способность нефти, чем у необработанной кожуры помело для дизельного топлива и смазочного масла. Причем сорбент, полученный в результате обработки стиролом проявляет большую нефтесорбционную способность по сравнению с сорбентом, обработанным уксусным ангидридом, нефтеемкость для дизельного топлива и смазочного масла достигает 18,91 и 26,36 г/г, соответственно. Отмечается, что модифицированная кожура помело, в особенности, полученная обработкой стиролом, обладает преимуществами низкой стоимости, высокой скорости сорбции и биоразлагаемости, поэтому могла бы стать потенциальной и многообещающей заменой для очистки разлитой нефти в водной среде [37].

Сорбентом, обладающим достаточно высокой нефтеемкостью, сопоставимой с нефтеемкостью модифицированного торфа, является шерсть. 1 кг шерсти может поглотить до 8–10 кг нефти, причем упругость шерсти позволяет отжать большую часть легких нефтяных фракций. Недостатком такого

сорбента является недолговечность эксплуатации, шерсть приходит в негодность после нескольких отжимов, вследствие насыщения её битумом [29].

Ещё одним перспективным сорбентом является сорбент, на основе валяльно-войлочного производства – «кноп». Это шерстяная пыль, которая образуется при шероховке валяльно-войлочных изделий. Нефтеемкость такого сорбента достигает 12,46 г/г. Данный сорбент является новейшей разработкой, позволяющей эффективно бороться с нефтяными загрязнениями. Применение данного материала является экономически целесообразным [38].

В качестве нефтяных сорбентов представляют интерес сорбенты, полученные из сапропеля. Сапропелевые сорбенты представляют собой порошкообразный материал, изготавливаемый из природных органических и органоминеральных материалов с использованием безреагентных технологий. Достоинством таких сорбентов являются: экологическая безопасность; высокая гидрофобность, обеспечивающая плавучесть сорбента до и после поглощения им нефти в течение длительного времени – не менее 72 часов; сохранение работоспособности при низких отрицательных температурах (до  $-20 \div -30$  °С). Использование нефтяных сапропелевых сорбентов аналогично применению других порошкообразных сорбентов. Утилизировать отработанные сорбенты можно путем сжигания с целью получения тепловой энергии, предварительной экстракции НП с последующим сжиганием или внесения сорбента в почву. В целом все способы утилизации отработанных сапропелевых сорбентов являются экологически безопасными и не требуют существенных затрат [22].

Широко применяются искусственные сорбенты на основе природных перлитов, вермикулита, алеврита, кремнезема, силикатов, цеолитов и т.д. Так, для сбора нефти с поверхности воды представляет интерес сорбент на основе вспученного перлита. Сорбционная емкость такого сорбента составляет более 800% собственной массы и максимальна при размере фракции 0,2–0,4 мм. Модифицирование вспученного перлита кремнийорганическими соединениями приводит к увеличению гидрофобности и повышению эффективности сбора

плавающей нефти ввиду увеличения нефтеемкости в 3–4 раза. Помимо очистки открытых водоемов, возможно его использование для обработки нефтесодержащих сточных вод. Преимуществами использования данного сорбента являются его повышенная сорбционная емкость – около 8 г/г, дешевизна и легкость нанесения на водную поверхность с последующим сбором [30].

Синтетические сорбенты. Особое место по эффективности нефтепоглощения занимают синтетические сорбенты, которые обладают высокой сорбционной емкостью, достигающей 50–70 кг/кг, и гидрофобностью, а также отличаются многократным использованием после отжима нефти [31].

Чаще всего синтетические сорбенты производят из полипропиленовых волокон, формируемых в нетканые рулонные материалы разной толщины. Кроме того, используют сорбенты в виде гранул и плит из вспененного полиэтилена, полиуретана, фенолформальдегидных смол и других полимеров. Волокна по сравнению с гранулированными сорбентами обладают более развитой поверхностью, что обеспечивает доступ реагентов к их активным центрам.

Некоторые синтетические материалы, например, пенополиуретан, поглощает нефть и НП в количестве, в 20 раз превышающем собственную массу. Такой пенопласт может поглотить с поверхности воды слой нефти толщиной до 10 мм и снизить содержание нефти в воде с 4000–6000 до 10–14 мг/л. Однако эти сорбенты не обладают высокой удерживающей способностью для НП, т.е. у них происходит ее десорбция. Кроме того, вместе с нефтью забирается много воды, которую необходимо очищать от остаточной нефти, что ведет к удорожанию очистки единицы площади.

Извлечение нефти из сорбентов может быть произведено в результате отжима на фильтр-прессах и центрифугах или термическим методом. Применение синтетических сорбентов в ряде случаев осложняется проблемой их дальнейшей утилизации. Утилизация синтетических сорбентов может осуществляться только двумя путями – сжиганием или захоронением. При

сжигании в атмосферу выбрасывается большое количество вредных веществ, а последствия при захоронении непредсказуемы [22,34].

В настоящее время для сбора нефти и НП находят широкое применение пористые синтетические сорбенты. Они производятся в промышленных масштабах и часто являются отходами производств. Представителями таких сорбентов являются поролон, карбамидные пенопласты, материалы на основе полиуретановой пены и др. Они характеризуются высокой скоростью сорбции, плавучестью после сбора нефти и нефтеемкостью их около 50 г/г. Отличительной особенностью синтетических сорбентов является получение материалов с заданными свойствами в результате добавления различных компонентов [20].

Также широкое применение находят волокнистые синтетические сорбенты. Известны волокнистые сорбенты, полученные из отходов термопластичных материалов: полиэтиленово-полипропиленовых одноразовых медицинских шприцев и пластмассовых бутылок на основе полиэтилентерефталата. Предложен сорбент из нетканого волокнистого материала, пропитанного смесью фракций алкилкарбоновых кислот  $C_9$  до  $C_{27}$  и алифатическими эфирами алкилкарбоновых кислот, армированный элементами из полиэтиленовых нитей в эпоксидной смоле или из термоволокон в термопластичных полимерах, и снабженный противоусадочными элементами из стекловолокна. Емкость сорбента достигает 42–46 кг/кг, число циклов работы равно 23–36, при этом снижение емкости в каждом цикле составляет 2–5% [30]. Разработан сорбирующий материал для сбора нефти и НП с твердых, жидких и газообразных сред, представляющий собой нетканое полимерное полотно из скрепленных между собой гидрофобных и/или гидрофобизированных волокон. К недостаткам этого материала относятся сложность изготовления невысокая емкость [39].

В мире производится и успешно используется множество синтетических сорбентов. Так, выпускается сорбент, известный под названием Powersorb на основе пенопропилена. Сорбент помещается в пористые чехлы, имеющие форму

валика, мата или подушки. Количество впитываемого вещества в 18 раз превышает массу сорбента. Также для собирания НП и других жидких опасных веществ на местах их разлива используется гранулированный легковесный сорбент Oil-Eater. Его сорбционная емкость выше, чем у распространенных природных сорбентов. Швейцарской компанией выпускается сорбент под названием Black Green на основе вспененного фенолформальдегидного полимера. Этот сорбент имеет нефтеемкость равную 62 кг/кг и способен поглощать углеводороды до 75 раз больше собственного веса без изменения объема. Недостатком является его высокая стоимость. В Белорусии был разработан сорбирующий волокнисто-пористый материал, состоящий из гранулированного полипропилена низкого давления. Он представляет собой нетканый холст толщиной 10–15 мм и имеет сорбционную емкость до 30 весовых частей к собственному весу. Материал эффективен для удаления нефтяной пленки с поверхности воды, при этом он расстилается на поверхность с разлитой нефтью и после ее впитывания отжимается [34].

Все более широкое применение в качестве сорбентов нефти находят материалы каучуков, а именно продукт утилизации изношенных шин – резиновая крошка. При этом используют каучуки с полярными группами: нитрилакриловой и метакриловой кислот, а также каучуки без полярных групп. Представителем каучуков с полярными группами является бутадиен-нитрильный каучук, без полярных групп – бутадиен-стирольный каучук. При использовании таких видов сорбентов нефть скапливается в крупные агломераты, которые остаются на водной поверхности в течение нескольких дней и легко собираются механически. Резиновый порошок после сбора нефти может использоваться как наполнитель для дорожного покрытия [40].

Далее с целью обобщения материала в таблице 1.2 представлены сведения о наиболее распространенных промышленных сорбентах для сбора нефти.

## Сведения о промышленных сорбентах для сбора нефти

Марка	Материал	Температура применения, °С	НЕ, кг/кг	ВП, кг/кг	Степень отжима, %	Расход сорбента для сбора 1 т нефти, кг/т
Пауэр-сорб	Полипропилен (волокно)	0...+40	13-25	3 – 6	70-80	40
IRVELEN	Полипропилен (волокно)	-30...+40	12 -25	5 – 8	70	43
Мегасорб (Россия)	Полипропилен (волокно)	+4...+50	35-40	2 – 4	70-75	0,085
КПФ-сорбент	Карбамидный пенопласт	0...+ 40	40-60	5-10	60-80	25-30
Униполимер	Карбамид-формальдегидная смола	-10... +40	30-50	4,6-10,0	70-80	33
Версойл	Вермикулит	-5-10...+40	8-12	2-17	-	100-120
Peat-Sorb	Торф	-10...+50	6-7	1,6	0	110
Turbo-Jet	Торф	-10 ...+50	3,6	2,0	0	105-120
Сорбойл А	Торф	-35...+80	2-6,5	0,5	25	556
Лесорб	Торф	-5...+80	9-11	3,6	66	115
Сибсорбент	Торф, мох, сапрпель	-20...+40	2-8	2	10-25	213
Пенографит	Графит	0...+40	50-60	1 – 4	-	23
СТРГ	Графит	-10...+40	40-60	0,2	-	25-30

\* где показатели НЕ – нефтеемкость; а ВП – водопоглощение [41].

Свойства большинства материалов, используемых для производства нефтяных сорбентов приведены в таблице 1.3 [42].

Свойства некоторых материалов нефтяных сорбентов

Сорбент	Нефтеемкость, г/г	Водопоглощение, г/г	Степень отжима нефти, %
Солома пшеничная (сечка)	4,1	4,3	36
Камышовая сечка:			
- листья;	6,1	4,6	31
- стебли	2,7	3,9	17
Шелуха гречихи	3,0-3,5	2,2	44
Лигнин гидролизный	1,5-3,0	4,1	25
Древесные опилки	1,7-8,5	4,3	10-20
Отходы ватного производства	8,3	0,26	60
Торф	8,0-17,7	24,3	74
Мох сухой	3,5-5,8	3,1-3,5	-
Шерсть	8,0-10,0	4,5	87
Пенополистирол:			
- гранулы;	9,3	4,5	0
- волокно	7,0-12,0	6,0-11,5	80-90
Полипропилен:			
- гранулы;	1,6	0,8	0
- волокно	12-40	1-6	40-80
Синтепон	46,3	42-52	94
Лавсан (волокно)	4,7-14,1	4,3-13,9	60-82

Биосорбенты. Большое внимание привлекают биологические методы очистки водных объектов от нефти и НП. Перспективным направлением очистки является использование биосорбентов (биопрепаратов). Биопрепараты представляют собой массу жизнеспособных клеток микроорганизмов-нефтедеструкторов и различаются используемыми для их получения штаммами. Наиболее известные, широко используемые на сегодняшний день препараты: «Путидойл», «Деворойл», «Деградойл», «Эконадин», «Экойл», «Валенсис» и др.

Первым в ряду биопрепаратов появился препарат «Путидойл», разработка ЗапСибНИГНИ, г.Тюмень. Его действующим началом являлись бактерии *Pseudomonas putida*. По данным разработчиков препарат обладает высокой окислительной активностью в отношении углеводородов нефти прямой, разветвленной и циклической структур. Путидойл работает в диапазоне температур +10 – +35°C, при концентрации нефти в почве не более 10% при глубине не более 15 см; в воде не выше 20 г/л, и толщине пленки до 10 мм. На 1

га водной поверхности понадобится 2–5 кг биопрепарата, а на 1 га почвы – 3–15 кг.

Биопрепарат «Деворойл», разработанный ИНМИ РАН, г. Москва, получен на основании ассоциации бактерий и дрожжей, включающей липофильные и гидрофильные штаммы: *Rhodococcus spp.* – 3 штамма, *Alcaligenes sp.*, *Jarrowia lipolytica* и др., растущих на углеводородах различных классов и их производных, устойчивых к повышенной солености (до 150 г/л NaCl), к резким колебаниям температуры от +5 до +40°C, с активностью в диапазоне pH 4,5–9,5 при интенсивности загрязнения почвы нефтью более 5%. Бактерии, входящие в состав препарата способны окислять алканы с длиной цепи C<sub>9</sub>–C<sub>30</sub> и ароматические углеводороды, такие как: фенол, крезол, пирокатехин. Деворойл может быть использован для очистки от различных типов сырой нефти (высоко- и низкопарафинистой, вязкой, с высоким содержанием серы и др.), мазута, дизельного топлива, бензина и керосина [17].

Близким техническим решением являются препараты-биосорбенты, которые состоят сорбента и нанесенных на него клеток микроорганизмов, обладающих способностью к деструкции нефти. Сочетание использования сорбентов и биопрепаратов считается одним из наиболее эффективных методов решения проблемы ликвидации последствий разливов нефти и НП. Так, авторами [43] разработан и испытан экологически чистый саморазлагающийся биосорбент на основе торфа с нанесенными на его поверхность клетками бактерий различных штаммов рода *Rhodococcus*, для ликвидации разливов нефти в воде и почве. Биосорбент осуществляет деструкцию сорбированных НП до нетоксичных по биотестам соединений, при этом сбор «отработанного» сорбента не требуется. Особенностью данного биосорбента является способность сохранять сорбционные свойства при отрицательных температурах и восстанавливать деструктивную способность после зимнего периода.

#### 1.4. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Для определения НП в воде, почве, воздухе, растительном материале, гидробионтах привлекают разнообразные методы предварительного выделения, разделения, концентрирования и конечного определения НП. Нефтепродукты представляют собой сумму неполярных и малополярных углеводородов (алифатических, алициклических, ароматических), растворимых в гексане и не сорбирующихся на  $Al_2O_3$ . Определение НП включает стадии их концентрирования и отделения мешающих веществ других классов. В литературе описан ряд методов концентрирования НП: жидкофазная, твердофазная, сверхкритическая флюидная и газовая экстракция, различные хроматографические методы (адсорбционная, распределительная, осадочная и газовая хроматография). Мешающее влияние при определении НП оказывают полярные органические вещества, для их отделения используют специальные сорбенты, через слой которых пропускают раствор выделенных из анализируемой пробы органических веществ в неполярном растворителе. Такими сорбентами могут быть  $Al_2O_3$  II степени активности, силикагель и так называемый флоросил – основной силикат магния. В качестве неполярных растворителей применяют различные вещества: н-гексан, пентан, петролейный эфир, четыреххлористый углерод, фреон (1,1,2-трихлор-1,2,2-трифторэтан) в зависимости от выбранного метода анализа и от характера загрязнения анализируемой воды. Отделение мешающих веществ обычно проводят методом колоночной хроматографии. В методе тонкослойной хроматографии стадии концентрирования НП и отделение мешающих определению веществ сочетаются [44,45].

Для определения НП используют физико-химические методы, позволяющие судить о суммарном содержании углеводородов нефтяного происхождения в водной среде. К ним относятся гравиметрический, флуориметрический метод, ИК-спектрофотометрия и хроматография. Отличительной чертой всех этих методик является предварительное отделение

неполярных и малополярных углеводородов от полярных органических соединений и загрязняющих воду примесей не нефтяного происхождения [46].

#### 1.4.1. Гравиметрический метод

Гравиметрический метод контроля содержания НП основан на их извлечении из анализируемых вод органическим растворителем, отделении от полярных соединений других классов колоночной хроматографией на оксиде алюминия, удалении экстрагента путем выпаривания и взвешивании остатка (суммы неполярных и малополярных веществ, т.е. НП).

При определении НП методом колоночной хроматографии с гравиметрическим окончанием объем пробы (при концентрации 0,3–3,0 мг/дм<sup>3</sup>) должен составлять не менее 3–3,5 дм<sup>3</sup>. Диапазон измерения содержания НП по данной методике составляет от 0,30 до 50,0 мг/дм<sup>3</sup>. Допускается использование данной методики при аварийных ситуациях для определения массовых концентраций свыше 50 мг/дм<sup>3</sup>.

**При концентрации НП 0,3–3,0 мг/дм<sup>3</sup>.** При выполнении измерений массовой концентрации НП в пробах природных и сточных вод отобранную воду объемом 100–3000 см<sup>3</sup> (в зависимости от предполагаемого содержания) подкисляют соляной кислотой плотностью 1,19 г/см<sup>3</sup> до pH < 5. Затем пробу экстрагируют порцией растворителя по 20 см<sup>3</sup> дважды, встряхивая каждый раз по 10 мин, экстракты объединяют. В проведении третьей экстракции обычно нет необходимости. Если для экстракции взята проба объемом 3 дм<sup>3</sup>, то в этом случае поступают так: пробу разделяют на три части и проводят экстракцию каждого литра пробы отдельно двумя порциями хлороформа и все экстракты соединяют. Таким образом, на экстракцию из 3 дм<sup>3</sup> анализируемой пробы будет израсходовано 120 см<sup>3</sup> хлороформа.

Колбу с экстрактом присоединяют к холодильнику, помещают её в кипящую водяную баню (или на горячую закрытую плитку) и отгоняют хлороформ до тех пор, пока в колбе не останется 10–20 см<sup>3</sup> раствора. Остатки хлороформа удаляют при комнатной температуре.

Предварительно взвешенный бюкс с крышкой помещают в вытяжном шкафу на расстоянии 25–35 см<sup>3</sup> от обычного комнатного вентилятора, снимают крышку, заполняют бюкс на три четверти полученным экстрактом, включают вентилятор. По мере испарения экстракт подливают в бюкс до тех пор, пока он не будет перенесен полностью. Колбу из-под экстракта обмывают небольшой порцией хлороформа и переносят в тот же бюкс. Когда в бюксе останется менее 0,5 см<sup>3</sup> хлороформного раствора, выключают вентилятор и продолжают испарение на воздухе, взвешивая бюкс каждые 2 мин. Перед взвешиванием его закрывают крышкой и вновь снимают крышку для дальнейшего испарения. Когда масса перестанет изменяться, испарение заканчивают. Разность между массой бюкса с остатком после удаления хлороформа и массой пустого бюкса показывает общее содержание экстрагируемых хлороформом веществ.

Остаток после отгонки хлороформа растворяют в 1–2 см<sup>3</sup> предварительно высушенного сульфатом натрия гексана (или петролейного эфира). Полученный раствор переносят в колонку с оксидом алюминия, под которую подставляют чистую сухую колбу. Бюкс несколько раз обмывают маленькими порциями гексана, переносят каждую порцию в колонку с оксидом алюминия. Колонку промывают еще несколькими порциями гексана (всего 40–45 см<sup>3</sup>), собирая их в ту же колбу. Не следует при этом допускать, чтобы уровень гексана в колонке опускался ниже верхней границы слоя оксида алюминия.

Из полученного раствора нефтепродуктов в гексане, свободном от полярных соединений, удаляют гексан, испаряя его из бюкса при комнатной температуре вентилятором так же, как удаляли ранее хлороформ. Разность между массой бюкса с остатком после удаления гексана и массой пустого бюкса показывает содержание НП во взятом для исследования объеме пробы.

***При концентрации НП выше 3,0 мг/дм<sup>3</sup>.*** Определение проводят таким же образом, как и для концентраций 0,3–3,0 мг/дм<sup>3</sup>, но только с меньшим объемом исследуемой воды. Берут для анализа 100–1000 см<sup>3</sup> воды, соответственно взятому объему воды уменьшают и количество применяемого для экстракции растворителя.

Содержание массовой концентрации НП X (мг/дм<sup>3</sup>) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(m_1 - m_2) \times 1000}{V}, \quad (1.1)$$

где  $m_1$  – масса бюкса с остатком после удаления гексана, мг,

$m_2$  – масса пустого бюкса, мг,

$V$  – объем пробы, взятой для анализа, см<sup>3</sup>.

За результат анализа принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений.

Основным достоинством гравиметрического метода является отсутствие необходимости использования стандартных образцов. Не требуется и предварительная градуировка средств измерений. Ввиду этого метод принят в качестве арбитражного.

Ограничением метода является использование больших объемов анализируемой воды и растворителей. Он используется, как правило, при анализе сильно загрязненных проб и не может использоваться при анализе проб, содержащих НП на уровне ПДК, поскольку нижняя граница диапазона измерений составляет 0,3 мг/дм<sup>3</sup> при объеме анализируемой пробы 3–5 дм<sup>3</sup> [45,47].

#### 1.4.2. Флуориметрический метод

Флуориметрический метод основан на экстракции НП гексаном из пробы воды и измерении интенсивности флуоресценции экстракта на анализаторе жидкости «Флюорат-02».

Преимуществами этого метода являются малые объемы анализируемой пробы (100 см<sup>3</sup>), отсутствие значимых мешающих влияний липидов, высокая чувствительность (диапазон измерений 0,005–50 мг/дм<sup>3</sup>) и экспрессность анализа. При возбуждении в ближней УФ-области спектра флуоресцируют только полиядерные ароматические углеводороды. Поскольку их доля мала и

зависит от природы НП, наблюдается очень сильная зависимость аналитического сигнала от типа НП. Эту зависимость позволяет уменьшить сдвиг возбуждающего излучения в коротковолновую область (270–290 нм) и регистрация флуоресценции в области 300–330 нм. В этой спектральной области аналитический сигнал формируют ароматические углеводороды классов моно-, би- и некоторые трициклические соединения. Селекция световых потоков осуществляется специально подобранными светофильтрами. При помощи микропроцессорной системы анализатора производится вычисление концентрации определяемых веществ с использованием предварительно построенной градуировочной зависимости в соответствии с методикой выполнения измерений [48,49].

Поскольку растворимость НП в воде незначительна, для извлечения и концентрирования, используют жидкость-жидкостную экстракцию. Растворитель (экстрагент) и вода не должны смешиваться. В флуориметрическом методе определения НП в качестве экстрагента используют неполярный растворитель гексан. Пробы воды экстрагируют при соотношении проба : экстрагент равном 10:1. Длина волны возбуждения 270 нм, регистрации – 310 нм. Градуировку прибора осуществляют путем измерения сигналов флуоресценции стандартного раствора НП концентрации 10 мг/дм<sup>3</sup> и чистого растворителя – гексана [49].

Содержание НП в воде определяют по методике ПНД Ф 14.1:2:4.128-98. Настоящий документ устанавливает методику выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах природных, питьевых, сточных вод флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02». Диапазон измерений массовой концентрации НП 0,005–50 мг/дм<sup>3</sup>.

Пробу воды переносят в делительную воронку вместимостью 250 см<sup>3</sup>, туда же помещают 10 см<sup>3</sup> гексана. Смесь экстрагируют, интенсивно встряхивая 1 мин, в случае опасности образования при экстракции устойчивой эмульсии аккуратно перемешивают в течение 3 мин. Отстаивают до появления прозрачного верхнего слоя, который отделяют, переносят в кювету и измеряют концентрацию НП в

экстракте на анализаторе жидкости «Флюорат-02». Водную фазу собирают в мерный цилиндр вместимостью 100 или 200 см<sup>3</sup> и точно фиксируют ее объем. Массовую концентрацию НП в пробе воды ( $C_{\text{НП}}$ , мг/дм<sup>3</sup>) вычисляют по формуле [50]:

$$C_{\text{НП}} = \frac{X_{\text{изм}} * V_{\text{Г}} * K_1}{V_{\text{пр}}}, \quad (1.2)$$

где  $C_{\text{НП}}$  – массовая концентрация НП в пробе воды, мг/дм<sup>3</sup>,

$X_{\text{изм}}$  – массовая концентрация НП в гексановом экстракте пробы, мг/дм<sup>3</sup>,

$V_{\text{Г}}$  – объем гексана, взятый для экстракции, см<sup>3</sup>,

$V_{\text{пр}}$  – объем пробы, см<sup>3</sup>,

$K_1$  – коэффициент разбавления экстракта (соотношение объемов мерной колбы и аликвотной порции экстракта). Если экстракт не разбавляют, то  $K_1 = 1$ .

Методика выполнения измерений обеспечивает получение результатов измерений в диапазоне 0,5–50,0 мг/дм<sup>3</sup> с погрешностью, не превышающей следующих значений: показатель правильности (границы относительной систематической погрешности) 12%; показатель точности (границы относительной погрешности) 25%, при вероятности  $P=0,95$  [50].

#### 1.4.3. Метод ИК-спектрофотометрии

Метод ИК-спектрофотометрии заключается в извлечении эмульгированных и растворенных алифатических, алициклических и ароматических углеводородов из воды четыреххлористым углеродом, хроматографическом отделении НП от сопутствующих полярных органических соединений других классов на колонке с оксидом алюминия, и количественном определении НП по интенсивности поглощения в инфракрасной области спектра (в области 2700–3200 см<sup>-1</sup>). Обобщенный сигнал углеводородов создается С–Н связями метильных (СН<sub>3</sub>-) и метиленовых (СН<sub>2</sub>-) групп алифатических, алициклических углеводородов и боковых цепей ароматических углеводородов, а также связями С–Н ароматического кольца [44].

Метод может быть реализован как в варианте регистрации спектра поглощения в указанной области с помощью традиционного или Фурье-спектрометра, так и в более простом варианте, при котором используется анализатор, измеряющий интегральное поглощение в области 2900–3000  $\text{см}^{-1}$ , в которой наблюдаются наиболее интенсивные полосы, соответствующие асимметричным валентным колебаниям групп  $\text{CH}_3$  и  $\text{CH}_2$ . Так, для выполнения анализа применяются ИК-спектрометры с разверткой спектра в области 2500–3300  $\text{см}^{-1}$  (3,3–4  $\mu\text{м}$ ), например, ИКС-29, ИКС-14, либо анализаторы (измерители НП) типа АН-1, концентромера КН-2.

Стандартным веществом в соответствующих методиках служит трехкомпонентная смесь, называемая смесью Симарда (37,5% изооктана, 37,5% додекана и 25% бензола) [44,48].

В Методическом указании [51] изложена ИК-фотометрическая методика измерения массового содержания НП проб питьевых, природных и очищенных сточных вод с использованием концентромера КН-2. Диапазон определяемых концентраций от 0,02 до 2,00  $\text{мг/дм}^3$ .

В России ИК-спектроскопический метод стандартизован для анализа питьевых вод [52], а также изложен в ряде нормативных документов на методики выполнения измерений [53,54].

ИК-спектроскопия применима для анализа природных вод и промышленных стоков при концентрации нефтяных углеводородов от 0,05 до 50  $\text{мг/дм}^3$ , не требует отгонки растворителя и нагрева экстракта, что исключает потерю углеводородов с низкой температурой кипения. Таким образом, преимущество метода ИК-спектроскопии – меньшие потери легких фракций, чем при определении НП другими способами. Основное достоинство метода – слабая зависимость аналитического сигнала от состава НП, составляющих основу загрязнения пробы. Трудности, возникающие при использовании этого метода, связаны с мешающими влияниями липидов и других полярных соединений при их высоком содержании, при котором оказывается исчерпанной емкость хроматографической колонки, применяемой для очистки экстракта.

Чувствительность ИК-спектрометрического определения углеводов уступает методу флуориметрии (нижняя граница диапазона измерения – 0,05 мг/дм<sup>3</sup>). Основным недостатком метода – его неэкологичность, обусловленная применяемыми высокотоксичными растворителями [44,48].

Методики определения НП в объектах окружающей среды, основанные на гравиметрии, УФ-спектрофотометрии, флуориметрии и ИК-спектрометрии, позволяют получить информацию о суммарном содержании неполярных и малополярных УВ нефтяного происхождения. Однако с помощью этих методов нельзя идентифицировать индивидуальные углеводороды НП. Такую задачу решают с помощью газовой хроматографии (ГХ) [44].

#### 1.4.4. Метод газовой хроматографии

Метод газовой хроматографии основан на экстракционном извлечении НПов из пробы воды органическим растворителем, очистке экстракта от полярных соединений сорбентом, анализе полученного элюата на газовом хроматографе и расчете содержания НП в воде по установленной градуировочной зависимости. НП экстрагируют из пробы четыреххлористым углеродом или гексаном, полученный экстракт очищают методом колоночной хроматографии на оксиде алюминия и очищенный экстракт анализируют. Аналитическим сигналом является суммарная площадь пиков на хроматограмме, начиная с пика н-декана (C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>) и кончая пиком н-тетраконтана (C<sub>40</sub>H<sub>82</sub>). Градуировка проводится с использованием смеси дизельного топлива и смазочного масла [48,55].

Международной организацией по стандартизации (ИСО) для определения содержания НП в водах стандартизован только метод газовой хроматографии. Этот метод позволяет проводить и идентификацию состава НП. Для достижения нижнего предела диапазона измерений ИСО 9377-2:2000 предлагает концентрировать экстракт пробы. Нижняя граница диапазона измерений согласно стандарту ISO 9377-2:2000 составляет 0,1 мг/дм<sup>3</sup>, хотя известны методики газохроматографического определения НП, в которых эта граница

составляет 0,02 мг/дм<sup>3</sup>. Таким образом, метод газовой хроматографии пригоден для анализа проб, содержащих НП на уровне ПДК.

В межгосударственном стандарте [55] для анализа вод с низким содержанием НП предложен метод уменьшения объема экстрагента, что позволяет избежать потери низкокипящих углеводородов, повысить чувствительность, уменьшить погрешность измерений за счет исключения стадии концентрирования и сократить расход экстрагента. Кроме того, чувствительность метода повышена за счет возможности увеличения объема вводимого в колонку элюата.

За рубежом стандартизован анализ НП в воде с использованием метода капиллярной газовой хроматографии в режиме программирования температуры. При этом в формировании аналитического сигнала участвуют все малополярные и неполярные углеводороды различной природы. Стандарт предусматривает определение суммарной концентрации углеводородов путем измерения площади, заключенной между пиками *n*-декана и *n*-тетраконтана. Время анализа не превышает, как правило, 1 ч. Значительно большее время (не менее 2 ч) уходит на пробоподготовку. В литературе [56] описывается методика определения микропримесей НП в воде с использованием хроматографии с парами воды после пробоподготовки методом твердофазной микроэкстракции, при этом вода как основной компонент пробы не влияет на режим записи аналитического сигнала. Относительная погрешность не более  $\pm 25\%$  в диапазоне концентраций НП 0,05–0,5 мг/л.

Далее с целью обобщения приведенной выше информации представлен сравнительный анализ аналитических методов определения НП в водной среде (Таблица 1.5) [46].

**Сравнительный анализ аналитических методов определения нефтепродуктов в водной среде**

Параметр	Гравиметрический метод	Флуориметрический метод	ИК-спектрометрический метод	Газохроматографический метод
Чувствительность, мг/дм <sup>3</sup>	От 0,3	От 0,04	От 0,02	От 0,02
Принцип метода	Взвешивание сухого органического остатка	Определение нефтепродуктов люминесцентным методом	Спектрометрирование неполярных УВ в инфракрасной области	Идентификация УВ нефти по пикам на хроматограмме. Количественная оценка НП – суммирование хроматографических пиков
Определяемый параметр	Суммарное определение нефтепродуктов	Суммарное определение ароматических УВ	Суммарное определение алифатических и алициклических УВ	Идентификация УВ компонентов нефти, суммарное определение НП
Расход реактивов в ходе проведения анализов, %	100	80	30	50
Стоимость аналитического оборудования, %	5	50	80	100
Достоинство	Не требуется предварительной градуировки прибора	Высокая чувствительность, меньшее количество реагентов	Высокая чувствительность и избирательность метода	Высокая чувствительность метода, идентификация компонентов НП
Недостаток	Погрешность до 30 %	Не определяются легкие нефтепродукты (бензин, керосин)	Экстрагент – четыреххлористый углерод (токсичное вещество)	Высокая стоимость оборудования, высокая квалификация специалиста

## ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. ОБОРУДОВАНИЕ, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

#### *Реактивы и материалы*

В работе использованы следующие реактивы:

- Хлороформ, хч;
- Гексан, «Криохром», сорт 1.

#### *Оборудование*

- Весы аналитические AND GR-200. Класс точности – специальный – I (ГОСТ 24104-01), разрешение до 0,01 мг.
- Анализатор жидкости типа «Флюорат 02» модификации Флюорат 02-2М. Спектральный диапазон оптического излучения, используемого для анализа в канале возбуждения, пропускания и регистрации люминесценции: 200–650 нм.
- ИК-Фурье спектрометр Agilent Cary 630 FTIR. Спектральный диапазон 7000–350 см<sup>-1</sup>, спектральное разрешение < 2 см<sup>-1</sup>.
- Ареометр для определения плотности нефти.

### 2.2. МЕТОДИКА ОЦЕНКИ ДИНАМИКИ ИСПАРЕНИЯ НЕФТИ

Известно, что значительная часть легких фракций нефти способна испаряться. Испарение прежде всего зависит от фракционного состава нефти и от внешних условий: температуры воздуха и влияния ветра. Величина испаряющейся нефти может быть весьма значительной и для легких нефтей при благоприятных условиях может достигать до 40% от первоначального объема. Отсюда следует вывод, что величину степени испарения необходимо учитывать при моделировании нефтяного загрязнения водной среды.

Для оценки динамики процесса испарения был проведен специальный эксперимент. В чистый заранее взвешенный стакан наливали примерно 5 г нефти и оставляли стоять при комнатной температуре и отсутствии ветра. Длительность эксперимента 11 сут, в течение которых проводили взвешивание стакана всего семь раз: через 0; 5; 6; 7; 8; 10 и 11 сут. По разности масс стакана с

нефтью и пустого стакана рассчитывали массу нефти, оставшуюся после испарения.

### 2.3. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕФТЕЕМКОСТИ СОРБЕНТОВ

Важным показателем эффективности использования сорбентов для очистки водной среды от нефти и НП является нефтеемкость ( $HE_{\text{сорб}}$ ). В данной работе ее определяли гравиметрическим методом.

Образец сорбента взвешивали, помещали в чашку Петри, туда же добавляли произвольный объем нефти до стекания капель при его извлечении из чашки. Сорбент извлекали и дожидались прекращения стекания нефти, при этом сорбент не отжимали. Далее насыщенный нефтью сорбент промывали летучим растворителем – хлороформом, сливая все порции экстракта в чистый заранее взвешенный стакан. Промывание сорбента проводили до обесцвечивания порций растворителя. Затем хлороформ из полученного экстракта удаляли, для этого стакан с экстрактом ставили в вытяжной шкаф и оставляли для испарения хлороформа на воздухе при комнатной температуре. После испарения 2/3 части всего раствора, стакан с остатком начинали взвешивать. Когда масса прекращала изменяться, испарение заканчивали. Разность между массой стакана с остатком после удаления хлороформа и массой пустого стакана показывает количество нефти, поглощенное сорбентом. Промытый от нефти сорбент оставляли на воздухе для испарения хлороформа, затем оценивали в нем количество нефти. Данные операции проводят для двух образцов сорбента в трехкратной повторности для каждого.

$HE_{\text{сорб}}$  может быть выражена тремя способами: как отношение масс поглощенной нефти к массе сорбента; как соотношение объемов поглощенной нефти к объему сорбента или как отношение массы поглощенной нефти к площади сорбента в виде полотна. В данной работе для выражения  $HE$  сорбентов использовали первый вариант, т.е. отношение масс поглощенной нефти к массе сорбента. Нефтеемкость сорбентов ( $HE_{\text{сорб}}$ ) рассчитывали по следующей формуле:

$$HE_{\text{сорб}} = \frac{m_2 - m_1}{m_{\text{сорб}}}, \quad (2.1)$$

где:  $HE_{\text{сорб}}$  – нефтеемкость сорбента, г нефти / г сорбента,

$m_2$  – масса стакана с нефтью, г,

$m_1$  – масса пустого стакана, г,

$m_{\text{сорб}}$  – масса сорбента, г.

## 2.4. МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕФТЯНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ ВОДНОЙ СРЕДЫ

Для того, чтобы оценить эффективность сорбентов в условиях разной степени нефтезагрязнения водной среды, проводили модельные эксперименты, в ходе которых в природную воду добавляли разный объем нефти и собирали ее с помощью сорбентов.

В три емкости объемом 1000 см<sup>3</sup> помещали 750 см<sup>3</sup> природной воды и добавляли 10,0; 5,0 и 2,0 см<sup>3</sup> нефти, соответственно. Для равномерного распределения нефти, емкости оставляли стоять на двое суток. Данный эксперимент проводили для двух образцов сорбентов №1 и №2 по три раза для каждого.

### 2.4.1. Методика оценки эффективности сорбентов в условиях разной степени нефтезагрязнения

Сорбенты помещали в воду с нефтью и собирали ими нефть с поверхности воды и стенок емкости. Сорбенты оставляли в контакте с загрязненной водой 30 мин. Далее сорбенты извлекали, помещали на чашку Петри и отжимали нефть путем прокатывания стеклянным шпателем Дригальского. Отжатую нефть смывали с чашки Петри хлороформом, собирая все порции в чистый, заранее взвешенный стакан, и оставляли в вытяжном шкафу для испарения хлороформа при комнатной температуре. Из сорбентов нефть аналогично вымывали хлороформом в отдельный стакан, дожидались испарения хлороформа. Для ускорения процесса испарения использовали бытовой вентилятор.

В том случае, когда сорбент вместе с нефтью поглощал воду, ее отделяли в делительной воронке, при этом промывая стакан хлороформом и сливая все

порции в делительную воронку. Хлороформный раствор отделяли в чистый взвешенный стакан и оставляли для испарения растворителя.

По результатам эксперимента рассчитывали долю отжатой нефти с сорбентов, долю удерживаемой нефти, долю извлеченной из воды нефти и  $HE_{\text{сорб}}$ . Соответствующие формулы для расчета: формулы 2.1; 2.2; 2.3 и 2.4.

$$\text{Доля отж. нефти} = \frac{m_{\text{стак+н}} - m_{\text{стак}}}{m_{\text{сум}}} * 100\%, \quad (2.2)$$

где  $m_{\text{стак+н}}$  – масса стакана с нефтью, отжатой с сорбента, г,

$m_{\text{стак}}$  – масса пустого стакана, г,

$m_{\text{сум}}$  – суммарная масса нефти, поглощенная сорбентом, г.

$$\text{Доля удерж. нефти} = \frac{m_{\text{стак+н}} - m_{\text{стак}}}{m_{\text{сум}}} * 100\%, \quad (2.3)$$

где  $m_{\text{стак+н}}$  – масса стакана с нефтью, вымытой из сорбента, г,

$m_{\text{стак}}$  – масса пустого стакана, г,

$m_{\text{сум}}$  – суммарная масса нефти, поглощенная сорбентом, г.

$$\text{Доля извлеч. нефти} = \frac{m_{\text{сум}}}{m_{\text{исх}}} * 100\%, \quad (2.4)$$

где  $m_{\text{сум}}$  – суммарная масса нефти, поглощенная сорбентом, г,

$m_{\text{исх}}$  – исходная масса нефти, добавляемая в воду, г.

#### 2.4.2. Методика анализа водной среды после применения сорбентов

*Определение содержания растворенных нефтепродуктов.* После того, как нефть с поверхности воды собрали сорбентами, в воде определяли содержание НП. Определение проводили флуориметрическим методом согласно методике ПНД Ф 14.1:2:4.128-98. Перед выполнением измерений проводили градуировку анализатора путем измерения сигналов флюоресценции раствора НП концентрации 10 мг/дм<sup>3</sup> и чистого растворителя – гексана.

Из емкости с водой отбирали пробу объемом 100 см<sup>3</sup>, стараясь не захватывать пленку нефти на поверхности воды. Пробу переносили в делительную воронку вместимостью 250 см<sup>3</sup>, добавляли 15 см<sup>3</sup> гексана и экстрагировали смесь, встряхивая 3 мин. Для полного извлечения НП экстракцию проводили дважды. Содержимое воронки отстаивали для разделения фаз. Нижнюю водную фазу отделяли, сливали в мерный цилиндр и точно фиксировали ее объем. Гексановый экстракт переносили в кювету и измеряли концентрацию НП на приборе «Флюорат-02-2М». Длина волны возбуждения 270 нм, регистрации – 310 нм. Массовую концентрацию НП в пробе воды (С<sub>НП</sub>, мг/дм<sup>3</sup>) вычисляли по формуле 1.2 (раздел 1.4.2).

*Определение остаточного количества нефти в воде.* Наряду с этим в воде определяли остаточное количество нефти гравиметрическим методом. Для этого весь объем воды из емкости переливали в делительную воронку на 2000 см<sup>3</sup>, стенки емкости промывали хлороформом, при этом каждую порцию сливали в делительную воронку. Смесь встряхивали в течение 1 мин, затем оставляли для разделения фаз. Нижнюю органическую фазу сливали в чистый взвешенный стакан и оставляли для испарения хлороформа. Далее стакан взвешивали и по разности масс стакана с нефтью и пустого стакана рассчитывали остаточное количество нефти после сорбции (N<sub>ост</sub>, %):

$$N_{\text{ост}} = \frac{m_{\text{стак+н}} - m_{\text{стак}}}{m_{\text{исх}}} * 100\%, \quad (2.5)$$

где  $m_{\text{стак+н}}$  – масса стакана с нефтью, г,

$m_{\text{стак}}$  – масса пустого стакана, г,

$m_{\text{исх}}$  – исходная масса нефти, добавляемая в воду, г.

## 2.5. МЕТОДИКА ДЕГРАДАЦИИ НЕФТЯНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ БАКТЕРИОЛОГИЧЕСКИМ ПРЕПАРАТОМ «ДЕСТРОЙЛ» В УСЛОВИИ МОДЕЛЬНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Важным критерием выбора сорбентов является возможность их регенерации и экологически безопасной утилизации поглощенной нефти. Поэтому была поставлена задача изучить возможность удаления поглощенной нефти из сорбентов с помощью биологических методов.

Прежде всего проводили моделирование загрязнения водной среды нефтью. Для этого в емкости объемом  $1000 \text{ см}^3$  помещали  $750 \text{ см}^3$  воды и  $5,0 \text{ см}^3$  нефти. Затем нефть с поверхности воды и емкости собирали образцами сорбентов. Сорбенты извлекали, помещали на чашку Петри и отжимали нефть путем прокатывания стеклянным шпателем Дригальского. С каждым образцом сорбента эти процедуры проводили дважды.

Далее готовили бактериологический препарат. Для этого был выбран препарат под названием «Дестройл». Он представляет собой порошок, состоящий из клеток микроорганизмов, обладающих углеводородоокисляющей активностью с концентрацией не менее  $100\,000\,000$  клеток в 1 грамме препарата, остатков питательной среды. Препарат, обладая высоковыраженной окисляющей активностью в отношении углеводородов нефти и НП переводит их в экологически нейтральные соединения. Оптимальные условия нефтеокисляющего действия препарата: температура  $(24 \pm 5)^\circ\text{C}$ , рН среды 6,0–8,0. Препарат готовили следующим образом: 3,0 г сухого препарата и 3,0 г азотно-фосфорного удобрения растворяли в  $1000 \text{ см}^3$  воды и перемешивали до полного растворения. Затем обеспечивали аэрацию суспензии при температуре  $25^\circ\text{C}$  в течение 4 часов.

В емкость объемом  $2000 \text{ см}^3$  помещали  $1300 \text{ см}^3$  воды и  $100 \text{ см}^3$  раствора готового бактериологического препарата. Вносили отжатый образец сорбента с удержанной нефтью. Для сравнения ставили холостой опыт с водой ( $1400 \text{ см}^3$ ) в отсутствие бактериологического препарата. Для создания естественных условий

емкости устанавливали на перемешивающее устройство. Эксперимент проводили с двумя образцами сорбентов.

Для изучения динамики изменения концентрации НП в воде в присутствии бактериологического препарата проводили определение НП флуориметрическим методом аналогично методике, описанной в разделе 2.4.2. При этом пробу воды отбирали через 2; 5; 6; 8; 9; 11 сут и вычисляли концентрацию растворенных НП по формуле 1.2 (раздел 1.4.2).

Для того, чтобы оценить эффективность бактериологического препарата относительно удаления нефти из сорбентов, проводили определение количества нефти в сорбенте гравиметрическим методом. При этом нефть из сорбента вымывали хлороформом и далее проводили те же процедуры, что и в разделе 2.3. По разнице масс стакана с нефтью и пустого стакана рассчитывали остаток нефти в сорбенте.

## ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### 3.1. ПОДГОТОВКА ЭКСПЕРИМЕНТА

#### *Объект исследования*

При значительных разливах нефти для устранения загрязнения довольно часто используют волокнистые сорбенты, способные поглощать нефть с поверхности воды. В настоящей работе для проведения сорбционных экспериментов были использованы сорбенты, произведенные в США фирмой HalenHardy. Характеристики сорбентов приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1

#### Характеристика сорбентов

Наименование сорбентов	<b>Образец №1</b> «Spilltration Oil Shammy Towel», артикул: SPL003	<b>Образец №2</b> «Spilltration Husky Pad», артикул: SPL002
Общая информация производителя:	Впитывает гидравлические и трансмиссионные жидкости, дизельное топливо, бензин, моторные масла, смазочные материалы и др. углеводороды.	
	Разработан для работы на открытом воздухе, в дождливую или солнечную погоду.	
	Впитывает нефть, позволяя чистой воде просачиваться.	
	Многоразовый: можно отжать и использовать повторно до 5 раз.	
	Занимает на 80% меньше места, чем традиционные нефтяные сорбенты.	
		– Легкий, гибкий материал, позволяет использовать в труднодоступных местах. – Плавает по воде. – Высокая прочность: можно протирать бетон и асфальт без разрушения.
Информация о поглощении	23,7 л/кг	12,5 л/кг
Количество в упаковке, шт	50	5
Размер сорбента	16 дюймов (ширина) x 16 дюймов (длина)	

В испытаниях использовали сорбенты размером (длина x ширина x высота, соответственно): образец №1 – 100 x 80 x 1 мм; образец №2 – 50 x 50 x 10 мм.

Поскольку производитель не указывает состав сорбентов, было проведено дополнительное их исследование с помощью метода ИК-Фурье-спектроскопии. Для этого были сняты спектры на спектрометре Agilent Cary 630 FTIR с использованием приставки для измерений диффузного отражения.

На рисунке 3.1 представлены совмещенные ИК-спектры образца №1 и вещества, найденного по библиотеке данных, из которого предположительно состоит образец.

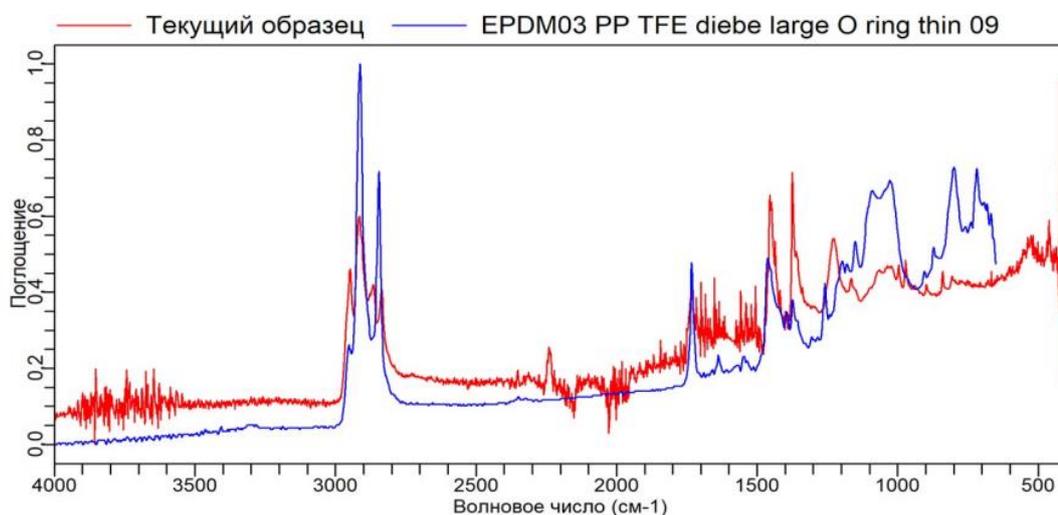


Рис. 3.1. ИК-спектры образца №1 (красным цветом) и вещества, найденного в библиотеке данных (синим цветом).

Результаты поиска вещества по библиотеке данных показали сходство образца №1 с веществом под названием этилен-пропиленовый каучук. Этилен-пропиленовые каучуки – это синтетические эластомеры. Их международное обозначение EPDM, химическая формула:  $[-\text{CH}_2\text{CH}_2-]_n[-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-]_m$ . Этилен-пропиленовые каучуки содержат обычно 40–70% (мол.) этиленовых звеньев. Присутствие большого количества С–Н связей в исследуемом образце подтверждается наличием интенсивных полос поглощения в области 2947–2836  $\text{cm}^{-1}$  (валентные колебания  $\text{CH}_3$ -,  $\text{CH}_2$ -,  $\text{CH}$ -связей) (Приложение 1).

На рисунке 3.2 изображены совмещенные ИК-спектры образца №2 и вещества, из которого предположительно состоит образец.

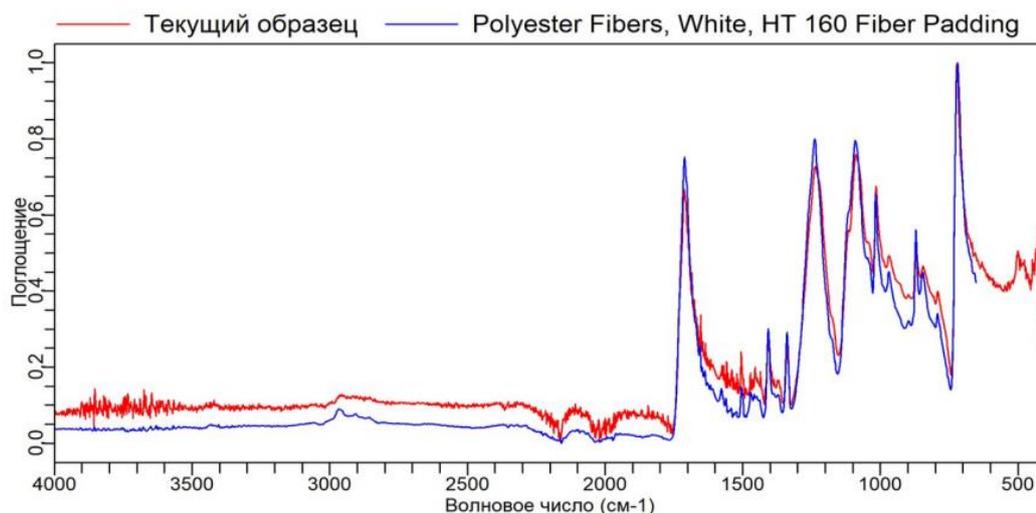
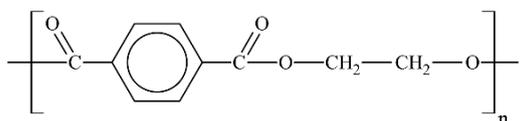


Рис. 3.2. ИК-спектры образца №2 (красным цветом) и вещества, найденного в библиотеке данных (синим цветом).

Спектр образца №2 имеет достаточно хорошее сходство со спектром полиэфирного волокна. Полиэфирные волокна – это синтетические волокна, формуемые из сложных полиэфиров. Их получают либо способом формования из расплава полиэтилентерефталата (ПЭТ), либо путем переработки ПЭТ отходов (пластиковая бутылка – вторичное использование). Химическая формула ПЭТ:



На спектре имеются интенсивные полосы поглощения в области 1713 и 1235 см<sup>-1</sup>, указывающие на наличие карбонильной С=О и сложноэфирной С–О групп, соответственно (Приложение 2).

По полученным результатам можно сделать выводы относительно свойств образцов сорбентов. Наличие у образца №1 большого количества алкильных групп обуславливает его водоотталкивающие свойства и способность притягивать углеводороды. Образец №2 имеет в своем составе полярную карбонильную группу, что предполагает способность к водопоглощению.

#### *Вспомогательные материалы*

Для моделирования процесса разлива нефти в водной среде использовали природную воду из реки Тура г. Тюмени.

Источником загрязнения выступил стандартный образец (СО) состава нефти ССН-1, регистрационный №748598, ФБУ «Тюменский ЦСМ». Плотность нефти определяли с помощью ареометра, она составила 0,856 г/см<sup>3</sup>. Можно сделать вывод, что СО образец состава нефти соответствует типу нефти – легкая.

Таблица 3.2

## Информация по стандартному образцу состава нефти

Воспроизводимый показатель, нормативный документ (ГОСТ, ASTM)	Интервал аттестованных значений	Допускаемая абсолютная погрешность СО при P=0,95
Массовая доля воды в нефти, % ГОСТ 2477	0,03–0,1	±0,03
	0,1–10,0	±0,05
Массовая доля механических примесей в нефти, % ГОСТ 6370	0,0030–0,01	±0,0012
	0,01–0,1	±0,0025
	0,1–1,0	±0,005
Массовая концентрация хлористых солей, мг/дм <sup>3</sup> ГОСТ 21534	2,0–10,0	±0,7
	10–50	±1,5
	50–200	±3,0
	200–1000	±12

Для нефти низкой плотности характерно: преобладание метановых углеводородов, низкое содержание смолисто-асфальтеновых компонентов, во фракционном отношении – высокое содержание бензиновых и керосиновых фракций. Легкие нефти характеризуются высоким газосодержанием.

При изучении возможности удаления поглощенной нефти из сорбентов с помощью биологических методов применяли бактериологический препарат «Дестройл». Дестройл получен на основе микробной культуры, выделенной из природы и обладающей высокой скоростью биодegradации сырой нефти, нефтешламов, мазута, дизельного топлива, бензина, керосина, технических масел. Он представляет собой порошок, состоящий из клеток микроорганизмов, обладающих углеводородоокисляющей активностью с концентрацией не менее 100 000 000 клеток в 1 грамме препарата, остатков питательной среды. Препарат,

обладая высоковыраженной окисляющей активностью в отношении углеводородов нефти и нефтепродуктов переводит их в экологически нейтральные соединения. Объектами применения могут быть загрязненные нефтью и нефтепродуктами грунтовые поверхности, водоемы, промышленные стоки предприятий т.д. Оптимальные условия нефтеокисляющего действия препарата: температура  $(24\pm 5)^\circ\text{C}$ , pH среды 6,0–8,0. Препарат готовили следующим образом: 3,0 г сухого препарата и 3,0 г азотно-фосфорного удобрения растворяли в  $1000\text{ см}^3$  воды и перемешивали до полного растворения. Затем обеспечивали аэрацию суспензии при температуре  $25^\circ\text{C}$  в течение 4 часов.

### 3.2. ОЦЕНКА ДИНАМИКИ ИСПАРЕНИЯ НЕФТИ

Значительная часть легких фракций нефти способна испаряться. Поэтому величину степени испарения необходимо учитывать при моделировании нефтяного загрязнения водной среды. Для этого был проведен специальный эксперимент. В заранее взвешенный стакан наливали примерно 5,0 г нефти и оставляли стоять при комнатной температуре и отсутствии ветра. Затем стаканы с нефтью взвешивали через: 0; 5; 6; 7; 8; 10 и 11 сут. Количество нефти оставшейся в результате испарения определяли по разнице масс стакана с нефтью и пустого стакана. По полученным результатам был построен график зависимости степени испарения нефти от времени (Рисунок 3.3).

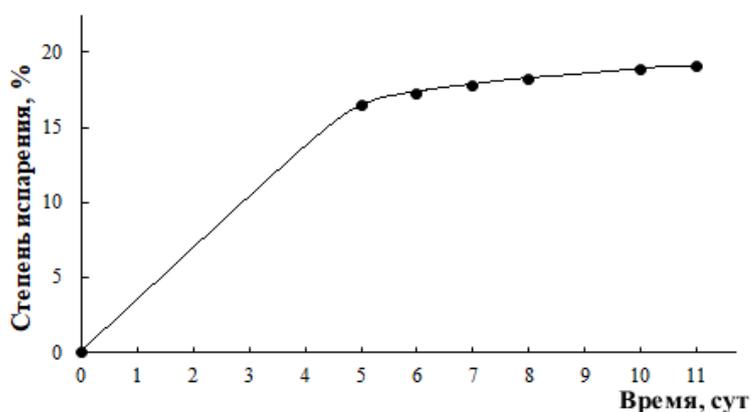


Рис. 3.3. Зависимость степени испарения нефти от времени.

По графику видно, что наиболее интенсивно процесс испарения проходил в первые 5 суток, после чего по мере испарения лёгких фракций нефти скорость испарения уменьшилась. За время эксперимента степень испарения нефти составила порядка 19%.

### 3.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕФТЕЕМКОСТИ СОРБЕНТОВ

С целью определения  $HE_{\text{сорб}}$ , образцы сорбентов взвешивали, насыщали нефтью, промывали хлороформом и сливали все порции раствора в заранее взвешенный стакан. Содержимое стакана оставляли для испарения хлороформа. Затем по разнице масс стакана с нефтью и пустого стакана определяли массу нефти. На рисунке 3.4 показана процедура проведения эксперимента.  $HE_{\text{сорб}}$  рассчитывали по формуле 2.1 (Раздел 2.3). Результаты представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3

Результаты определения нефтеемкости ( $HE_{\text{сорб}}$ ) сорбентов

Образцы сорбентов	Образец №1			Образец №2		
	1	2	3	1	2	3
$HE_{\text{сорб}}$ , г нефти / г сорб	6,6	8,6	8,1	7,4	7,6	8,7
Станд.отклон ( $\sigma$ )	1,0			0,7		
Дов. интервал (n=3; P=0,95)	2,5			1,7		
<b><math>HE_{\text{сорб}}</math> (ср), г нефти / г сорб</b>	<b>7,8±2,5</b>			<b>7,9±1,7</b>		

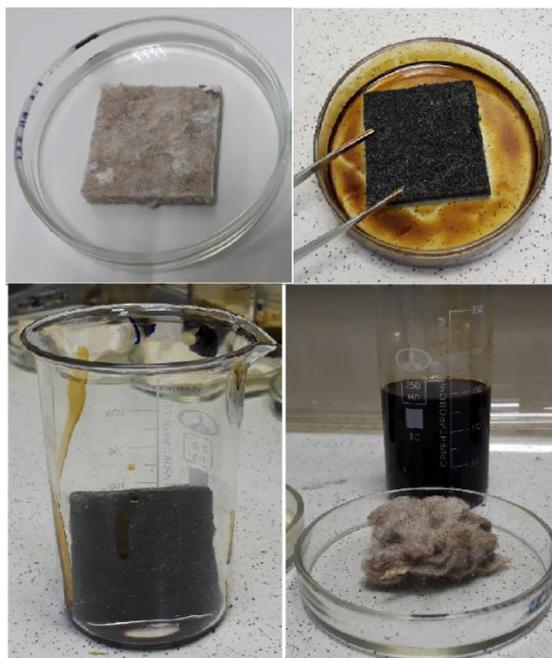


Рис. 3.4. Иллюстрация определения нефтеемкости сорбентов.

По полученным данным можно сделать вывод, что оба сорбента в условиях максимального насыщения нефтью, имеют примерно одинаковую  $HE_{\text{сорб}}$ , ее величина в пределах погрешности составила в среднем 7,8 г нефти / г сорб.

#### 3.4. ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ СОРБЕНТОВ В МОДЕЛИ ПРОЦЕССА СОРБЦИИ НЕФТИ СОРБЕНТАМИ В СИСТЕМЕ ВОДА–НЕФТЬ

Для оценки эффективности сорбентов в водной среде были проведены три модельных эксперимента, в ходе которых в емкости с водой помещали 10,0; 5,0 и 2,0 см<sup>3</sup> нефти. Затем с помощью сорбентов собирали нефть с поверхности воды. Образцы сорбентов отжимали и смывали отжатую нефть хлороформом в заранее взвешенные стаканы. Удержанную сорбентами нефть также вымывали хлороформом в отдельные стаканы. Хлороформ испаряли естественным путем. Для каждого образца сорбентов проводили три параллельных эксперимента. Проводимые в ходе эксперимента операции изображены на рисунке 3.5. По результатам поглощения нефти сорбентами были рассчитаны доля отжатой и удержанной нефти, доля извлеченной из воды нефти и  $HE_{\text{сорб}}$ . Результаты представлены в таблицах 3.4–3.6.

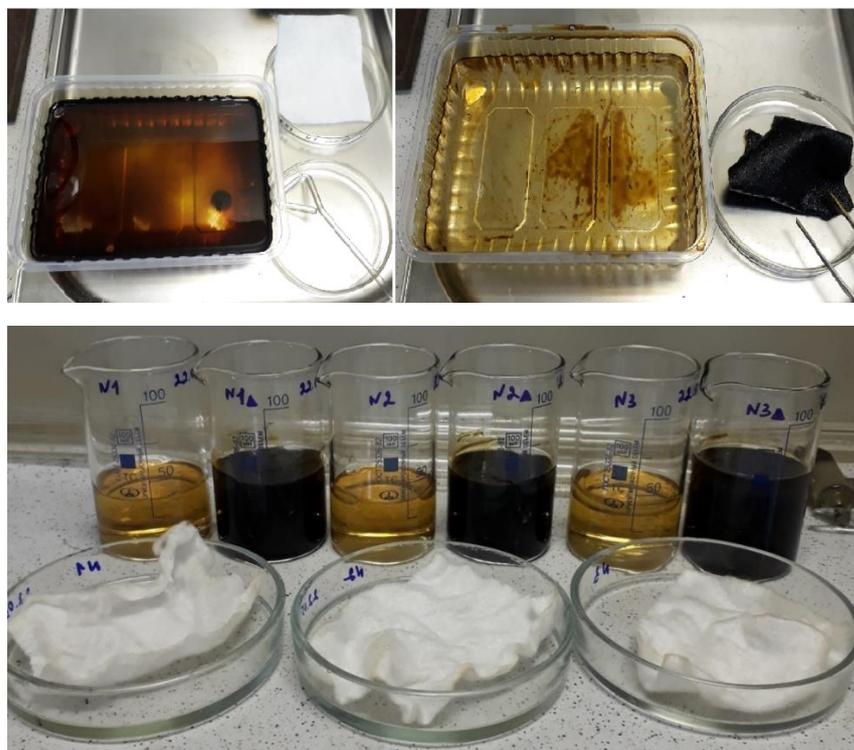


Рис. 3.5. Модель нефтезагрязнения водной среды и испытание сорбентов в ходе эксперимента.

В ходе экспериментов было замечено, что образец №2 при внесении его в нефтезагрязненную воду, наряду с нефтью поглощал и воду, т.е. данный сорбент является гидрофильным. После промывания хлороформом в стаканах происходило разделение водной и органической фаз, поэтому проводилось отделение слоя воды с помощью делительной воронки. Далее испарению подвергали хлороформный раствор в отсутствии воды.

Таблица 3.4

Результаты эксперимента 1 по поглощению нефти сорбентами  
( $n=3$ ;  $P=0,95$ )

Образцы сорбентов	Образец №1			Образец №2		
	1	2	3	1	2	3
Доля отжатой нефти, %	50,6	51,6	57,1	18,7	23,5	21,2
Доля отжатой нефти (ср), %	53,1±8,7			21,2±5,9		
Доля удержанной нефти, %	49,4	48,4	42,9	81,3	76,5	78,9

Продолжение таблицы 3.4

Доля удержанной нефти (ср), %	46,9±8,7			78,9±5,9		
Доля извлеченной из воды нефти, %	68,8	66,2	68,1	77,7	85,5	59,7
Доля извлеченной из воды нефти (ср), %	<b>67,7±3,3</b>			<b>74,3±32,9</b>		
HE <sub>сорб</sub> , г нефти / г сорбента	8,6	7,8	7,8	3,9	5,9	3,3
HE <sub>сорб</sub> (ср), г нефти / г сорбента	<b>8,1±1,1</b>			<b>4,4±3,4</b>		

Таблица 3.5

## Результаты эксперимента 2 по поглощению нефти сорбентами

Образцы сорбентов	Образец №1 (n=3; P=0,95)			Образец №2 (n=2; P=0,95)	
	1	2	3	1	2
Доля отжатой нефти, %	38,8	29,9	30,1	7,7	5,5
Доля отжатой нефти (ср), %	32,9±12,6			6,6±14,2	
Доля удержанной нефти, %	61,2	70,1	69,9	92,3	94,5
Доля удержанной нефти (ср), %	67,1±12,6			93,4±14,2	
Доля извлеченной из воды нефти, %	71,8	69,5	69,5	51,2	52,3
Доля извлеченной из воды нефти (ср), %	<b>70,2±3,3</b>			<b>51,7±6,9</b>	
HE <sub>сорб</sub> , г нефти / г сорбента	4,5	4,0	4,3	1,3	1,3
HE <sub>сорб</sub> (ср), г нефти / г сорбента	<b>4,3±0,6</b>			<b>1,3±0,5</b>	

Результаты эксперимента 3 по поглощению нефти сорбентами  
(n=3; P=0,95)

Образцы сорбентов	Образец №1			Образец №2		
	1	2	3	1	2	3
Доля отжатой нефти, %	4,3	4,5	3,6	7,5	9,1	7,1
Доля отжатой нефти (ср), %	4,2±1,2			7,9±2,6		
Доля удержанной нефти, %	95,7	95,5	96,4	92,5	90,9	92,9
Доля удержанной нефти (ср), %	95,9±1,2			92,1±2,6		
Доля извлеченной из воды нефти, %	54,3	55,9	59,7	49,6	48,9	44,4
Доля извлеченной из воды нефти (ср), %	<b>56,6±7,0</b>			<b>47,6±7,1</b>		
HE <sub>сорб</sub> , г нефти / г сорбента	1,4	1,3	1,3	0,4	0,4	0,5
HE <sub>сорб</sub> (ср), г нефти / г сорбента	<b>1,3±0,1</b>			<b>0,4±0,1</b>		

Анализ выше представленных данных образца №1 показал, что в условии разного содержания нефти в воде, доля извлеченной нефти находилась в пределах 57–70%. По мере уменьшения исходного содержания нефти в воде доля нефти в удержанном состоянии увеличилась, а доля отжатой нефти и HE<sub>сорб</sub> уменьшились. Причем HE<sub>сорб</sub> в эксперименте 1 равна этой же величине в условиях максимального насыщения и составила 8,1 г нефти / г сорбента, в эксперименте 2 этот показатель уменьшился в 2 раза, в эксперименте 3 сводится к величине, равной 1,3 г нефти/г сорбента.

Для образца №2 по мере уменьшения исходного содержания нефти в воде доля извлеченной из воды нефти уменьшилась с 74 до 51% и далее оставалась постоянной. Изменение доли отжатой нефти аналогично. Доля удержанной

нефти находится в пределах 80–93%. Что касается  $HE_{\text{сорб}}$  она уменьшается с 4,4 до 0,4 г нефти / г сорбента по мере уменьшения исходного содержания нефти в воде.

Для того, чтобы наглядно продемонстрировать эффективность сорбентов были построены гистограммы доли извлеченной из воды нефти и  $HE_{\text{сорб}}$  (Рисунок 3.6; 3.7).

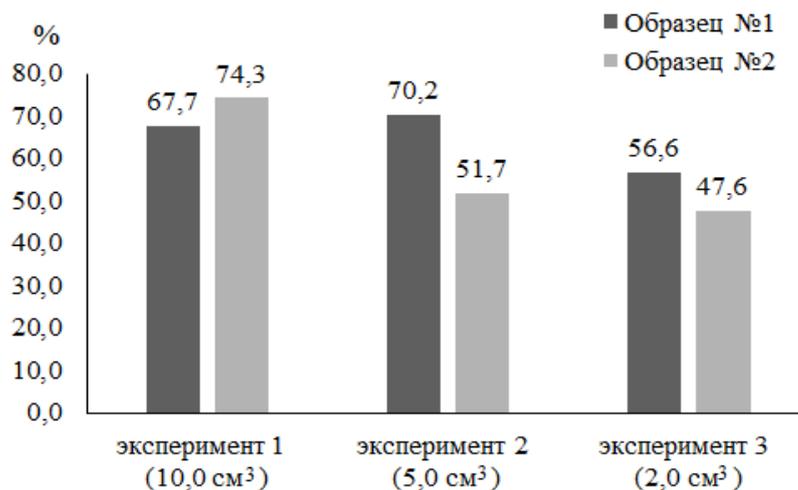


Рис. 3.6. Доля извлеченной из воды нефти для трех модельных экспериментов.

По результатам доли извлеченной из воды нефти можно сделать вывод, что в эксперименте 1 и 3 для обоих образцов она находится на одном уровне – порядка 70% в эксперименте 1 и 50% в эксперименте 3.

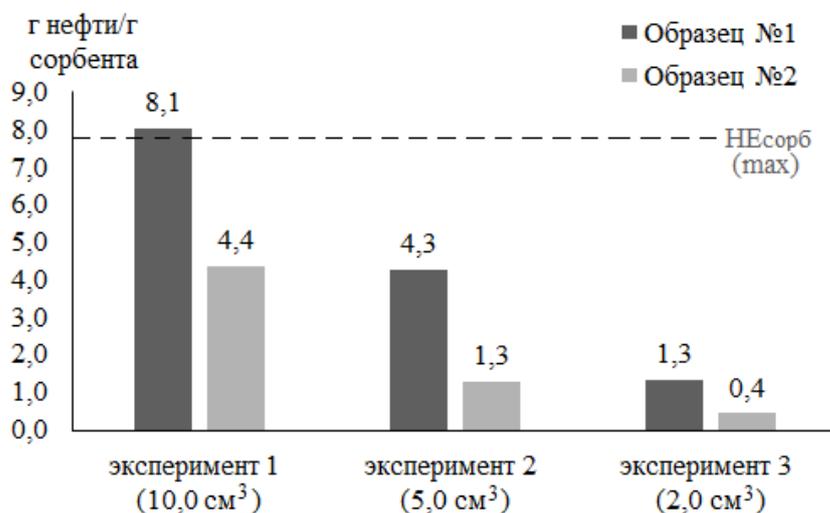


Рис. 3.7. Нефтеемкость сорбентов для трех модельных экспериментов.

Что касается  $HE_{\text{сорб}}$ , у образца №1 этот показатель в трех случаях значительно больше, чем у образца №2.

Следует отметить тот факт, что в результате промывания хлороформом образца №2, во всех опытах было замечено уменьшение массы сорбента в среднем на  $13,5 \pm 1,1$  %.

Таким образом, принимая во внимание величину  $HE_{\text{сорб}}$  и недостаток, связанный с гидрофильностью образца №2, по результатам трех экспериментов можно сделать вывод, что более эффективным в условиях разной степени нефтезагрязнения воды является образец №1.

### 3.5. АНАЛИЗ ВОДНОЙ СРЕДЫ ПОСЛЕ ПРИМЕНЕНИЯ СОРБЕНТОВ

#### *Определение содержания растворенных нефтепродуктов*

После очистки сорбентами воду оценивали на содержание нефтяных углеводородов с помощью флуориметрического метода. Для этого отбирали пробу воды и проводили экстракцию гексаном дважды по 3 мин. После разделения фаз нижнюю водную фазу отделяли в мерный цилиндр, точно фиксировали ее объем. Органический слой сливали в кювету и измеряли концентрацию НП в пробе на приборе «Флюорат-02-2М» при длине волны возбуждения 270 нм и регистрации – 310 нм. Для каждого сорбента эти операции проводили дважды. Результаты приведены в таблице 3.7.

Таблица 3.7

Объем нефти в воде и концентрация растворенных нефтепродуктов ( $C_{\text{НП}}$ )

Образцы сорбентов	Образец №1			Образец №2		
	Объем нефти в воде, $см^3$	10,0	5,0	2,0	10,0	5,0
$C_{\text{НП}}$ , $мг/дм^3$	2,3	1,5	1,5	1,9	2,5	3,7

После применения двух образцов сорбентов концентрация НП во всех экспериментах примерно одинакова и в пределах погрешности составила 1,5–2,5  $мг/дм^3$ . Измеренная концентрация НП обусловлена собственной растворимостью

углеводородов в воде. Отличается только значение, полученное при объеме нефти 2,0 см<sup>3</sup> после применения образца №2, и оно составило 3,7 мг/дм<sup>3</sup>. Причиной получения такого результата может служить захватывание пленки нефти с поверхности воды при отбирании пробы на анализ.

*Определение остаточного количества нефти в воде*

Затем необходимо было определить количество нефти, оставшееся в воде после сорбции. Определение проводили гравиметрическим методом. Для этого весь объем воды переносили в делительную воронку, стенки емкости промывали, сливая все порции в ту же воронку, проводили экстракцию нефти хлороформом. Нижнюю органическую фазу сливали в стакан и оставляли для испарения растворителя. Далее стакан взвешивали и по разности масс стакана с нефтью и пустого стакана рассчитывали остаточное количество нефти ( $N_{\text{ост}}$ , %) после применения сорбентов. Результаты расчета представлены в таблице 3.8.

Таблица 3.8

Остаточное количество нефти в воде после сорбции

Образцы сорбентов	Образец №1			Образец №2		
	Объем нефти в воде, см <sup>3</sup>	10,0	5,0	2,0	10,0	5,0
$N_{\text{ост}}$ , %	4,1	1,3	1,0	7,7	15,4	16,4

Изменение остаточного количества нефти в воде после сорбции наглядно изображено на рисунке 3.8.

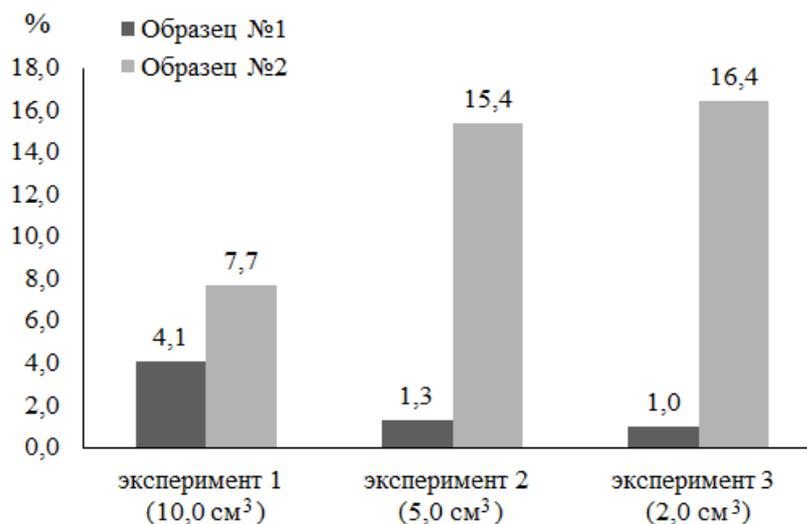


Рис. 3.8. Остаточное количество нефти в воде после сорбции.

По полученным результатам видно, что по мере уменьшения исходного объема нефти в воде, после применения образца №1 количество остаточной нефти снижается, но незначительно, и находится в пределах 4,1–1,0%. С образцом №2 наблюдается обратная картина – количество остаточной нефти заметно растет с 7,7 до 16,4%. Эти результаты сопоставимы со значениями доли извлеченной из воды нефти, которая в данных экспериментах снижается.

Таким образом, по полученным данным анализа водной среды можно сделать вывод, что образец №1 более эффективен в условиях малого загрязнения воды нефтью. И напротив, образец №2 работает лучше при высоком содержании нефти в воде.

По результатам проделанной работы проведен расчет возможных потерь нефти в ходе экспериментов (Таблица 3.9).

## Потери нефти в ходе экспериментов

Объем нефти в воде, см <sup>3</sup>	10,0		5,0		2,0	
Образцы сорбентов	образец №1	образец №2	образец №1	образец №2	образец №1	образец №2
Испарение нефти, %	19,1					
Доля извлеченной из воды нефти, %	67,7	74,3	70,2	51,7	56,6	47,6
Остаточное количество нефти в воде, %	4,1	7,7	1,3	15,4	1,0	16,4
Сумма, %	90,8	97,3	90,5	86,1	76,6	83,0
Потери, %	9,2	2,7	9,5	13,9	23,4	17,0

Таким образом, потери в ходе проделанных экспериментов составляют не более 23%.

### 3.6. ИЗУЧЕНИЕ ДЕГРАДАЦИИ НЕФТЯНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ БАКТЕРИОЛОГИЧЕСКИМ ПРЕПАРАТОМ «ДЕСТРОЙЛ» В УСЛОВИЯХ МОДЕЛЬНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Была поставлена задача изучить возможность удаления поглощенной нефти из сорбентов с помощью биологических методов. Для этого сначала моделировали загрязнение водной среды нефтью: в емкости помещали 750 см<sup>3</sup> воды и 5,0 см<sup>3</sup> нефти. Нефть с поверхности воды и емкости собирали образцами сорбентов, их извлекали, помещали на чашку Петри и отжимали. С каждым образцом сорбента эти процедуры проводили дважды. Далее в другие емкости помещали 1300 см<sup>3</sup> воды и 100 см<sup>3</sup> раствора бактериологического препарата. Вносили отжатый образец сорбента с удержанной нефтью. Для сравнения ставили холостой опыт с водой (1400 см<sup>3</sup>) в отсутствие бактериологического

препарата. Емкости устанавливали на перемешивающее устройство. Эксперимент проводили с двумя образцами сорбентов (Рисунок 3.9).



Рис. 3.9. Модельные эксперименты с бактериологическим препаратом.

Для изучения динамики изменения концентрации НП в воде в присутствии бактериологического препарата проводили определение НП флуориметрическим методом. При этом пробу воды отбирали через 2; 5; 6; 8; 9; 11 сут и измеряли концентрацию растворенных НП. Результаты измерений представлены в виде графиков на рисунке 4.0.

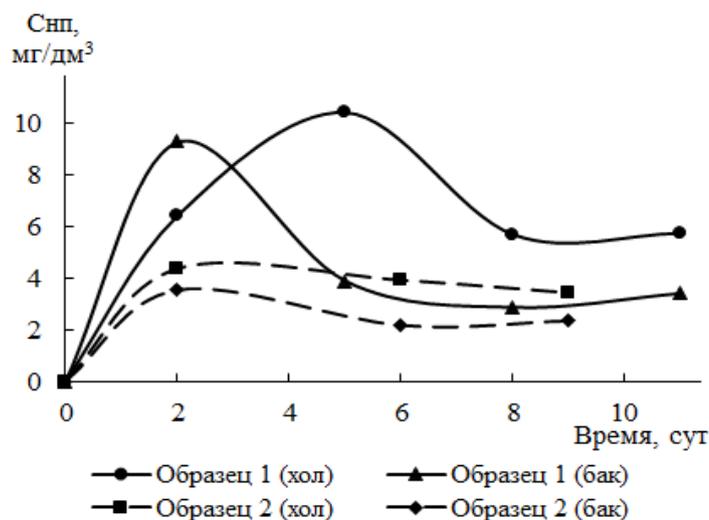


Рис. 4.0. Концентрация НП в воде в холостом опыте и опыте с бактериями.

Из рисунка 4.0 следует, что в первые 2–5 суток происходит переход некоторого количества НП из сорбентов в воду. Однако далее концентрация НП

в воде стабилизируется и остается на одном и том же уровне. Заметим, что в эксперименте с образцом №1 концентрация НП в присутствии бактериологического препарата по сравнению с холостым опытом существенно снижается. При использовании же образца №2 изменение концентрации НП незначительное.

Для того, чтобы оценить эффективность бактериологического препарата относительно удаления нефти из сорбентов, проводили определение количества нефти гравиметрическим методом. При этом рассчитывали остаток нефти в сорбенте в холостом опыте и опыте с бактериями. Результаты расчетов представлены в виде гистограмм на рисунке 4.1.

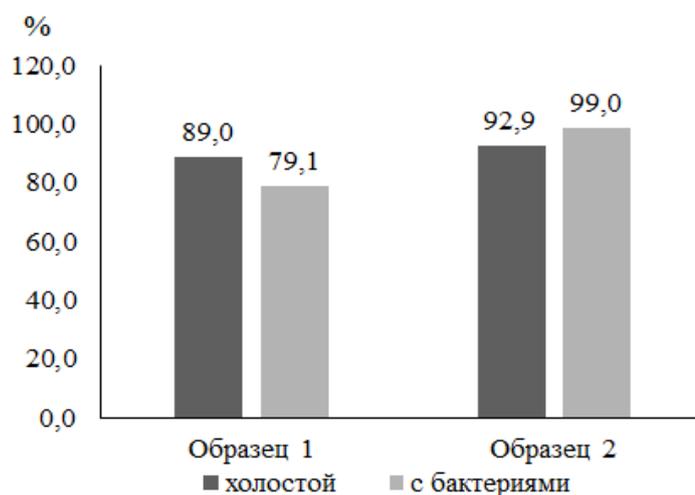


Рис. 4.1. Остаток нефти в сорбенте в результате эксперимента с бактериями.

Из приведенных гистограмм следует, что в присутствии бактериологического препарата количество нефти заметно снизилось в образце сорбента №1. В образце №2 количество нефти изменилось незначительно.

Таким образом, по результатам проделанного эксперимента можно сделать вывод, что биологический метод удаления нефти применим только для образца сорбента №1. Что может быть связано с составом и структурой сорбента.

## ВЫВОДЫ

1. В результате работы проведено сравнение природы двух образцов сорбентов на основании данных ИК-спектроскопии, сделаны выводы о различии их состава;
2. Оценена нефтеемкость волокнистых сорбентов в условиях максимального насыщения нефтью. Выявлено, что оба сорбента имеют примерно одинаковую нефтеемкость, она составляет 7,8 г нефти / г сорб;
3. Смоделирован процесс сорбции нефти сорбентами в системе вода-нефть, проведен сравнительный анализ эффективности. Установлено, что более эффективным в условии разной степени нефтезагрязнения воды является образец №1. Максимальное значение нефтеемкости, полученное для этого образца, составляет 8,1 г нефти / г сорб. Доля извлеченной из воды нефти для двух образцов варьируется в пределах 50–70%;
4. Определено остаточное содержание нефти, проведен количественный анализ НП в водной среде после применения волокнистых сорбентов. Анализ водной среды показал, что концентрация НП во всех экспериментах примерно одинакова и составляет 1,5–2,5 мг/дм<sup>3</sup>, что обусловлено собственной растворимостью углеводородов в воде;
5. Образец №1 более эффективен в условиях малого загрязнения воды нефтью. Напротив, образец №2 работает лучше при высоком содержании нефти в воде. При этом применение образца №2 осложняется его гидрофильным характером;
6. Изучено влияние бактериологического препарата «Дестройл» на деградацию нефтяных углеводородов в условии модельных экспериментов. Результаты показали, что биологический метод удаления нефти применим только для образца сорбента №1. Что может быть связано с составом и структурой сорбента.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Кахраманлы Ю.Н. Пенополимерные нефтяные сорбенты / Экологические проблемы и их решения. Баку: Элм. 2012. 305 с.
2. Фонарева К. А. Сорбция нефтепродуктов полиэтилентерефталатным волокном и его регенерация центробежным способом: специальность 05.17.08 Процессы и аппараты химических технологий: дис. канд. техн. наук. Ижевск, 2017. 158 с.
3. Воздействие нефти и нефтепродуктов на окружающую среду / Н.М. Привалова, М.В. Двадненко, А.А. Некрасова [и др.] // Научный журнал КубГАУ. 2017. № 125(01). 10 с.
4. Поварова Л.В. Влияние нефтяных загрязнений на окружающую среду и определение методов борьбы с ними / Вестник студенческой науки кафедры информационных систем и программирования. 2019. № 1.
5. Махотлова М.Ш., Темботов З.М. Влияние нефтяных загрязнений на окружающую среду / Международный научно-исследовательский журнал. 2016. №3 (45). Ч. 2. С. 105–106.
6. Технический информационный документ «Последствия загрязнения нефтью для окружающей среды». ИТОПФ, 2011. № 13. URL: [https://www.itopf.org/uploads/translated/TIP\\_13\\_2011\\_RU\\_FINAL.PDF](https://www.itopf.org/uploads/translated/TIP_13_2011_RU_FINAL.PDF).
7. Иванова М.А., Чикина Н.С., Зенитова Л.А. Ликвидация нефтяных загрязнений / Бутлеровские сообщения. 2012. Т. 29. № 3. С. 1–12.
8. Rogowska J., Namieśnik J. Environmental Implications of Oil Spills from Shipping Accidents // Reviews of Environmental Contamination and Toxicology. 2010. V. 206. P. 95–114.
9. Коршунова Т.Ю., Логинов О.Н. Нефтяное загрязнение водной среды: особенности, влияние на различные объекты гидросферы, основные методы очистки / Экобиотех. 2019. Т. 2. № 2. С. 157–174.
10. Янгуразова З.А. Методы очистки поверхности водоемов от нефтепродуктов / Актуальные вопросы экологии человека: Всеросс. научно-практ. конф. с международным участием. Уфа, 2015. Т. 2. С. 267–271.

11. Долгополова В. Л., Патрушева О. В. Способы очистки морских акваторий от нефтяных загрязнений / Молодой ученый. 2016. № 29 (133). С. 229–234.
12. Лобанова В.Д., Угланова В.З. Боны – инженерные решения по ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов // Теория и практика современной науки. 2016. № 5. 8 с.
13. Исследование методов очистки вод от загрязнений нефтью и нефтепродуктами / Н.М. Привалова, М.В. Двадненко, А.А. Некрасова [и др.] // Научный журнал КубГАУ. 2015. № 113(09). 10 с.
14. Chemical dispersants and their role in oil spill response / Graham L.J., Hale C., Maung-douglass E., Sempier S // Oil Spill Science. Sea Grant Programs of the Gulf of Mexico. 2016. Т. 1. 8 p.
15. Воробьев Д.С. Биологические основы очистки донных отложений водных объектов от нефти и нефтепродуктов: автореф. дисс. д-ра биол. наук: 03.02.08. Томск, 2013. 46 с.
16. Белик Е.С. Оценка эффективности применения биосорбента в технологии биологической очистки воды и почвы от нефтепродуктов // Вестник ПНИПУ. Прикладная экология. Урбанистика. 2017. № 4. С. 104–114.
17. Перспективы применения биосорбентов для очистки водоемов при ликвидации аварийных разливов нефти / Е. А. Артюх, А. С. Мазур, Т. В. Украинцева, Л. В. Костюк // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). 2014. № 26. С. 58–66.
18. Study of bio-materials for removal of the oil spill / Wolok, E., Barafi, J., Joshi, N. et al // Arabian Journal of Geosciences. 2020. №13: 1244. 11 p.
19. Природные сорбенты, использующиеся для очистки вод от нефти и продуктов ее переработки / Ю.Н. Бойко, А. И. Агошков, А.Н. Гульков [и др.] // ГИАБ. 2013. № 22. С. 12–17.
20. Особенности очистки воды от нефтепродуктов с использованием нефтяных сорбентов, фильтрующих материалов и активных углей / Е. В.

Веприкова, Е.А. Терещенко, Н.В. Чесноков [и др.] // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2010. Т. 3. № 3. С. 285–304.

21. Восстановление загрязненной почвы нефтью и нефтепродуктами / А. П. Лапин, А. Н. Новиков, А. А. Глухов, Р. Р. Садыков // Мир транспорта и технологических машин. 2009. Т. 557. № 2/25. С. 105–113.

22. Артемов А.В., Пинкин А.В. Сорбционные технологии очистки воды от нефтяных загрязнений // Вода: химия и экология. 2008. № 1. С. 19–25.

23. Бурлака С.Д., Бруяка М.Р. Использование природных и искусственных сорбентов для очистки нефтесодержащих сточных вод // Научные труды КубГТУ. 2017. № 7. С. 71–77.

24. Новые углеродные материалы для ликвидации разливов нефти / Б.А. Темирханов, З.Х. Султыгова, А.Х. Саламов, А.М. Нальгиева // Фундаментальные исследования. 2012. № 6 (часть 2). С. 471–475.

25. Таран В.Г., Боровская Л.В., Мазуренко Е.А. Сорбенты для очистки от нефти и нефтепродуктов // Научное обозрение. Реферативный журнал. 2019. № 2. С. 20–23.

26. ОСТ 153-39.0-026-2002. Инструкция по применению терморасщеплённого графитового сорбента для ликвидации разливов нефти. (утв. Приказом Министерства энергетики Российской Федерации № 279 от 30.06.2003). Санкт-Петербург, 2003.

27. Sorption and regeneration of magnetic exfoliated graphite as a new sorbent for oil pollution / Guoliang Wang, Qingrong Sun [and other] // Desalination. 2010. V. 263. I. 1–3. P. 183–188.

28. Masahiro Toyoda, Michio Inagaki. Heavy oil sorption using exfoliated graphite: New application of exfoliated graphite to protect heavy oil pollution // Carbon. V. 38, I. 2. 2000. P. 199–210.

29. Очистка нефтесодержащих сточных вод с помощью природных и искусственных сорбентов / Н.М. Привалова, М.В. Двадненко, А.А. Некрасова [и др.] // Научный журнал КубГАУ. 2015. № 113 (09). 10 с.

30. Сироткина Е. Е., Новоселова Л.Ю. Материалы для адсорбционной очистки воды от нефти и нефтепродуктов // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2005. Т. 13. № 3. С. 359–377.
31. Сорбенты для ликвидации нефтяных загрязнений, полученные автогидролизом древесных отходов / Е. В. Веприкова, Е.А. Терещенко, М. Л. Щипко, Б.Н. Кузнецов // *Экология и промышленность России*. 2011. № 6. С. 16–20.
32. Banerjee S. S., Joshi M. V., Jayaram R. V. Treatment of oil spill by sorption technique using fatty acid grafted sawdust // *Chemosphere*. 2006. Т. 64. № 6. С. 1026–1031.
33. Денисова Т.Р., Шайхиев И.Г., Сиппель И.Я. Увеличение нефтеемкости опилок ясеня обработкой растворами кислот // *Вестник технологического университета*. 2017. Т. 18. № 17. С. 233–235.
34. Сорбирующие материалы, применяемые для очистки территорий и акваторий от нефтяных загрязнений / С.Г. Котов, М.А. Ксенофонтов, В.В. Понарядов [и др.] // *НАУКА И ТЕХНИКА*. 2002. № 1. С. 53–55.
35. Малышкина Е. С., Вялкова Е.И., Осипова Е. Ю. Использование природных сорбентов в процессе очистки воды от нефтепродуктов // *Вестник ТГАСУ*. 2019. №1. С. 188–200.
36. Маалул С. Борьба с нефтяным загрязнением гидросферы сорбентом из отходов производства оливкового масла: специальность: 25.00.36 - Геоэкология (по отраслям): дис. канд. техн. наук. Москва, 2002. 124 с.
37. Pomelo peel modified with acetic anhydride and styrene as new sorbents for removal of oil pollution / Wenbo Chai, Xiaoyan Liua, Junchen Zou [and other] // *Carbohydrate Polymers*. 2015. №132. P. 245–251.
38. Низамов Р. Х. Очистка нефтезагрязненных вод сорбционными материалами на основе отходов валяльно-войлочного производства: специальность: 03.02.08 - Экология (по отраслям): дис. канд. техн. наук. Казань, 2011. 183 с.

39. Патент № 2166362 Российская Федерация, МПК В01J 20/26 E02B 15/04 C02F 1/28. Сорбирующий материал для сбора нефти и нефтепродуктов, способ его получения: заявл. 29.01.1997: опубл. 10.05.2001 / Т.А. Лакина; В.А. Дегтярев. 11 с.

40. Тарасова Т. Ф., Чапалда Д. И., Абдрахимов Ю. Р. Применение резиновой крошки в качестве нефтяного сорбента при аварийных разливах нефти (на примере Оренбургской области) // Вестник ОГУ. 2007. №4. С. 151–157.

41. Янаев Е. Ю. Анализ сорбирующих материалов, применяемых для очистки нефтесодержащих сточных вод. 2014. 2 с.

42. Денисова Т. Р., Шайхиев И. Г., Сиппель И. Я. Использование древесных опилок в качестве сорбента для очистки водных сред от нефти // Журнал экологии и промышленной безопасности. 2015. № 1–2. С. 51–53.

43. Peat-lite waterproof biosorbent for liquidation of accident oil and oil product spills in water and soil / A.V. Nikolayeva, A.S. Dunayeva, M.A. Troshin [and other] // Oil & oil products pipeline transportation: science & technologies. 2016. №2 (22). P. 100–105.

44. Determination of petroleum products in water and other environmental objects. (the review) / I. I. Leonenko, V. P. Antonovich, A. M. Andrianov [and other] // Motody i ob'ekty Khimicheskogo Analiza. 2010. V. 5. № 2. P. 58–72.

45. Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. С. 302–321.

46. Уланова Т. С., Макарова Ю. М. Методы определения содержания нефтепродуктов в водной среде // Научные исследования и инновации. 2010. Т. 4. № 4. С. 120–127.

47. ПНД Ф 14.1:2.116-97 (2004) Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах природных и сточных вод методом колоночной хроматографии с гравиметрическим окончанием. ФГУ "ФЦАО. 18 с.

48. Косолапов И. И. Флуориметрический метод определения содержания нефтепродуктов в воде // Сибирский федеральный университет. 2016. 49 с.

49. Мансур Г. Определение количества нефтепродуктов в воде флуориметрическим методом // Студенческая наука как ресурс инновационного потенциала развития. 2018. С. 161–163.

50. ПНД Ф 14.1 2 4.128-98 (2007) Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах природных, питьевых, сточных вод флуориметрическим методом на анализаторе жидкости "Флюорат-02" (взамен ПНД Ф 14.1:2:4.35-95). НПФ «Люмекс». 26 с.

51. МУК 4.1.1013-01. Определение массовой концентрации нефтепродуктов в воде: методические указания. М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2001. 15 с.

52. ГОСТ Р 51797-2001. Вода питьевая. Метод определения содержания нефтепродуктов: дата введения 2002-07-01. ИПК Издательство стандартов, 2001. 14 с.

53. РД 52.24.476-2007. Массовая концентрация нефтепродуктов в водах. методика выполнения измерений ИК-фотометрическим методом. Ростов-на-Дону, 2007. 33 с.

54. ПНД Ф 14.1 2 5-95. Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации нефтепродуктов в питьевых, поверхностных и сточных водах методом ИК-спектromетрии. ФБУ ФЦАО, 2011. 18 с.

55. ГОСТ 31953-2012. Межгосударственный стандарт. Вода. Определение нефтепродуктов методом газовой хроматографии: дата введения 2014-01-01. Стандартиформ, 2013. 21 с.

56. Чуйкин А. В., Григорьев С. В., Великов А. А. Определение микропримесей нефти в водных образцах хроматографией в потоке водяного пара // Журн. аналит. химии. 2008. Т. 63, № 7. С. 734–744.

## РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗА СОСТАВА ОБРАЗЦА СОРБЕНТА №1

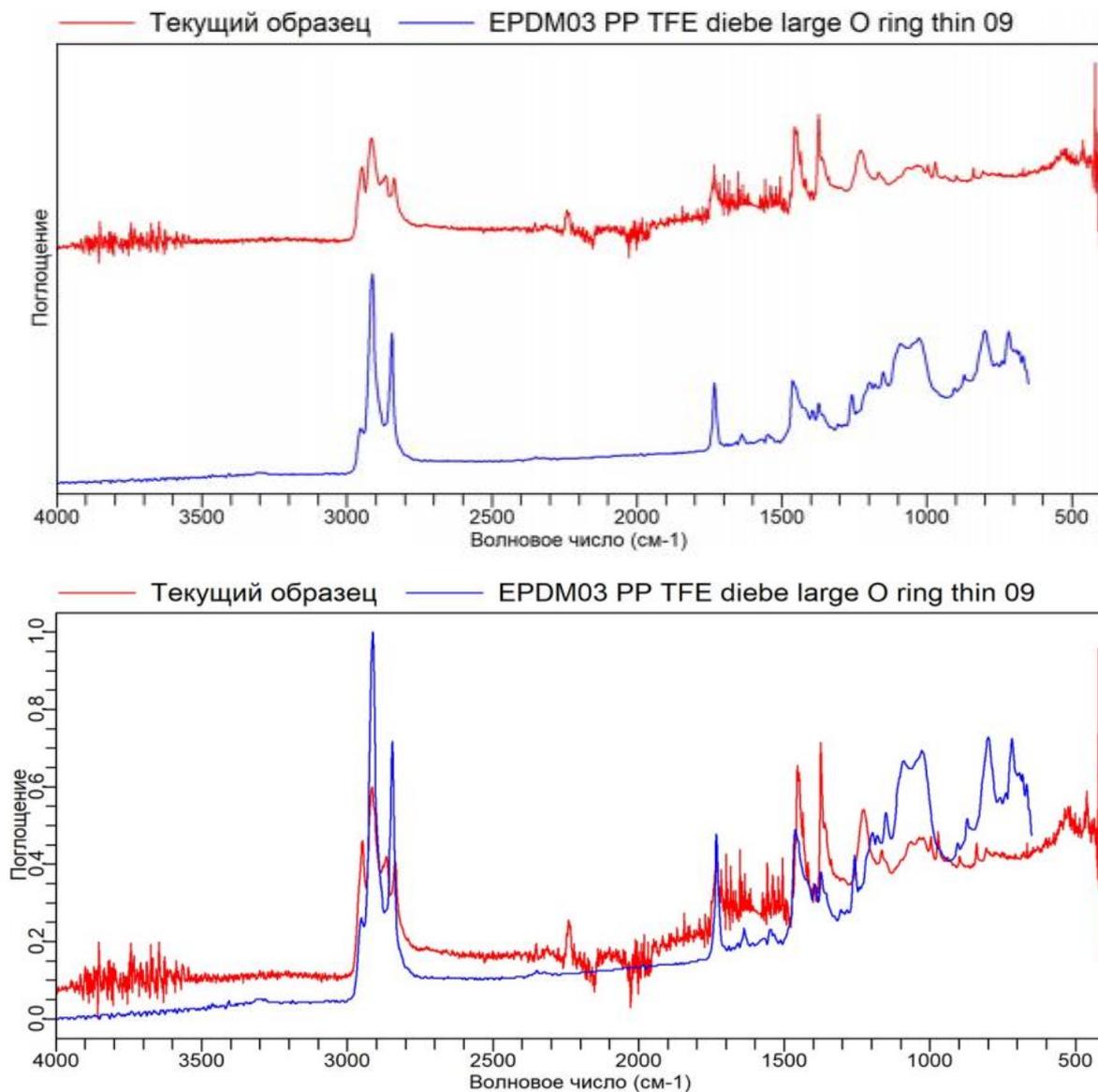


Рис.1. ИК-спектры образца №1 и вещества, найденного в библиотеке данных, из которого предположительно состоит сорбент.

Результаты предположительного состава образца №1, найденные в библиотеке  
данных

Quality	Library	CAS#	Name
0,81818	Agilent Elastomer Oring and Seal Handheld ATR Library (526)		EPDM03 PP TFE diebe large O ring thin 09
0,81300	Agilent Elastomer Oring and Seal Handheld ATR Library (519)		EPDM03 PP TFE diebe large O ring thin 02
0,81188	Agilent Elastomer Oring and Seal Handheld ATR Library (527)		EPDM03 PP TFE diebe large O ring thin 10
0,81171	Agilent Elastomer Oring and Seal Handheld ATR Library (510)		EPDM03 PP TFE diebe large O ring thick 04
0,81114	Agilent Elastomer Oring and Seal Handheld ATR Library (518)		EPDM03 PP TFE diebe large O ring thin 01
0,80986	Agilent Elastomer Oring and Seal Handheld ATR Library (521)		EPDM03 PP TFE diebe large O ring thin 04

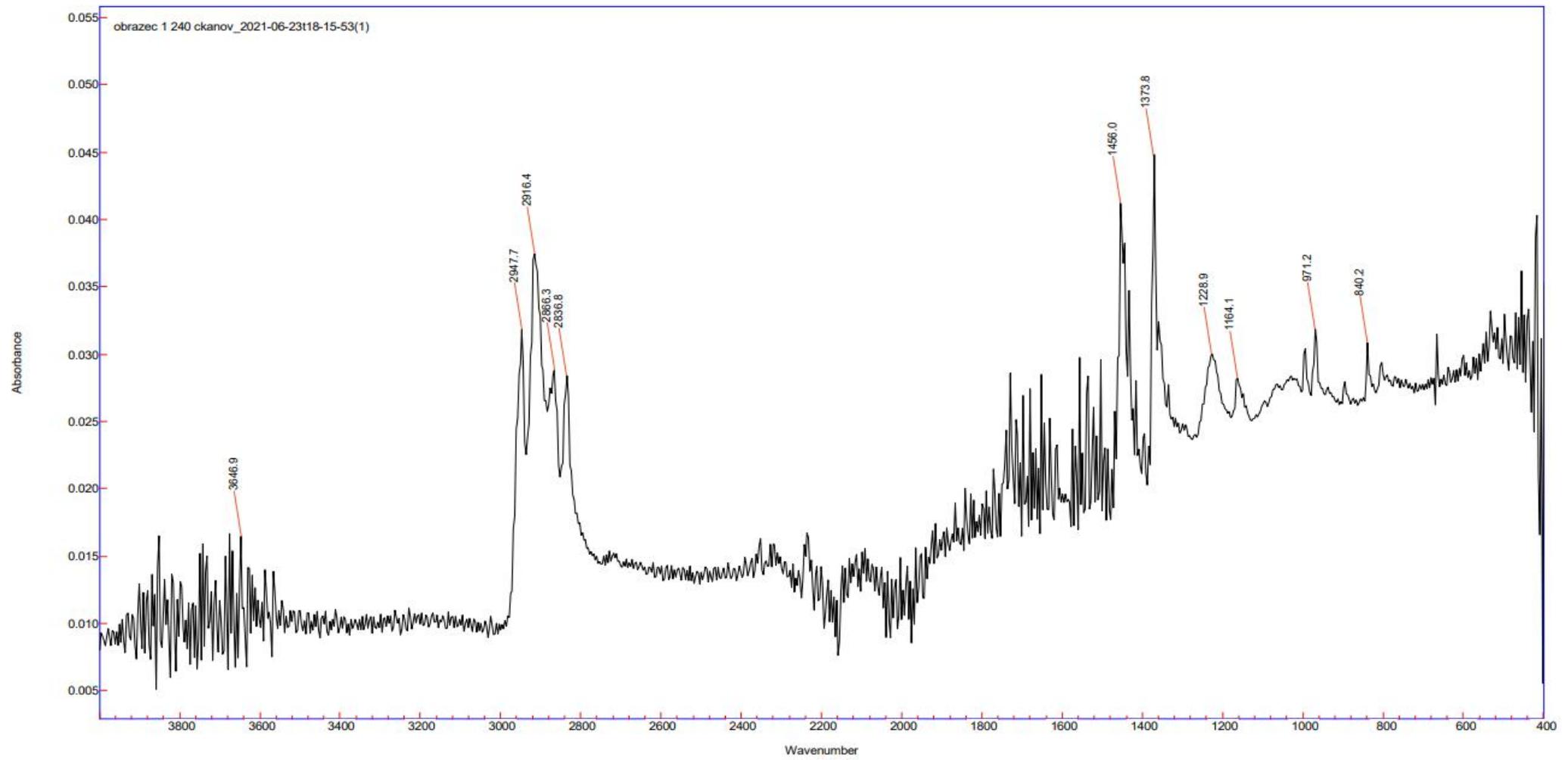


Рис. 2. Полный ИК-спектр образца №1 с указанием волновых чисел.

## РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗА СОСТАВА ОБРАЗЦА СОРБЕНТА №2

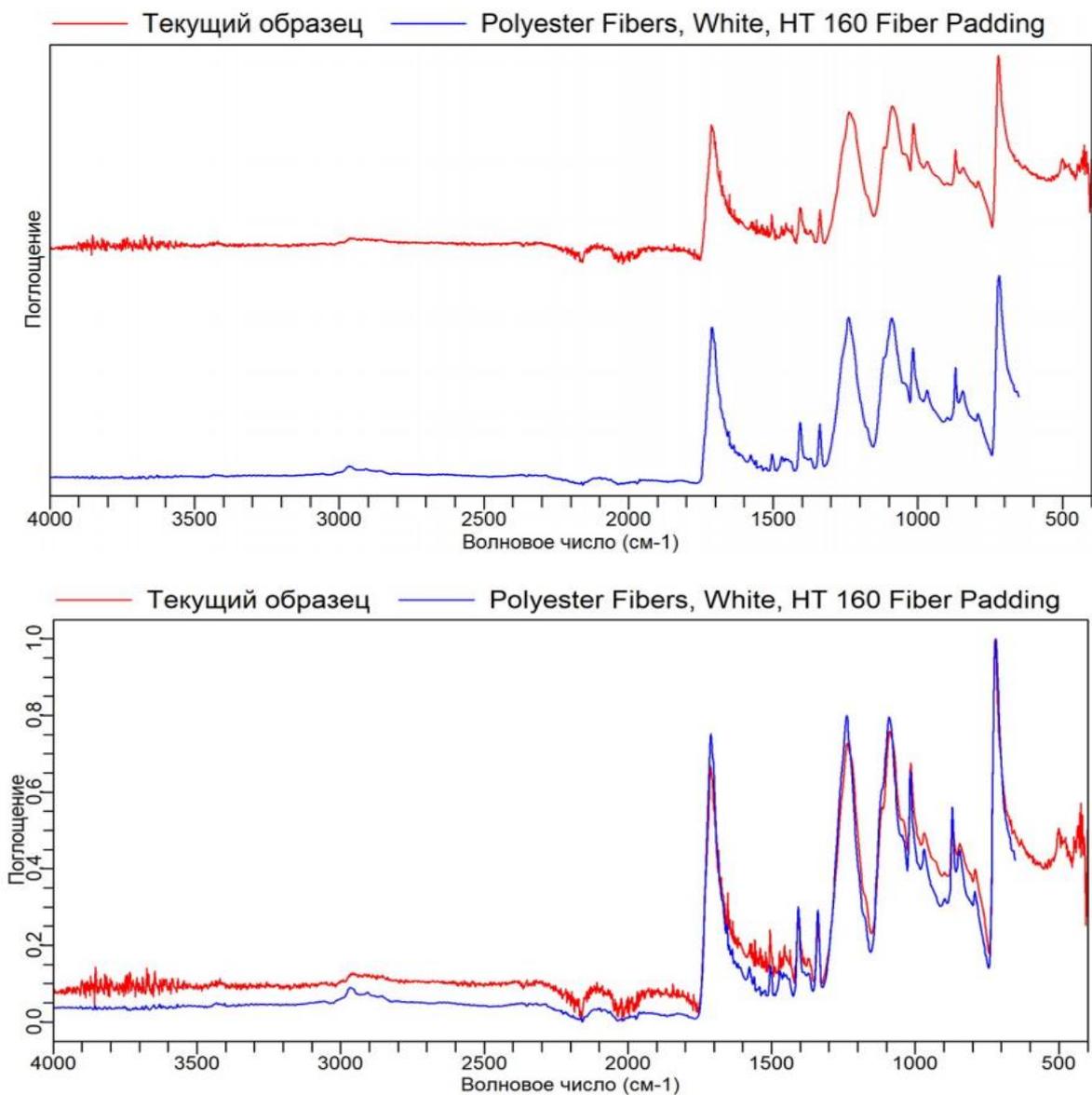


Рис.3. ИК-спектры образца №2 и вещества, найденного в библиотеке данных, из которого предположительно состоит сорбент.

Результаты предположительного состава образца №2, найденные в библиотеке данных

Quality	Library	CAS#	Name
0,98093	Agilent Polymer Handheld ATR Library (101)		Polyester Fibers, White, HT 160 Fiber Padding
0,93029	Agilent Polymer Handheld ATR Library (105)		polyethylene terephthalate, black with weak CaCO <sub>3</sub> filler

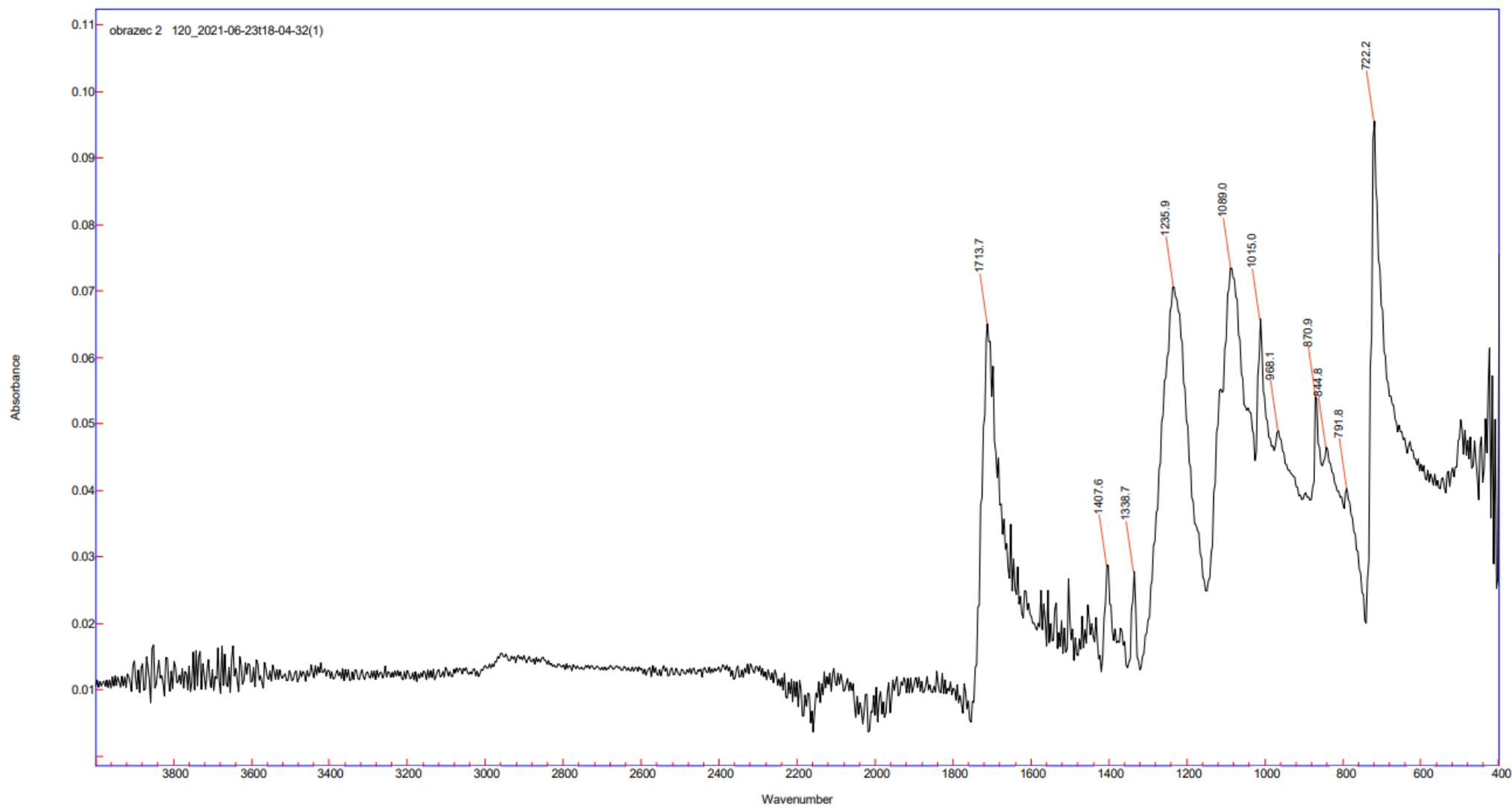


Рис.4. Полный ИК-спектр образца №2 с указанием волновых чисел.