УДК 502.55+ 541.183+576.8= 661.185-1

## ШВЕЦ Д.И., КАЛЕНЮК А.А., СУПРУНЕНКО К.А.

## ЭКСТРАКЦИОННЫЕ МЕТОДЫ — ИНДИКАТОР ЭФФЕКТИВНОСТИ СВЯЗЫВАНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ В УСЛОВИЯХ ДИНАМИЧЕСКОЙ НЕУСТОЙЧИВОСТИ

Проведений аналіз експериментальних даних, направлених на розробку сорбентів і сорбційних технологій локалізації нафтопродуктів при їх "динамічній нестій-кості". Крім того, викладені результати використання методів екстракцій для аналізу, як ступеня біодеструкції, так і моніторингу прибережних зон, а також придонних шарів, забруднених нафтопродуктами.

Проведен анализ экспериментальных данных, направленных на разработку сорбентов и сорбционных технологий локализации нефтепродуктов при их "динамической неустойчивости". Кроме того, изложены результаты использования экстракционных методов для анализа, как степени биодеструкции, так и мониторинга прибрежных зон, а также придонных слоев, загрязненных нефтепродуктами.

The analysis of experimental data, directed for development of sorbents and sorption technologies of localization of raw oils at their "dynamic instability" is conducted. In addition, the results of the extraction methods use for analysis, both degree of biodestruction and monitoring of coastal areas, and also benthic layers, pollutioned by raw oils. are expounded

Сорбционные технологии нового поколения все шире используются для решения экологических задач, в первую очередь, обусловленных разливами нефти и нефтепродуктов.

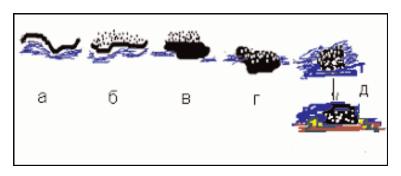
Существующие методы контроля в большинстве случаев позволяют обеспечить мониторинг нефтепродуктов в объектах окружающей среды, Однако ситуация значительно осложняется при нахождении нефтепродуктов в условиях динамической неустойчивости. Часть нефтепродуктов может опускаться в придонные слои, а затем, при определенных условиях, снова всплывать на поверхность. Именно такая ситуация характерна для аварийного разлива мазута в ноябре 2007 г. в Керченском заливе Черного моря. Во многих случаях аварийные разливы нефтепродуктов загрязняют прибрежную зону и после сбора представляют собой смесь с песком, галькой и водорослями. Конгломераты такого типа могут быть утилизированы только с применением биосорбентов, способных обеспечить биодеструкцию нефтепродуктов, как в аэробных, так и анаэробных условиях. Мониторинг состояния нефтепродуктов в обоих случаях усложняется тем, что в процессе биодеструкции с использованием композиционных сорбентов различной природы появляются промежуточные продукты разложения. В таких случаях известные методы анализа нефтепродуктов мало неприемлемы и достаточно сложны.

Поэтому среди проблем, решаемых при ликвидации экологических катастроф,

обусловленных разливами нефтепродуктов на поверхности морских акваторий, проблема локализации нефтепродуктов, находящихся в состоянии динамической неустойчивости является наиболее актуальной.

Учитывая непредсказуемость поведения нефтепродуктов в условиях "динамической неустойчивости" (пример, Керчь, 11 ноября 2007 г.), в работе проведен анализ экспериментальных данных авторов, направленных на разработку сорбентов и сорбционных технологий локализации нефтепродуктов при их "динамической неустойчивости". Кроме того, изложены результаты использования экстракционных методов для анализа, как степени биодеструкции, так и мониторинга прибрежных зон, а также придонных слоев, загрязненных нефтепродуктами.

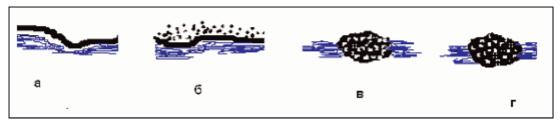
На рис.1 приведены схема поведения мазута на поверхности морской воды в зависимости от ее температуры.



*Рис.1.* Схема поведения пленки мазута на поверхности воды при различных температурах: a/-исходная, с сорбентом при:  $6/+15^{\circ}$ C,  $B/+8^{\circ}$ C,

Видно, что с понижением температуры воды от +15 °C до +2 °C наблюдается постепенное превращение пленки мазута в каплеобразную форму, которая погружается на дно при температуре ниже +4 °C. С другой стороны, обратное повышение температуры до +15 °C приводит к всплытию мазута на поверхность, что реально может произойти в Керчи при повышении температуры морской воды весной и летом 2008 года. Такое поведение мазута в морской воде, которое названо нами "динамической неустойчивостью", стало исходной точкой для проведения экспериментальных исследований. Исследования по связыванию мазута в условиях "динамической неустойчивостью" проводились в трех направлениях: первое — связывание мазута сразу после попадания его на поверхность воды, второе — связывание мазута после длительного пребывания в воде (в течение нескольких суток), третье — связывание мазута, находящегося в придонном слое. Каждое из перечисленных направлений является отдельной независимой задачей и требует для её решения сорбентов и сорбционных подходов, отличающихся друг от друга.

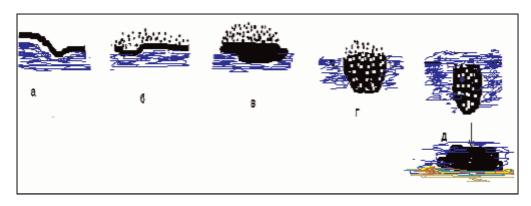
Рассмотрим более детально особенности связывания мазута на поверхности воды. Вариант 1 — мазут на поверхности воды (сразу после разлива). На рис.2 приведены схема протекания процесса связывания мазута углеродным сорбентом, полученным на основе отходов сельскохозяйственной продукции.



*Puc.2.* Схема поведения пленки мазута на воде со временем: а/-исходная, б/-с сорбентом, конгломерат мазут-сорбент, в/-через 1 день, г/-через 40 дней

Видно, что мазутная пленка связывается углеродным сорбентом в течение нескольких минут и, в дальнейшем, находится в связанном состоянии длительное время— в условиях проведенных экспериментов— в течение 30-40 дней.

Вариант 2 — мазут на поверхности воды после длительного (в течение нескольких суток). Возможны два пути решения. Первый — мазут связывается углеродным сорбентом по варианту 1 и, в дальнейшем, сорбированный мазут достаточно легко собран с применением небольших морских транспортных средств. Второй — в условиях неэффективности применения углеродных сорбентов для связывания на водной поверхности очень тонких пленок мазута можно считать целесообразным его связывание экологически чистым сорбентом с последующим погружением сорбированного мазута в придонный слой и дальнейшим его разложением в придонном слое с помощью природной ассоциации микроорганизмов. На рис. 3 приведены схемы процесса связывания мазута комбинированным сорбентов и погружением его в придонный слой.

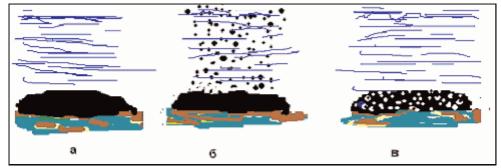


*Puc.3.* Схема связывания пленки мазута и погружения в придонный слой (T +10°C): а/-исходная, б/-с сорбентом, в/-с избыточным количеством сорбента, г/-формирование капли, д/-погружение в придонный слой.

Видно, что при контакте сорбента с мазутом на водной поверхности наблюдается образование каплевидной формы конгломерата мазут-сорбент, который постепенно начинает опускаться и, в конечном итоге, при достижении плотности больше плотности воды, каплевидная структура опускается мгновенно в придонный слой. В последующем микробная культура природного происхождения обеспечивает биоразложение мазута в придонном слое без нанесения вреда флоре и фауне придонного слоя. Вариант 3 — мазут с учетом температурных факторов находится в придонном слое в условиях "динамической неустойчивости". В условиях повышения температуры до +15 °C возможно всплытие мазута на поверхность. Для предупреждения процессов такого типа, представляющих опасность для человека, флоры и фауны наиболее приемлемым представляется локализация мазута непосредственно в придонном слое с использованием специальных сорбентов, способных локализовать мазут именно в придонном слое с дальнейшим его разложением в придонном слое с помощью природной ассоциации микроорганизмов на углекислый газ и воду. На рис. 4 приведены схема процесса связывания мазута, находящегося в придонном слое.

На рис. 5 приведены экспериментальные данные по кинетике связывания мазута на поверхности воды и его опускания в придонный слой, а на рис. 6 приведены данные о процессе биоразложения мазута, находящегося в придонном слое.

Из анализа данных рис. 5 и 6 видно, что даже в анаэробных условиях имеет место биодеструкция нефтепродуктов с достаточно высокой скоростью.



*Puc.4.* Схема связывания мазута в придонном слое: а/ –исходная капля, б/ –внесение сорбента, в /-конгломерат мазут-сорбент

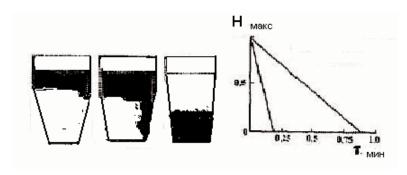


Рис. 5. Кинетика связывания и погружения мазута в придонный слой



Рис. б. Кинетика процесса биоразложения мазута, находящегося в придонном слое

Изложенное выше позволяет сделать вывод, что полученные результаты и предложенные схемы показывают возможность получения и практическую работоспособность комбинированных сорбентов различного типа для локализации и биодеструкции мазута, находящегося в условиях динамической неустойчивости. Они были апробированы в лабораторных условиях на модельных системах и показано, что сорбенты успешно работают на различных этапах процесса связывания мазута как на поверхности морских акваторий, так и находящегося в придонном слое. Полученные результаты могут быть также использованы для анализа содержания нефтепродуктов при биодеструкции в аэробных и анаэробных условиях с учетом высокой эффективности разработанных композиционных сорбентов как аналитических реагентов для концентрирования нефтепродуктов.

Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины, г. Киев

Поступило в редакцию 22.05.2008