

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и инженерной экологии

Кафедра «Рациональное природопользование и ресурсосбережение»

УТВЕРЖДАЮ

Завкафедрой «РПиР»

М.В. Кравцова

(подпись)

(И.О. Фамилия)

«26» января 2017г.

ЗАДАНИЕ
на выполнение бакалаврской работы

Студент: Кротова Марина Леонидовна

1. Тема: Разработка биосорбционного комплекса очистки воды от нефтяных загрязнений
2. Срок сдачи студентом законченной бакалаврской работы 14. 06. 2017г.
3. Исходные данные к выпускной квалификационной работе:
 - 3.1. Метод биологической очистки химических загрязнений сточных вод
 - 3.2. Технологические особенности биологической очистки сточных вод на ООО «СИБУР Тольятти»
4. Содержание выпускной квалификационной работы:
 - 4.1. Теоретический анализ проблемы очистки воды от нефтяных загрязнений. Особенности нефтяных загрязнений природной воды и сточных вод.
 - 4.2. Сравнительный анализ способов и методов очистки сточных вод и природных водоемов от нефтяных загрязнений. Патентный поиск сорбционных фильтров.
 - 4.3. Разработка экспериментальной модели биосорбционных фильтров очистки природных водоемов от нефтяной пленки.

4.4. Проведение экспериментальных исследований эффективности биосорбционных материалов в очистке воды от нефтяного пятна.

4.5. Разработать технологическое решение применения биосорбционного комплекса и провести эколого-экономический расчет предлагаемых технологических решений.

5. Дата выдачи задания « 26 » января 2017г.

Руководитель бакалаврской работы

(подпись)

В. В Заболотских

(И.О. Фамилия)

Задание принял к исполнению

(подпись)

М. Л. Кротова

(И.О. Фамилия)

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и инженерной экологии

Кафедра «Рациональное природопользование и ресурсосбережение»

УТВЕРЖДАЮ

Завкафедрой «РПиР»

М.В. Кравцова

(подпись)

(И.О. Фамилия)

«26» января 2017г.

КАЛЕНДАРНЫЙ ПЛАН
выполнения бакалаврской работы

Студента: Кротовой Марины Леонидовны

по теме: Разработка сорбционных комплексов очистки воды от нефтяных загрязнений

Наименование раздела работы	Плановый срок выполнения раздела	Фактический срок выполнения раздела	Отметка о выполнении	Подпись руководителя
Введение	17.05.2017	17.05.2017	выполнено	
Теоретический анализ проблемы очистки воды от нефтяных загрязнений. Особенности нефтяных загрязнений природной воды и сточных вод	19.05.2017	19.05.2017	выполнено	
Сравнительный анализ способов и методов очистки сточных вод и природных водоемов от нефтяных загрязнений. Патентный поиск сорбционных фильтров	22.05.2017	22.05.2017	выполнено	
Разработка экспериментальной модели биосорбционных фильтров очистки природных водоемов от нефтяной пленки.	25.05.2017	25.05.2017	выполнено	

Проведение экспериментальных исследований эффективности биосорбционных материалов в очистке воды от нефтяного пятна.	29.05.2017	29.05.2017	выполнено	
Разработать технологическое решение применения биосорбционного комплекса и провести эколого-экономический расчет предлагаемых технологических решений.	2.05.2017	2.06.2017	выполнено	
Заключение	5.06.2017	5.06.2017	Выполнено	

Руководитель бакалаврской работы

(подпись)

В. В. Заболотских

(И.О. Фамилия)

Задание принял к исполнению

(подпись)

М. Л. Кротова

(И.О. Фамилия)

АННОТАЦИЯ

Бакалаврскую работу выполнил: Кротова М.Л.

Тема работы: «Разработка биосорбционного комплекса очистки воды от нефтяных загрязнений».

Научный руководитель: Заболотских В.В.

Цель бакалаврской работы – снижение антропогенного воздействия нефти на природные водоемы на основе разработки биосорбционного комплекса очистки нефтяных загрязнений с поверхности воды.

Краткие выводы по бакалаврской работе: В работе были проанализированы проблемы, способы и методы очистки природной воды и сточных вод, проведены экспериментальные исследования по очистке воды от нефти в лабораторных условиях и разработана экспериментальная модель установки биофильтра для очистки природных водоемов.

Бакалаврская работа состоит из введения, трех разделов, заключения, списка использованных источников.

Во введении обосновывается актуальность проводимого исследования, описывается цель, задачи и предмет исследования. В первой части проанализированы существующие проблемы, способы и методы очистки воды от нефтяных загрязнений. Во второй части проведены экспериментальные исследования по очистке воды от нефти в лабораторных условиях и разработана экспериментальная модель установки биофильтра для очистки природных водоемов. В третьей части проведен эколого-экономический расчет предлагаемых технологических решений.

Структура и объем работы. Работа состоит из введения, 3-х разделов, заключения, списка литературы из 60 источников. Общий объем работы, без приложений 58 страниц машинописного текста, в том числе таблиц - 13, рисунков – 6.

ABSTRACT

The title of the work is «The Development of Sorption Complexes for Water Purification from Oil Pollution».

The aim of the bachelor's work is to reduce of anthropogenic impact of oil on natural reservoirs on the basis of the development of a biosorption complex for cleaning oil contamination from the surface of water.

The work analyzed the problems, methods and methods for purifying natural water and wastewater, conducted experimental studies on the purification of water from oil in laboratory conditions, and developed an experimental model for the installation of a biofilter for the purification of natural reservoirs.

The thesis consists of introduction, three chapters, conclusion, list of references.

In the introduction, the relevance of the conducted research is justified, the goal, objectives and subject of the study are described. In the first chapter, the existing problems, methods and methods for cleaning water from oil contamination are analyzed. In the second chapter, experimental studies have been carried out to purify water from oil in laboratory conditions and an experimental model of a biofilter installation for purifying natural reservoirs has been developed. In the third chapter, the ecological and economic calculation of the proposed technological solutions is carried out.

The work consists of introduction, 3 chapters, conclusion, a list of references(60 sources), 13 tables, 6 figures.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	9
1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОБЛЕМЫ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ НЕФТЯНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ.....	11
1.1 Проблемы очистки воды от нефтяных загрязнений.....	11
1.2 Особенности нефтяных загрязнений природной воды и сточных вод.....	13
1.3 Сравнительный анализ способов и методов очистки сточных вод и природных водоемов от нефтяных загрязнений.....	16
1.4 Патентный поиск сорбционных фильтров.....	24
2. РАЗРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ МОДЕЛИ БИОСОРБЦИОННЫХ ФИЛЬТРОВ ОЧИСТКИ ПРИРОДНЫХ ВОДОЕМОВ ОТ НЕФТЯНОЙ ПЛЕНКИ.....	29
2.1 Экспериментальное получение биосорбционных материалов из синтетических и растительных сорбентов.....	29
2.2 Проведение экспериментальных исследований эффективности биосорбционных материалов в очистке воды от нефтяного пятна.....	40
3. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО РЕШЕНИЯ ПРИМЕНЕНИЯ БИОСОРБЦИОННОГО КОМПЛЕКСА	42
3.1 Расчет себестоимости биосорбционного комплекса на основе синтетических и растительных сорбентов.....	46
3.2 Экономическое обоснование использования биосорбционного комплекса на основе синтетических и растительных материалов.....	50
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	52
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	53

ВВЕДЕНИЕ

Трудно переоценить роль нефти в современной мировой экономике. Нефть – это первичное сырьё для производства современных синтетических материалов, транспортных топлив, занимающее важное место в структуре топливно-энергетических балансов. Продукты её переработки используются в производстве электроэнергии и тепла. Использование нефти определяет уровень экономического развития и жизни современного человека. Вместе с тем следует отметить, что на всех стадиях нефтепользования, начиная от добычи нефти и заканчивая утилизацией ее отходов, происходит загрязнение окружающей среды. И чем больший объем работ выполняется, тем сильнее их отрицательное влияние на окружающую среду. Аварийные ситуации при этом лишь увеличивают и концентрируют это влияние [3].

Актуальность темы исследования. Проблема борьбы с разливами нефти и нефтепродуктов при авариях в настоящее время является актуальной для всего мира. Большое количество нефти поступает в природные воды при ее перевозках водным путем, со сточными водами предприятий нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности. Разливы, утечки нефти и нефтепродуктов, а также отходы производства, как показывает практика, неизбежны при их добыче, переработке и транспортировке. Основное количество аварийных ситуаций регистрируется на предприятиях нефтедобывающей промышленности и трубопроводного транспорта. В отличие от локально расположенных предприятий, здесь практически невозможно предусмотреть меры по защите окружающей среды на всей протяженности, достигающей многих тысяч километров. Наибольшую экологическую опасность представляют разливы нефти на поверхности морей, водоемов и рек, так как при этом в течение нескольких часов тонкая пленка нефтепродуктов может покрыть десятки и сотни квадратных километров водной поверхности, перемещаясь с течением воды, и разливы нефти довольно сложно локализовать. Образующаяся при

этом на водной поверхности пленка углеводородов препятствует поступлению кислорода в воду, нарушается воздухообмен. Кроме того, часть вредных углеводородов растворяется в воде и пагубно воздействует на обитателей гидросферы [1].

Цель работы: снижение антропогенного воздействия нефти на природные водоемы на основе разработки биосорбционного комплекса очистки нефтяных загрязнений с поверхности воды.

Для достижения поставленной цели сформулированы задачи исследований:

1. Провести теоретический анализ проблемы очистки воды от нефтяных загрязнений.

2. Провести сравнительный анализ способов и методов очистки сточных вод и природных водоемов от нефтяных загрязнений.

3. Разработать экспериментальные модели биосорбентов на основе различных материалов носителей микроорганизмов-нефтедеструкторов для очистки воды от нефтяной плёнки и оценить их эффективность в лабораторных условиях.

4. Разработать модель биофильтрационного бона на основе эффективных биосорбентов для очистки воды от нефтяных аварийных разливов.

1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОБЛЕМЫ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ НЕФТЯНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

1.1 Проблемы очистки воды от нефтяных загрязнений

В настоящее время существует острая проблема загрязнения окружающей среды нефтью и нефтепродуктами. Это связано, прежде всего, с развитием нефтяной отрасли. Процессы добычи, транспортировки, переработки и утилизации зачастую сопровождаются выделениями вредных веществ в атмосферу и разливами нефтепродуктов. Таким образом, нефть и нефтепродукты попадают в окружающую среду и наносят ей значительный экологический ущерб. Страдают все компоненты экосистемы: почвы, водоёмы, атмосфера, растительный и животный мир. Безопасность жизнедеятельности человека находится под угрозой. Многообразие существующих методов и активный поиск новой технологии, позволяющий эффективно бороться с загрязнениями нефтью и нефтепродуктами и при этом обладающей низкой стоимостью, доказывает актуальность существующей проблемы. На данный момент существуют различные способы и вещества, позволяющие бороться с загрязнениями нефтепродуктами. Все они имеют свои достоинства и недостатки [6].

При выборе метода ликвидации разлива нефти, попавшей в окружающую среду, нужно исходить из следующих принципов:

- проведение работ в кратчайшие сроки;
- проведение операции по ликвидации разлива нефти не должно нанести больший экологический ущерб, чем сам аварийный разлив [2].

Рассмотрим наиболее популярные из них.

Термический метод. Термический метод. Этот метод является малоэффективным и незначительным, так как тонкий слой нефти (менее 3 мм) гореть не будет, из-за охлаждающего действия воды. Так же проблемой этого метода является то, что горючие фракции улетучиваются довольно-таки быстро, это тоже мешает горению. Например, чтобы ликвидировать

последствия экологической катастрофы, которая произошла из-за аварии "Торри Каньон", танкер бомбили и поджигали, но это не принесло особых результатов, сгорело только 1/5 – 1/6 часть нефти [14].

Механический метод. В практике ликвидация нефти с поверхности воды осуществляется с помощью нефтесборщиков различных модификаций. Однако очистка таким методом обходится почти в два раза дороже, так как нефтесборщики вместе с нефтью всасывают ещё и 40-80% воды, которую в свою очередь тоже нужно очищать до ПДК как от плавающей, так и от эмульгированной нефти, прежде чем сбрасывать её обратно в водоем. Отсюда себестоимость очистки единицы площади, загрязненной нефтью, возрастает практически вдвое. А при толщине нефтяной пленки 1–3 мм и меньше, использование нефтесборщиков не рационально [39].

Химический метод. Уменьшение размера нефтяных частиц увеличивает скорость процесса самоочищения водоема от нефтяных загрязнений, но оказывает более негативное воздействие на фауну водоема, чем находящаяся на поверхности воды нефтяная пленка. Это доказано экспериментально. Вредные соединения, находящиеся в нефти и нефтепродуктах, могут накапливаться в морских организмах. Например, канцерогенные полициклические углеводороды, накопленные гидробионтами могут проходить через многих представителей морской пищевой цепи, не претерпевая никаких изменений. Расход детергентов при эмульгировании нефтяной пленки составляет 25% от массы нефти, а их токсичность для морских организмов иногда порядком выше токсичности нефти и их применение зачастую только наносит еще больший вред флоре и фауне водоема. В результате эмульгирования нефть разбивается на мельчайшие капли и чем мельче капельки, тем легче она попадает в организм обитателей водоема. При использовании ПАВ, нефть рассеивается по поверхности, но нефтяное загрязнение меньше не становится, а привносится ещё и дополнительное очень токсичное загрязнение в виде детергентов [15].

Микробиологический метод. Сам метод сформированный на основе разложения нефти с помощью нефтеокисляющих бактерий. На основе десятка известных штаммов нефтеокисляющих бактерий изготавливают сухой порошок с массовой долей влаги примерно 10% в сочетании с биогенными солями для подкормки и активизации этих бактерий на первоначальном этапе. Данный процесс применяется при низкой концентрации загрязнения. Этот метод ликвидации нефтеразливов в практике применяется очень редко, поскольку существует масса ограничивающих факторов, например: скорость и полнота деградации нефти нефтеокисляющими бактериями зависит от температуры воды, численности бактерий и их физиологической активности. При температуре +10°C активность нефтеокисляющих бактерий очень слабая. Оптимальная температура для них 20–45 °C [16].

Все эти ограничительные факторы не позволяют широко применять на практике этот метод для ликвидации нефтеразливов.

Физико-химический метод. Из всех способов борьбы с нефтяными загрязнениями на поверхности воды использование сорбентов, с экологической точки зрения, является наиболее безопасным. Такие вещества должны обладать высокой флотационной и нефтеудерживающей способностью, а так же должны иметь высокую поглощательную способность (не менее 8-10кг/кг сорбента) [17].

1.2 Особенности нефтяных загрязнений природной воды и сточных вод

Различие свойств нефти и воды обуславливает особенности их нахождения в поверхностных и подземных водах. Нефть и нефтепродукты представляют собой смесь углеводородов с различной растворимостью в воде:

Таблица 1 - Растворимость нефтепродуктов в воде

Виды нефтепродуктов	Растворимость в воде мг/дм³
Нефть	10-50
бензин	9-55
керосин	2-5
Дизельное топливо	8-22

Растворимость углеводородов увеличивается в ряду: ароматические, циклопарафиновые, парафиновые. Растворимая доля нефти в воде от всей ее массы мала и равна $5 \cdot 10^{-3}$ %, но при этом необходимо учитывать два обстоятельства: первое, в число растворяющихся компонентов нефти попадают наиболее токсичные ее компоненты. Второе, нефть может образовывать с водой стойкие эмульсии, так что в толщу воды может перейти до 15% всей нефти [52].

При смешивании нефти с водой образуется два типа эмульсий: прямая - «нефть в воде» и обратная - «вода в нефти». Прямые эмульсии, состоящие из капелек нефти диаметром до 0.5 мкм, менее устойчивы и характерны для нефти, содержащих поверхностно активные вещества [37].

Вязкие обратные эмульсии после удаления из них летучих фракций сохраняются на поверхности в виде тонкой нефтяной пленки, которая перемещается со скоростью примерно в два раза большей, чем скорость течения воды. При соприкосновении с берегом и прибрежной растительностью нефтяная пленка оседает на них. В процессе распространения по поверхности воды легкие фракции нефти частично испаряются, растворяются, а тяжелые опускаются в толщу воды, оседают на дно, загрязняя донные отложения. В таблице 3 приведена классификация нефтяного загрязнения поверхностных водоемов.

Таблица 2 – Классификация нефтяного загрязнения водоемов

Категория загрязнения	Характеристика загрязнения	Содержание нефти, мг/л
Слабое	<p>Нефтяная пленка отсутствует, привкус нефти слабый, запах не ощущается. Загрязнение не оказывает влияния на газовый режим, минерализацию, окисляемость и БПК воды. Рыба в водоеме обитает нормально, размножается, но имеет привкус нефтепродуктов. Отрицательное влияние на планктон незначительно, на бентос – не установлено.</p>	<1.0
Среднее	<p>Вода имеет запах и привкус нефти, поверхность покрыта отдельными нефтяными пятнами. Влияние на газовый режим, минерализацию, окисляемость и БПК воды незначительно или не наблюдается. Рыба в водоеме обитает, но имеет привкус нефтепродуктов. Наблюдаются случаи гибели личинок рыб и нарушения нормального развития икры и представителей бентоса и планктона.</p>	1-10
Сильное	<p>Вода имеет запах и привкус нефти, отдельные участки её поверхности покрыты нефтяной пленкой. Наблюдается изменение газового режима, минерализации, окисляемости и БПК воды. Рыба избегает таких участков водоема. При случайной задержке в этой зоне она погибает. Личинки рыб и икра гибнут. Планктон и бентос отсутствуют.</p>	10-30
Очень сильное	<p>Вода имеет сильный запах и привкус нефти, поверхность покрыта сплошной нефтяной пленкой. Берега и растительность покрыты нефтью или мазутом.</p> <p>Планктон и бентос в воде отсутствуют. Вода непригодна для водопользования.</p>	>30

Установить прямую связь между объемом утечки и площадью загрязнений поверхности воды, дна водоема, его берегов, а также стойкость загрязнений весьма трудно. Ориентировочную оценку площади загрязнения можно получить, пользуясь данными С.М. Драчева (таблица 4).

Таблица 3 - Внешний вид нефтяного загрязнения в зависимости от объема разлитой нефти (по С.М. Драчеву)

Количество разлитой нефти л/км²	Внешний вид
38	Отдельные пятна, едва видимые при хорошей освещенности.
76	Отдельные пятна с серебристым блеском.
152-304	Пятна и радужные пленки нефти на поверхности воды, отдельные загрязненные нефтью участки берега и прибрежной растительности.
1000	Пятна и пленки нефти на большей части поверхности воды; берега и прибрежная растительность покрыты нефтью, нефть всплывает при взмучивании дна.
2000	Коричневая пленка нефти (видна и при сильном волнении). Берега и прибрежная растительность покрыты нефтью. Нефть всплывает при взмучивании дна.

1.3 Сравнительный анализ способов и методов очистки сточных вод и природных водоемов от нефтяных загрязнений

Нефтесодержащие воды подразделяются на две разные группы: первая – это воды естественных водоемов, загрязненные в результате аварийных и не санкционированных сбросов нефтепродуктов, а также за счет поверхностных стоков с городских и промышленных площадок. Вторая – это сточные воды, образующиеся в результате технологических процессов на объектах добычи, хранения, переработки и транспортировки нефти, мойки любого вида транспорта. Жесткие требования к качеству воды питьевого и

хозяйственно-бытового назначения по содержанию нефтепродуктов диктует необходимость удаления нефтяных загрязнений из поверхностных и сточных вод, которые подлежат повторному использованию или сливу в природные водоемы [46].

Технологические схемы очистки от нефтепродуктов для этих групп загрязненных вод отличаются принципиально. Однако объединяет их эффективное использование для удаления поллютанта на разных стадиях сорбционных материалов.

Нефтяные сорбенты - материалы, применяемые для сбора нефти и нефтепродуктов с поверхности водоемов [38]. Для определения качества нефтяных сорбентов используют три основных показателя: нефтепоглощение, водопоглощение, плавучесть. Эффективность сорбентов для сбора нефти оценивают в первую очередь по значению нефтеемкости. Высокое водопоглощение можно устранить практически для всех материалов дополнительной гидрофобизацией. Материалы с низкой плавучестью могут эффективно использоваться в изделиях с армирующей оболочкой – бонах, матах, салфетках, губках [6].

Для производства нефтяных сорбентов применяют разнообразное сырье. Свойства некоторых материалов, которые используются при сборе нефти или служат основой для получения нефтяных сорбентов, приведены в таблице 1.

Таблица 4 - Свойства различных материалов для сбора нефти

Материал	Нефтепоглощение, г/г	Водопоглощение, г/г	Степень отжима нефти, %
Природные органические материалы			
Солома пшеничная	4,1	4,2	36
Кора осины	0,5	0,8	25
Древесные опилки	1,7	4,3	10-20

Отходы ватного производства	8,3	0,26	60
торф	17,7	24,3	74
Макропористый технический углерод	4,0-4,5	0-1,0	10-81
Синтетические органические материалы			
Пенополистирол: волокно	7,0-12,0	6,0-11,5	80-90
Полипропилен: волокно	12-40	1-6	40-80
Каучуковая крошка	5,1	0,3	0
Фенолформальдегидная смола (порошок)	4,4	14,5	0
Поролон: листовой	14,5-35,2	1,3-25,9	75-85
Синтепон	46,3	42-52	94
Неорганические материалы			
Вспененный никель	2,9	3,0	0
Стекловолокно	5,4	1,7	60
Графит модифицированный	40,0-60,0	0,5-10,0	10-65
Базальтовое волокно модифицированное	37	0,5	27

По механизму удаления нефти различают сорбенты, для которых доминирует физическая поверхностная сорбция. Здесь сбор нефти происходит за счет адгезии на поверхность частиц сорбента. В этом случае количество поглощаемых нефтепродуктов определяется величиной удельной поверхности материала и ее свойствами (гидрофобностью и олеофильностью). Как показывают литературные данные, такой механизм сбора нефти и нефтепродуктов реализуется для олеофильных порошковых и гранулированных материалов с закрытой пористой структурой и материалов, в которых поры по размеру недоступны для молекул удаляемого вещества.

Характерным примером этого механизма является сбор нефти с помощью порошковой корбамидо-формальдегидной смолы (размер частиц менее 1 мм), гранулированного полипропилена и пенополистирола [7].

Измельчение сорбирующего материала является наиболее простым способом увеличения площади его поверхности и поглотительной способности по отношению к нефти и нефтепродуктам. При измельчении может достигаться критический размер частиц сорбента, когда процесс смачивания нефтью прекращается, и сорбция не происходит. Реальный предел измельчения в технологии производства нефтяных сорбентов зависит от природы используемого материала и составляет не менее 0,1 мкм [8].

Поглощение нефти и нефтепродуктов гидрофобными порошковыми материалами не сводится только к поверхностной сорбции. Этот процесс в реальных условиях доминирует при очистке поверхности водоемов от мономолекулярных пленок поллютанта.

При контакте твердых олеофильных частиц с толстой пленкой нефти вокруг них образуются мицеллы, взаимодействующие между собой с образованием своеобразной сетчатой структуры. Это приводит к значительному увеличению вязкости суспензии в целом, и при больших концентрациях порошковых сорбентов в нефти наблюдается образование плотных конгломератов. В этом случае порошковые гидрофобные материалы играют роль веществ-сгустителей и приводят к уменьшению площади пятна нефти. При больших концентрациях сыпучих материалов может происходить потопление нефтепродуктов, что из-за большого экологического риска недопустимо [9].

При использовании гранулированного материала с закрытой пористой структурой (например, гранулированный полистирол и полипропилен) размещение нефти возможно лишь между гранулами в слое сорбента за счет капиллярных сил и олеофильности. При достаточной толщине нефтяной пленки происходит эффективное внедрение нефти в зону порозности, но при контакте слоя с водой начинается также всасывание воды в пространство

между гранулами несмотря на гидрофобность сорбента. Жидкость между гранулами удерживается за счет адгезии и капиллярных сил, поэтому в отстойниках под действием гравитации происходит частичное стекание из слоя поглотителя собранной нефти (до 90 %) [10].

Другой вид нефтяных сорбентов – это материалы, для которых характерен процесс поглощения нефти и нефтепродуктов всем объемом. Эффективность нефтепоглощения зависит от химического средства материала сорбента и поглощаемой жидкости и от структуры материала. Поглощение нефти протекает в результате начального быстрого смачивания поверхности сорбента нефтью. Затем нефть более медленно проникает в пористую структуру материала, заполняя все пустоты под действием, в основном, капиллярных сил.

По структурному типу сорбенты делятся на волокнистые и объемно-пористые (с закрытой или открытой структурой пор). Волокнистые материалы представляют собой систему хаотично уложенных свободно распределенных в пространстве тонких нитей. Они, как правило, имеют пространственно неориентированную структуру, позволяющую загрязнениям контактировать с большой поверхностью в единицу времени. Типичными волокнистыми материалами для сбора нефти являются вата, войлок, ткани, синтепон, текстильный горошек, базальтовое волокно и др.

В процессе поглощения нефти волокна сорбентов способны раздвигаться, создавая специфическую структуру сорбент – нефтепродукт, которая после сбора начинает постепенно сжиматься под действием силы тяжести и отцеживать до 20-25 % собранного нефтепродукта [11].

Как показывают данные таблицы 4, все волокнистые сорбенты характеризуются высокой степенью отжима поглощенной нефти. Некоторые поглотители с волокнистой структурой демонстрируют достаточно высокое водопоглощение (синтепон, листовой поролон толщиной 18 мм), что обусловлено низкой гидрофобностью поверхности. Данный недостаток может быть устранен введением специальных гидрофобизирующих добавок.

Необходимо отметить, что для волокнистых поглотителей характерно наличие периода нестационарного состояния структуры материала, в течение которого происходит увеличение объема сорбента от минимального значения при сжатии до максимальной величины при упругом расширении структуры материала. Если сорбент, не обладающий селективностью к нефти, попадает в период нестационарного состояния структуры на зеркало воды с пленкой нефти, то восстанавливающая структура начинает одинаково интенсивно поглощать нефть и воду. Это явление препятствует использованию таких материалов в механизированных устройствах для сбора нефти [12].

Особый интерес представляют волокнистые композиционные нефтеуловители, в которых в качестве наполнителей используются разнообразные растительные отходы. Доступность и дешевизна таких наполнителей позволяют значительно снизить себестоимость синтетических композитов и расширить масштабы их применения для решения экологических задач. Известно, что в таких композитах удается сочетать значительную степень замещения синтетического материала (от 25 % и выше) и высокие показатели нефтяной емкости и возврата нефтепродуктов [13].

В сточных водах нефтепродукты могут находиться в свободном, связанном и растворенном состояниях. Крупнодисперсные, свободные нефтепродукты удаляются в результате отстаивания. Для удаления мелкодисперсных и связанных нефтепродуктов традиционно используют флотационные способы очистки, методы электрокоагуляции и электрофлотации. В результате этих процессов в воде остаются нефтепродукты до 20 мг/л. Более глубокая очистка от мелкодисперсных, особенно эмульгированных, нефтепродуктов до 10 мг/л достигается в процессах фильтрования. Удаление растворенных примесей до 0,5 – 1 мг/л происходит на стадии сорбционной доочистки [5].

Очистка сточных вод до норм промышленного водоснабжения с утилизацией регенерационных растворов (например, сбыв в качестве товарной продукции) характеризуется высокой экономичностью и позволяет не только предотвратить сброс в водоемы сточных вод, но и решить проблему обеспечения народного хозяйства дополнительными водными ресурсами [17].

В связи со сложностью процесса для очистки сточных применяются, как правило, многослойные комбинированные «фильтры» (материалы, устройства, установки, в которых реализуются различные процессы, начиная с фильтрации, коалесценции и заканчивая собственно адсорбцией) в сочетании с многоступенчатостью самих очистных технологий. Однако во многих работах приводятся данные по исследованию отдельных материалов для эффективной очистки сточных вод от нефтепродуктов. Понятно, что для комплексного изучения работы многокомпонентных систем необходимо детальное исследование свойств всех составляющих.

Так для очистки сточных вод различных производств предложено использовать мелкодисперсные глины. Применение глин на очистных сооружениях некоторых нефтеперерабатывающих предприятий позволило достичь снижения содержания нефтепродуктов в 5,4-7,3 раза [18].

Кроме того, исследования по утилизации отработанных глин показали возможность их введения в смеси для производства строительных материалов, что позволяет считать описанные сорбционные технологии экологичными и безотходными [19].

Часто для очистки сточных вод от нефти и нефтепродуктов на нефтедобывающих предприятиях, нефтебазах, автозаправочных станциях, для тонкой очистки пластовых и промышленных вод применяют углеродосодержащие сорбенты [20].

Так, возможно очищение водных систем от нефтепродуктов адсорбцией углеродосодержащим сорбентом. Материал после использования регенерируют промывкой растворителем при температурах от 0 до 49°C.

В качестве углеродосодержащего адсорбента используют интеркалированный графит, полученный из его окисленных форм и содержащий 0,1-0,5 мас. % высокодисперсного химически модифицированного аморфного диоксида кремния [21].

После насыщения сорбент реагирует с промывкой растворителем с последующей сушкой при 120-140°C. Порог насыщения сорбента нефтью условно устанавливают по достижении соотношения массы нефти к массе сорбента равного 20.

Для очистки нефтесодержащих сточных вод часто используют такие традиционные сорбенты, как угли (с предварительной активацией и без нее). Применяются гранулированные и порошкообразные, обеззоленные и малозольные микропористые активированные угли, сорбенты термоконтального коксования угли, буроугольные сорбенты [23].

Исходным сырьем для получения активированных углей служат практически любые углеродосодержащие материалы: уголь, торф, древесина, солома [24].

Волокнистые сорбенты. В литературе практически нет данных о применении для очистки нефтесодержащих сточных вод волокнистых материалов в чистом виде. Понятно, что, несмотря на дешевизну, доступность и другие преимущества подобных сорбентов, последние имеют и некоторые недостатки, препятствующие их использованию в этом качестве. К таким недостаткам можно отнести невысокие механическую и термическую стойкость, а также неустойчивость к длительному воздействию влаги и химических реагентов (агрессивных сред). В то же время искусственные и синтетические волокнистые материалы для очистки сточных вод используются весьма широко и эффективно [25].

Так, например, хорошими адсорбентами являются углеродосодержащие волокнистые материалы, полученные из различного сырья в разных условиях. Возможно использование углеродно-волокнистых сорбентов на основе гидратцеллюлозного волокна, модифицированного

соединениями переходных металлов, для сорбционной очистки воды [26].

1.4 Патентный поиск сорбционных фильтров

Для определения технического уровня разрабатываемой темы был проведен патентный поиск по материалам в Интернете.

Объектом исследования являются сорбционные фильтры для очистки сточных и природных вод.

Исследуемая тема индексируется согласно международной патентной классификации (МПК) по следующим классам:

E02B15/06, E02B15/06, C02F 3/34, C12N 1/26, B01D 25/00, B01D 25/00, B01J 20/20, B01J 20/26, B01J 20/30, B01J 20/02, B01J 20/24, B01J 20/30, C02F 1/28.

Сбор и анализ технических решений проводится с целью нахождения наиболее эффективных экономических способов очистки воды от нефтяных загрязнений.

Поиск патентной информации проводился в патентных базах данных Федеральной службы по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам Российской Федерации (Роспатент, www.fips.ru).

Результаты патентного поиска представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Результаты патентного поиска

Номер документа	Название документа	Авторы	Характеристика
1	2	3	4
№2275466	нефтесорбирующий бон	Соромотин Андрей Владимирович (RU), Рядинский Виктор Юрьевич (RU), Огурцова Любовь Владимировна (RU), Жданова Екатерина Борисовна (RU), Морозова Татьяна Николаевна (RU), Денеко Юлия Викторовна (RU)	Изобретение относится к области охраны окружающей среды и предназначено для очистки водоемов от разливов нефти и нефтепродуктов, преимущественно малых рек, ручьев и водотоков. Нефтесорбирующий бон включает сердечник из полимерного материала, обеспечивающего плавучесть бона, расположенную вокруг сердечника трубчатую оболочку, выполненную из синтетического материала, и носитель в виде полимерных сорбирующих волокон с различной плотностью. Сердечник представляет собой герметичную емкость или последовательно установленные герметичные емкости. Полимерные сорбирующие волокна носителя чередуются между собой и пропитаны составом из микроорганизмов и биогенного питания с высокой деструктурирующей способностью к нефти и нефтепродуктам. Носитель жестко соединен с трубчатой оболочкой по длине и расположен с двух противоположных сторон сердечника. Герметичная емкость или герметичные емкости выполнены полыми. Изобретение повышает эффективность очистки воды от нефти и нефтепродуктов [30].
№2183231	нефтесорбирующий бон	Бачерникова С.Г., Есенкова Н.П., Михалькова А.И.	Изобретение относится к средствам для очистки от нефти и нефтепродуктов открытых водоемов и водотоков. Нефтесорбирующий бон выполнен в виде трубчатого элемента, который имеет сердечник из полимерного материала, обеспечивающий плавучесть бона. Вокруг сердечника расположена трубчатая оболочка из гидрофобного и олеофильного трехслойного нетканого материала, обладающего высокой нефтесорбирующей способностью. Нетканый материал имеет трехслойную структуру, наружные слои его имеют более высокую плотность, чем его внутренний слой. Трубчатую оболочку охватывает рукавная сетка из полимерных нитей. Сердечник включает закрытый с торцов цилиндрический чехол, заполненный гидроолеофобным полимерным материалом. Изобретение обеспечивает расширение арсенала технических средств, предназначенных для очистки водной поверхности от нефтяных загрязнений [31].

Продолжение таблицы 5

Номер документа	Название документа	Авторы	Характеристика
1	2	3	4
№2217548	заградительно-сорбирующий бон постоянной плавучести	Краюхин А.В.	Бон постоянной плавучести содержит поплавков, расположенный в надводной части, сорбирующий элемент и шторку с балластом в виде кармана с цепью, расположенные в подводной части. Бон снабжен сорбционным отсеком, установленным по всей длине поплавок на его фронтальной поверхности и выполненным в виде кармана из сетки, верхняя часть которой закреплена на внешней оболочке поплавок, а нижняя часть расположена в подводной части бона и присоединена к верхней части шторки. Сорбирующий элемент размещен в сорбционном отсеке с возможностью его замены при насыщении нефтью. Повышается эффективность локализации и очистки нефтяных загрязнений на водной поверхности при многократном использовании сорбирующего элемента [32].
№2431017	Устройство для очистки водоемов от загрязнений	Денеко Юлия Викторовна (RU), Рядинский Виктор Юрьевич (RU)	Устройство состоит из одного и более расположенных на водной поверхности, связанных между собой нефтесорбирующих бонов, каждый из которых включает сердечник из полимерного материала, обеспечивающий плавучесть бона с расположенной вокруг сердечника трубчатой оболочкой. Каждый бон снабжен сорбирующими натуральными и синтетическими волокнами одинаковой или различной длины, плотностью 0,01-3 г/см ³ , с микроорганизмами. Волокна закреплены на трубчатой оболочке в один или более рядов, ориентированных по длине последней. Каждый ряд содержит чередующиеся переплетенные или непереплетенные между собой упомянутые натуральные и синтетические волокна. Повышается эффективность работы устройства, его эксплуатационные качества [33].
№2494000	Устройство, способ и судно для предотвращения и уменьшения ущерба от нефти	ЯРВИНЕН Маркку (FI)	Объектами настоящего изобретения являются бон для борьбы с нефтью, судно для борьбы с нефтью и способ для сбора нефти в соответствии с вводными частями независимых. Изобретение, в частности, относится к новому эффективному способу сбора нефти с береговых участков и открытых водных участков водной системы. Объектом изобретения также является устройство и способ для отделения нефти от кусков льда и сбора ее

Продолжение таблицы 5

Номер документа	Название документа	Авторы	Характеристика
1	2	3	4
			из водной системы со льдом в соответствии с вводными частями формулы изобретения, представленной ниже. Изобретение также относится к новому эффективному способу отделения для борьбы с ущербом от разлива нефти, который происходит на льду [34].
№2186618	Биосорбционный фильтр для очистки сточных вод	Вайсман Я.И., Зайцева Т.А., Рудакова Л.В., Глушанкова И.С., Шишкин Я.С., Никитенко А.С.	Изобретение относится к области охраны окружающей среды, а именно к способам очистки сточных вод, и может быть использовано для очистки фильтрационных сточных вод, образуемых на полигонах захоронения твердых бытовых отходов (ТБО). Фильтр состоит из корпуса с подводным патрубком, содержащим форсунки для равномерного распределения сточной воды по площади фильтра, и дренажной системы, отводящей очищенную воду. В корпусе биофильтра расположены слои загрузки в следующей последовательности по ходу движения воды: кора елово-осиновая 5-летнего срока хранения, шлак, скоп, сорбент-Н, гравий крупностью 50-100 мм. Фильтр работает в режиме естественной аэрации. Изобретение позволяет повысить степень очистки вод [35].

Патентный анализ способов и технологий получения биосорбционного комплекса показал, что среди способов очистки нефтезагрязненных вод существуют разные способы модификации синтетических и растительных сорбентов.

Например авторами патента [26] разработано боновое ограждение, состоящее из непроницаемой цилиндрической оболочки, вокруг которой расположена проницаемая оболочка. Недостатком известного устройства является сложность конструкции, необходимость дополнительных временных затрат для демонтажа и отжима собранной нефти, а также оно не обеспечивает достаточной очистки водотоков, так как выполняет только барьерную и сорбционную функции.

Так же известен заградительный плавающий бон, применяемый для оконтуривания нефтяных пятен в открытых водоемах с последующим удалением нефтепродуктов путем откачки и выжигания. Такой бон описан в патенте США 4923332, МПК E 02 B 15/04, опубл. 8.05.90 г.

Недостаток такого бона состоит в том, что он выполняет только барьерную функцию без сорбирования нефтепродуктов.

Особое внимание мы обратили на работы, в которых были получены результаты показывающие, что при добавлении к синтетическим и природным сорбентам микроорганизмов - нефтедеструкторов повышается их способность к нефтепоглощению [25].

В продолжении этих исследований, мы решили выяснить возможность получения биосорбента на основе растительных и синтетических сорбентов.

2. РАЗРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ МОДЕЛИ БИОСОРБЦИОННЫХ ФИЛЬТРОВ ОЧИСТКИ ПРИРОДНЫХ ВОДОЕМОВ ОТ НЕФТЯНОЙ ПЛЕНКИ.

2.1 Экспериментальное получение биосорбционных материалов из синтетических и растительных сорбентов

Экспериментальные исследования были проведены в соответствии с поставленными задачами на кафедре «Рациональное природопользование и ресурсосбережение» Института химии и инженерной экологии, ТГУ.

Цель данного эксперимента – исследование сорбционных свойств биосорбентов, полученных из синтетических и природных материалов при нанесении на них биоактиваторов и активного ила.

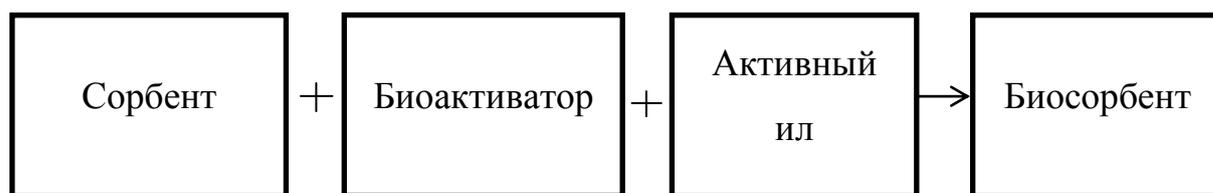


Рисунок 1 – Схема получения биосорбента

Методика проведения эксперимента: Эксперимент состоял из трех этапов. На первом этапе был проведен анализ и выбор биоактиваторов. На втором этапе провели подготовку сорбционных материалов. Заключительный этап – получение экспериментальной модели биосорбционного комплекса.

2.1.1 Анализ биоактиваторов

В работе было рассмотрено шесть биоактиваторов различных марок: «Байкал ЭМ-1», «Восток ЭМ-1», «ТАМИР», «Удачный», «Суспензия хлореллы», «Идеал».

Таблица 6 – Сравнительный анализ биоактиваторов

Название	Состав	Цена
Восток ЭМ-1	Молочнокислые, фотосинтезирующие бактерии, дрожжи, грибки, продукты жизнедеятельности микроорганизмов.	450 рублей
ТАМИР	Живые природные микроорганизмы, культуральная жидкость, содержащая биологически активные вещества.	370 рублей
Байкал ЭМ-1	Молочнокислые, фотосинтезирующие бактерии, бактерии фиксирующие азот, сахаромицеты, культуральная жидкость.	301 рубль
Удачный	Споры бактерии, способные высвободить полезные энзимы, расщепляющие отходы, наполнители.	350 рублей
Суспензия хлореллы	Культуральная водная среда, микроводоросли <i>Chlorella Vulgaris</i> .	100 рублей
Идеал	Жидкая фракция естественного продукта жизнедеятельности дождевых червей.	60 рублей

В результате сравнительного анализа был выбран биоактиватор «Байкал ЭМ-1», как более экономичный и доступный в Самарском регионе.

2.1.2 Подготовка сорбционных материалов

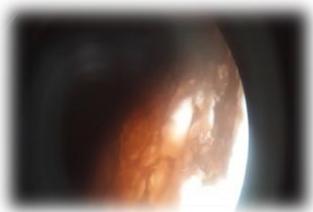
Второй этап работы был посвящен разработке биосорбционного комплекса. В качестве сорбентов были взяты синтетические и природные материалы (таблица 7), на которые внесли биоактиватор в расчете 2 мл «Байкал ЭМ-1» на 20 мл воды.

Через 10 минут после впитывания сорбентом биоактиватора, на его поверхность был нанесен небольшой слой активного ила (5мл). Активный ил был доставлен из станции биологической очистки ООО «СИБУР Тольятти» в течение 30 минут и являлся источником микроорганизмов – биодеструкторов.

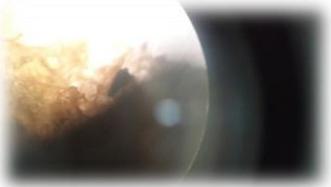
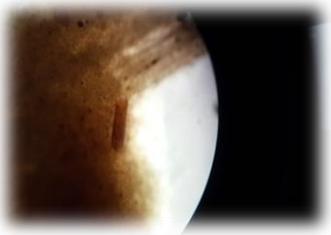
Биосорбент получали нанесением на пропитанную биоактиватором поверхность сорбента активного ила для иммобилизации микроорганизмов на поверхности сорбционных материалов.

Результаты исследований характера иммобилизации микроорганизмов активного ила при нанесении на поверхности различных сорбентов показали, что наиболее высокая степень фиксации и эффективное поглощение раствора активного ила наблюдались на образцах: природные сорбенты – щепы (ольха), солома, а так же на синтетических материалах – пенополиуретан и абразивная фибра.

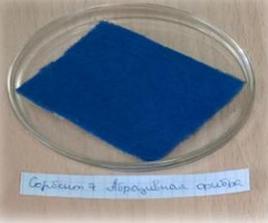
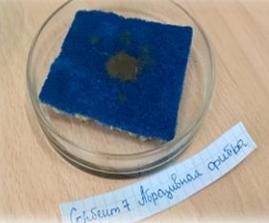
Таблица 7 – Получение биосорбентов на основе иммобилизации активного ила на поверхности сорбционных материалов

Сорбент	Характеристика	С биоактиватором	С активным илом	Особенности иммобилизации активного ила
Щепа (ольха)	ГОСТ 15815-83 Плотность - 500кг/м ³ Водопоглощение – 4,3г/г Нефтепоглощение – 21,2 г/г			 Высокая
Пенополиуретан	ГОСТ 51696-2000 Плотность -10 кг/м ³ Водопоглощение –25,9 г/г Нефтепоглощение – 54, 3 г/г			 Высокая
Целлюлоза	ГОСТ 595-79 Плотность -1500 кг/м ³ Водопоглощение - 52 г/г Нефтепоглощение – 10 г/г			 Средняя

Продолжение таблицы 7

Сорбент	Характеристика	С биоактиватором	С активным илом	Особенности иммобилизации активного ила
Пенополистирол (пеноплекс)	ГОСТ 15588-86 Плотность – 94 кг/м ³ Водопоглощение –6 г/г Нефтепоглощение –7,0 г/г			 Низкая
Солома	ГОСТ 30061-93 Водопоглощение – 4,2г/г Нефтепоглощение –4,1г/г			 Высокая
Пенополиуретан (плотный)	ГОСТ 30971-2002 Плотность - 50кг/м ³ Водопоглощение –5 г/г Нефтепоглощение –7 г/г			 Низкая

Продолжение таблицы 7

Сорбент	Характеристика	С биоактиватором	С активным илом	Особенности иммобилизации активного ила
Абразивная фибра	ГОСТ 14613-83 Плотность – 250 кг/м ³ Водопоглощение – 37 г/г Нефтепоглощение – 7,2 г/г	 A petri dish containing a square piece of blue fibrous material. A small white label with handwritten text is placed below the dish.	 A petri dish containing a square piece of blue fibrous material, similar to the one in the previous image, but with several yellowish-brown spots on its surface, indicating the presence of active sludge. A small white label with handwritten text is placed below the dish.	 A microscopic view showing a cluster of active sludge flocs, appearing as irregular, multi-colored (brown, grey, and white) aggregates.

Высокая

2.1.3 Эффективность различных биосорбентов в удалении нефтяного загрязнения

Для проведения исследований по изучению эффективности биосорбентов в очистке воды от нефтяного загрязнения, в лабораторных условиях моделировалось загрязнение водоема нефтью. Для этого мы брали культивационную воду (для подготовки культивационной воды питьевую воду отстаивают в течение 3-7 суток (до полного дехлорирования) в бутылках из бесцветного стекла) и искусственным образом загрязняли её нефтью. На 1 литр воды вносили 1 миллилитр нефти. В течение часа проводили наблюдения за работой сорбентов, их нефтепоглощением (таблица 9). Из семи биосорбентов наиболее высокая степень нефтепоглощения наблюдалась у биосорбента №1 – щепы ольхи, №2 – пенополиуретан (рис. 2).

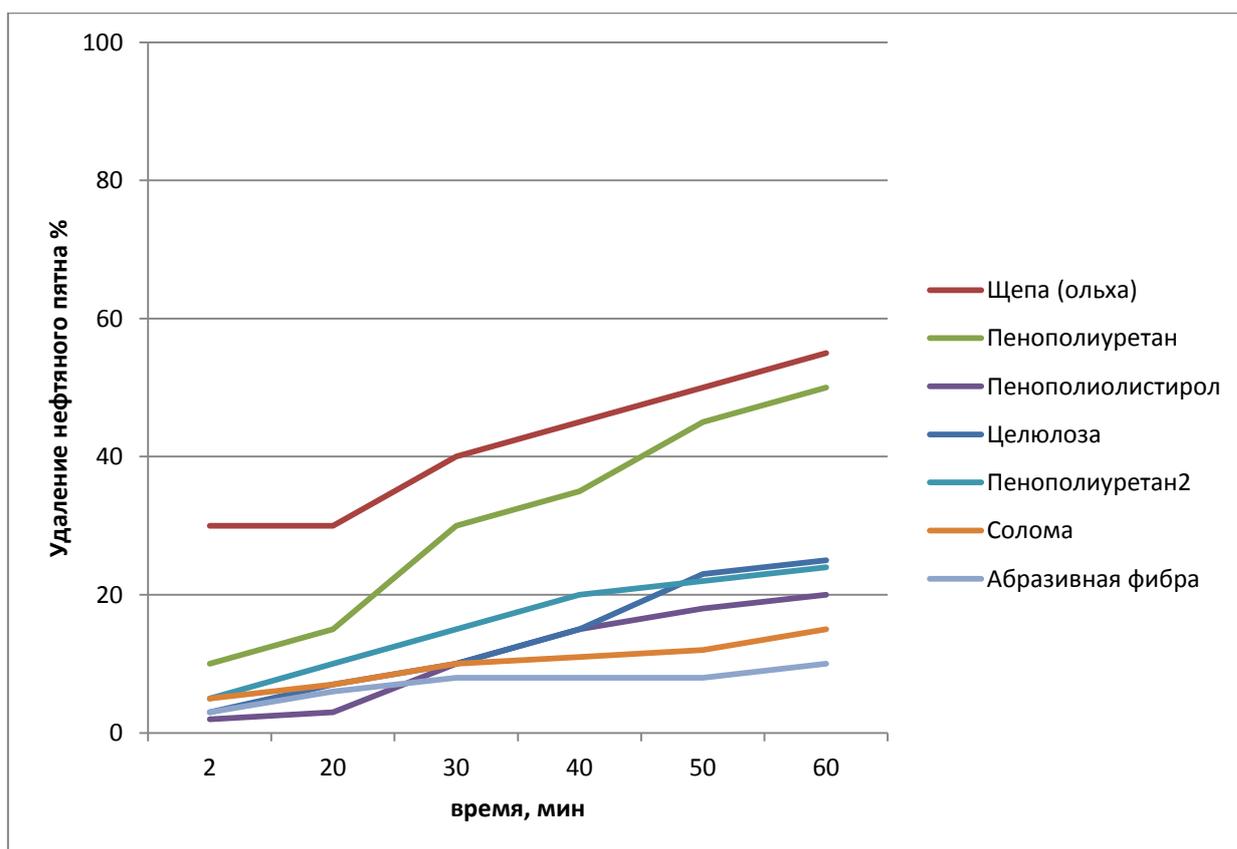


Рисунок 2 – График нефтепоглощения сорбентов за час

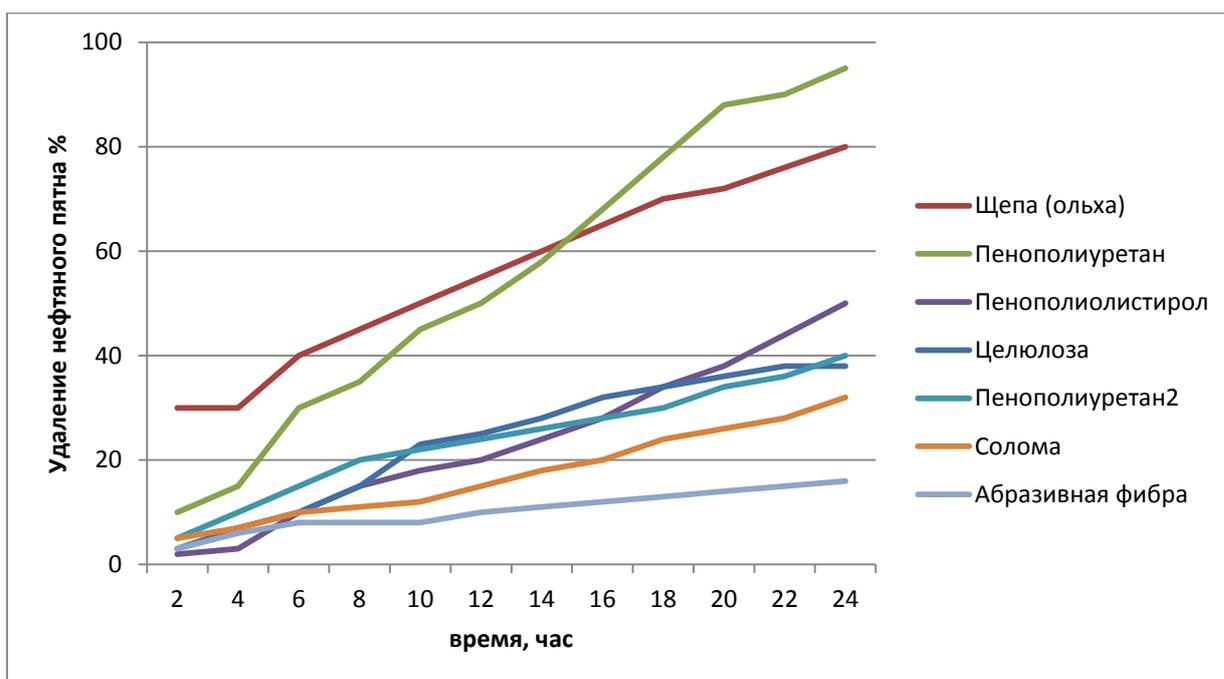


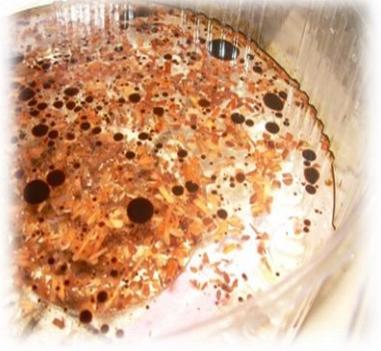
Рисунок 3 - График нефтепоглощения сорбентов за сутки

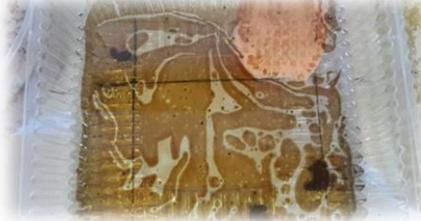
Исследование кинетики сорбции-десорбции нефти биосорбентом показывает, что наибольшая интенсивность поглощения наблюдается за первые 15-30 минут, а максимальная - достигается за 24 часа. Способность к нефтепоглощению у биосорбентов значительно выше (таблица 8).

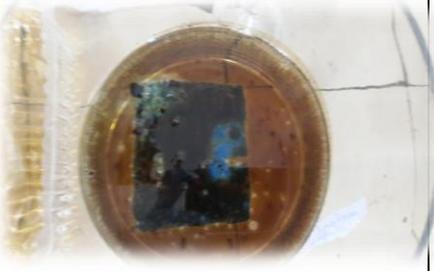
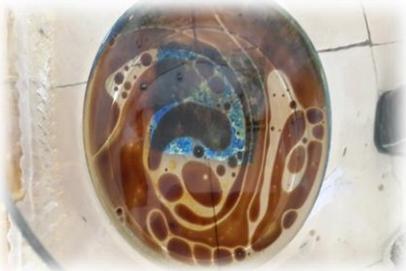
Таблица 8 – Нефтепоглощение сорбентов после иммобилизации активного ила

Сорбент	Нефтепоглощение, г/г	Нефтепоглощение после модификации, г/г
Щепка (ольха)	12,0	21,2
Пенополиуретан	35,2	54,3
Целлюлоза	10,0	10,0
Пенополистирол	7,0	7,0
Солома	2,3	4,1
Пенополиуретан (плотный)	7,0	7,0
Абразивная фибра	4,0	7,2

Таблица 9 – Особенности процесса биосорбции нефтезагрязнения различными видами биосорбентов в течении часа

Сорбент	Воздействие на нефтяное загрязнение		
	Описание	Через 10 минут	Через 1 час
Щепа (ольха)	При добавлении в нефтезагрязненную воду, сорбент сразу же разбил нефтяное пятно на несколько небольших пятен. После снятия нефтяной пленки большая часть сорбента погрузилась на дно.		
Пенополиуретан	Через минуту наблюдалась полная локализация нефтяного пятна по всему объему воды. Через 10 минут нефтяные загрязнения у бортов отсутствовали.		

Сорбент	Воздействие на нефтяное загрязнение		
	Описание	Через 10 минут	Через 1 час
Целлюлоза	Иммобилизация с активным илом была нарушена при соприкосновении с водой. Локализация нефтяного пятна по всей поверхности.		
Полистирол (пеноплекс)	Через час после контакта с сорбентом нефтяное пятно стало значительно светлее.		
Солома	Вокруг сорбента нефтяная пленка отсутствует. Незначительная сорбция.		

Сорбент	Воздействие на нефтяное загрязнение		
	Описание	Через 10 минут	Через 1 час
Пенополиуретан (плотный)	Незначительная сорбция. Локализация пятна по всей поверхности.		
Абразивная фибра	Из-за волокнистой структуры нефтепоглощение незначительно. Полностью пропитана водой.		

2.2 Проведение экспериментальных исследований эффективности биосорбционных материалов в очистке воды от нефтяного пятна

Эффективность очистки биофильтра проводили на культуре ветвистоусых рачков *Daphnia magna* (Straus) согласно «Методике определения токсичности воды и водных вытяжек из почв, осадков сточных вод, отходов по смертности и изменению плодовитости дафний», ФР.1.39.2007.03222. [26]. Одна из наиболее часто используемых методик основана на определении смертности дафний в исследуемой водной среде, по сравнению с контрольной культурой в пробах, не содержащих токсических веществ – контроль.

Дафниевый тест имеет преимущества перед другими биотестами благодаря высокой чувствительности к ядам различной природы, а сравнительно короткая продолжительность жизни рачков способствует лучшему отражению «моментальных» концентраций нефтепродуктов в окружающей водной среде, что невозможно выявить при использовании высших водных животных с большой продолжительностью жизни [27].

В искусственно созданный водоем с нефтяным загрязнением и биосорбентом были помещены по десять особей ветвистоусых рачков *Daphnia magna* (Straus). Рачки экспонировались в течение 48 часов, после чего подсчитывалось количество живых и всплывших особей (таблица 10).

Таблица 10 – Выживаемость рачков *Daphnia*

Биосорбент	Выживаемость рачков <i>Daphnia</i> , %	Залипание рачков <i>Daphnia</i> в нефтяном пятне, %	Токсичность
Щепа (ольха)	100	0	Низкая
Пенополиуретан	90	10	Низкая
Целлюлоза	10	90	Высокая
Полистирол	50	50	Средняя
Солома	20	80	Высокая
Пенополиуретан (плотный)	20	80	Высокая
Абразивная фибра	0	100	Высокая

Таким образом, определение токсичности воды загрязненной нефтью, до и после биосорбции различными биосорбентами показало, что наиболее эффективно нефтяное пятно очищалось в опыте №1 биосорбентом на основе щепы (углеродосодержащий сорбент), где наблюдалась 100% выживаемость тест-объектов дафний *Daphnia magna* (Straus), низкая токсичность и мгновенное снятие нефтяной пленки, и в опыте №2 с использованием в качестве носителя биопленки пенополиуретана (синтетический сорбент), где наблюдалась 90% выживаемость тест-объектов.

Наименьшей сорбционной способностью и наибольшей токсичностью воды после очистки биосорбентом характеризовали образцы: №3 – целлюлоза, выживаемость тест-объектов 10%, №5 – солома, выживаемость 20%, образец №6 – пенополиуретан (монтажный) – выживаемость 20% и образец №7 – абразивная фибра – 100% гибель тест – объектов.

Таким образом методом биотестирования с помощью тест – объекта дафний было установлено, что токсичность воды изменялась в зависимости от применяемого вида биосорбента, сорбционных свойств материалов – носителей биопленки.

В результате были выявлены сорбенты обладающие высокой сорбционной способностью (щепы ольхи, пенополиуретан). На поверхности этих сорбентов происходила наилучшая иммобилизация микроорганизмов - биодеструкторов нефти.

3. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО РЕШЕНИЯ ПРИМЕНЕНИЯ БИОСОРБЦИОННОГО КОМПЛЕКСА

Разработанный биосорбционный комплекс можно использовать для очистки природных вод в виде боновых заграждений. Боновые заграждения являются основными средствами локализации разливов нефти и нефтепродуктов в акваториях. Главные функции боновых заграждений: предотвращение растекания нефти на водной поверхности, уменьшение концентрации нефти для облегчения цикла уборки, и отвод (траление) нефти от наиболее экологически уязвимых районов. Заградительные боны подразделяются на:

- отклоняющие (боны нефтеограждающие) – для защиты берега от нефти и нефтепродуктов и ограждение их;
- сорбирующие (боны сорбирующие) - поглощающие нефть и нефтепродукты [45].

Устройство относится к охране окружающей среды, в частности к устройствам, предназначенным для сбора загрязнений с поверхности открытых водоемов, а также очистки толщи и придонных слоев воды от аварийных разливов нефти и нефтепродуктов. Устройство состоит из одного и более расположенных на водной поверхности, связанных между собой нефтесорбирующих бонов, каждый из которых включает сердечник из синтетического материала, обеспечивающий плавучесть бона с расположенной вокруг сердечника трубчатой оболочкой. Каждый бон снабжен сорбирующими растительными материалами и микроорганизмами для биодеструкции, что повышает его сорбционные свойства (рис. 4).

Известны разделительные боны серии "Troil boom GP" (рекламный проспект фирмы "RO CLEAN - DESMI", Англия-Дания, 1998 г.), содержащие плавучие элементы, выполненные в виде прямоугольных панелей из пенопласта, внешняя поверхность которых защищена прочной и стойкой к

нефтепродуктам, морской воде и солнечному свету полиэфирной тканью, импрегнированной ПВХ/бутадион-акриловым каучуком.

Недостаток боковых заграждений такого типа состоит в том, что они по существу только локализуют распространение нефтепродуктов, а их сбор осуществляется с помощью специальных нефтесборщиков, что значительно усложняет и удорожает процесс утилизации загрязнений.

Известно боновое заграждение, в надводной части которого установлен цилиндрический поплавок, а в подводной - шторка с карманами для впуска воды и размещения балласта, придающего бону устойчивое вертикальное положение ("Oil containment boon", UK Patent Application GB 2117326A, МПК E 02 В 15/04). Поплавок в таких бонах либо наполняется воздухом, либо имеет секцию, заполненную вспененным полиэтиленом, обеспечивающим заграждению большую прочность[29].

Однако при эксплуатации бонов такого типа не происходит полная локализация нефтяных заграждений из-за эффекта "подныривания" нефти под боновое заграждение.

Отсутствие сорбирующего элемента в конструкции бона не позволяет производить непосредственную очистку акватории водоема от нефти, привлекая для этих целей дорогостоящие устройства.

Задачей изобретения является повышение эффективности локализации и очистки нефтяных загрязнений на водной поверхности при многократном использовании сорбирующего элемента в конструкции бонового заграждения.

Указанная задача решается тем, что заградительно-сорбирующий бон является носителем микроорганизмов – нефтеструктуров, что повышает его сорбционную способность и период эксплуатации.

Нефтесорбирующий бон, выполненный в виде трубчатого элемента (1), имеющего сердечник (3), обеспечивающий плавучесть бона. Вокруг сердечника, расположен сорбент (2), изготовленный из растительного материала, обладающего высокой сорбирующей способностью к нефти, и

рукавную стойкую к истиранию сетку из полимерных нитей, охватывающую трубчатую оболочку (4).

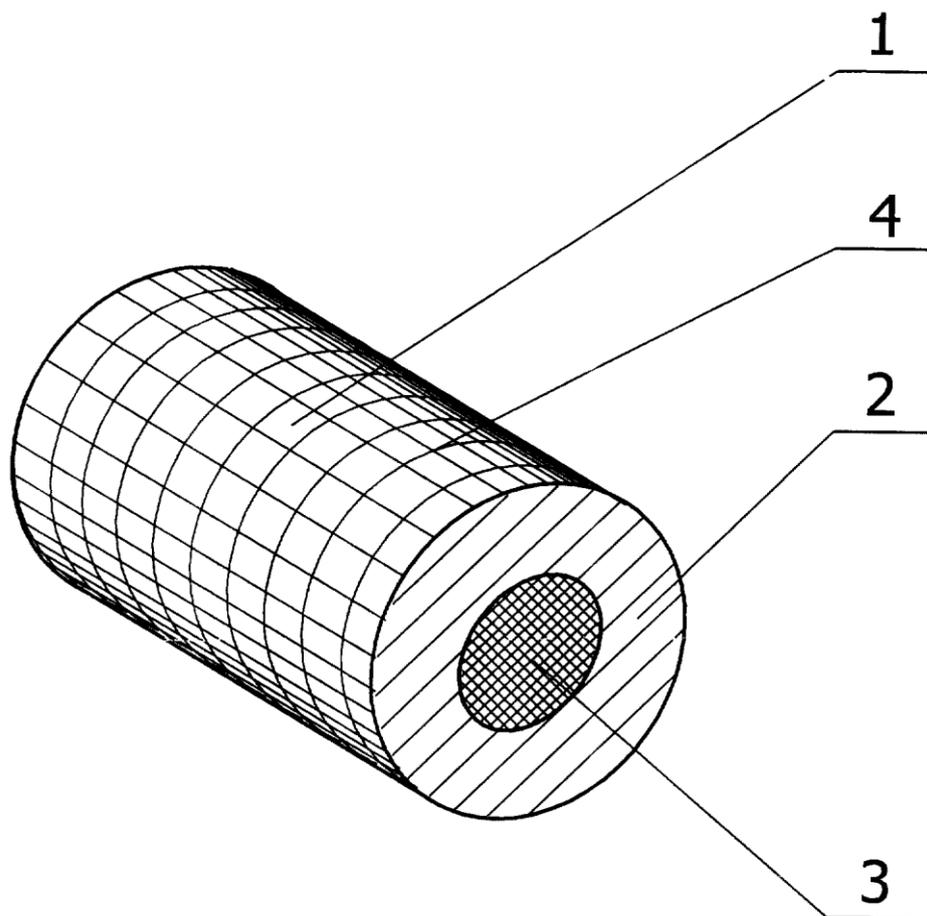


Рисунок 4 – Нефтесорбирующий бон

- 1- Сорбционное боновое заграждение; 2- растительный биосорбент + микроорганизмы – биодеструкторы; 3- синтетический материал + биодеструкторы; 4- рукавная сетка из полимерных нитей**

Нефтесорбирующий бон выполнен из синтетического материала - пенополиуретана и растительного - опилок, которые являются носителями микроорганизмов – биодеструкторов. Предлагаемый пенополиуретановый сорбент обладает гидрофобной поверхностью, благодаря которой он не набухает в водных средах и практически не содержит воды после насыщения углеводородными загрязнениями. Количество извлеченных углеводородных загрязнений и скорость их поглощения определяются сорбционными

характеристиками полиуретанового сорбента, которые превосходят сорбционные характеристики известных пористых полимерных сорбентов. Внешняя оболочка представляет собой нетканый полипропиленовый материал.

Секции заградительно-биосорбирующего бона соединяются между собой с помощью быстросъемных металлических замков (не показаны) непосредственно перед постановкой боновых заграждений на воду. Количество секций определяется шириной водоема (размерами нефтяного пятна).

К месту эксплуатации бон доставляются в свернутом виде. Постановка заградительно-биосорбирующего бона на воду осуществляется путем вытягивания крайней секции судном либо лебедкой, установленной на противоположном берегу (рис. 5).

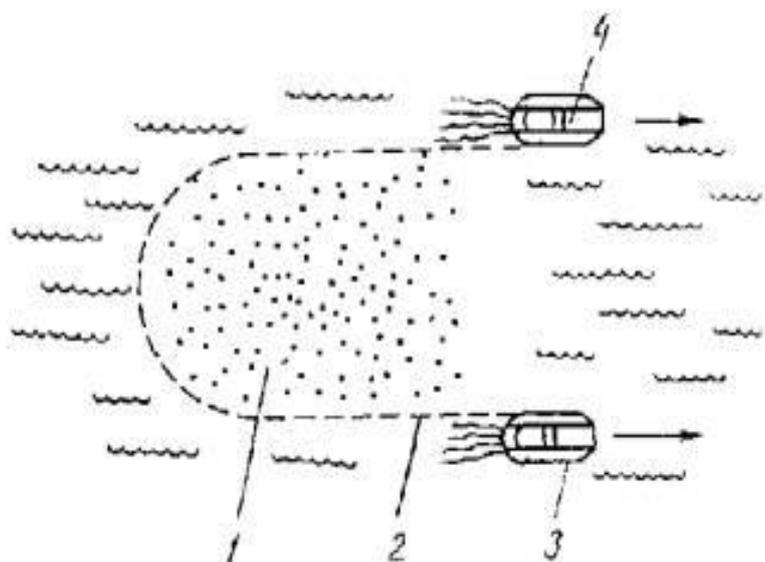


Рисунок 5 - Постановка заградительно-биосорбирующего бона

1 – нефтяное пятно; 2 - оперативные боновые заграждения; 3 -

нефтемусоросборщик; 4 - вспомогательный нефтемусоросборщик

Очистка потока воды осуществляется по следующей технологии (рис. 6).

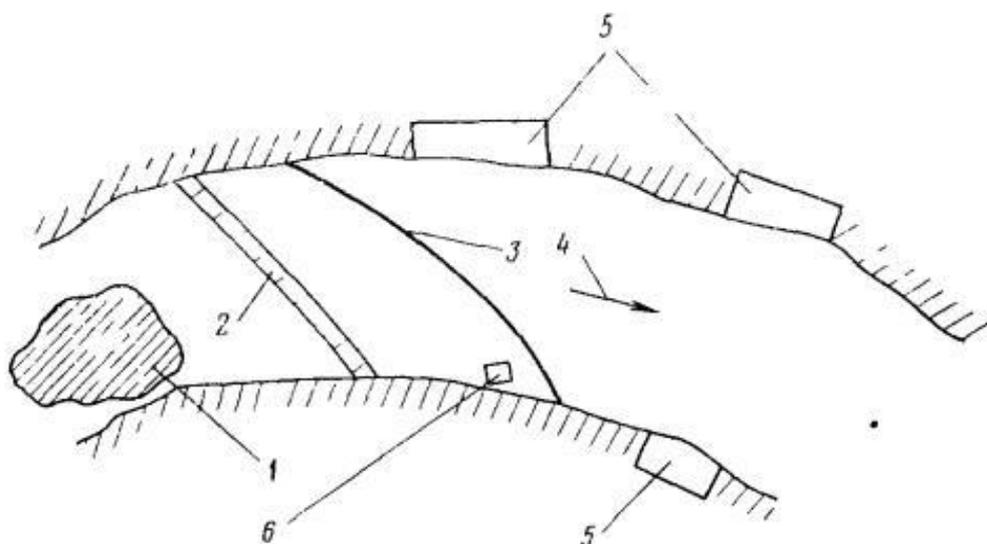


Рисунок 6 – Схема очистки потока воды от нефтезагрязнения

1 - нефтяное пятно; 2 - защита от плавающих предметов; 3 - боковое ограждение; 4 - направление течения; 5 - защищаемые объекты; 6 - нефтесборное устройство

Отличительные преимущества бона : простота конструкции, эксплуатации, возможность длительного хранения (не менее 5 лет); простота утилизации по сравнению с синтетическими сорбентами; возможность повторного использования оболочки после её отмывки от нефтепродуктов водным раствором ТМС-2 ВОУ или другими диспергентами (СПАВ).

3.1 Расчет себестоимости биосорбционного комплекса на основе синтетических и растительных сорбентов

Расчет себестоимости биосорбционного комплекса осуществляется укрупнено калькуляционным методом по следующим статьям калькуляции:

- 1) Сырье и основные материалы.
- 2) Транспортные расходы.
- 3) Вспомогательные материалы.
- 4) Топливо и энергия на технологические цели.
- 5) Основная и дополнительная заработная плата производственных рабочих.

- 6) Отчисления на социальные нужды.
- 7) Расходы на содержание и эксплуатацию оборудования.
- 8) Цеховые расходы.
- 9) Общезаводские расходы.
- 10) Внепроизводственные расходы.

1. Стоимость сырья и основных материалов определяется по нормам расхода всех видов сырья и материалов на единицу готовой продукции, приведенных в рецептуре. Расчет потребности и стоимости сырья и основных материалов представлен в таблице 11.

Таблица 11 – Расчет потребности сырья и основных материалов

Наименование продукции и видов сырья	Выпуск продукции, кг	Расход сырья на ед. продукции, кг	Оптовая цена ед. сырья, руб.	Стоимость сырья, руб.
Биосорбционный комплекс	1	-	-	-
Опилки	-	9,00	9,00	81,00
Пенополиуретан	-	1,00	190,00	190,00
Поливинилхлорид	-	1,5	27,00	40,50
Биоактиватор	-	0,1	301,00	30,1
Итого:				341,1

2. Транспортные расходы включают затраты на доставку сырья и материалов. Их величина рассчитывается укрупнено 15–20 % от стоимости сырья.

Транспортные расходы составляют 68,22 руб.

3. Расход на вспомогательные материалы включает стоимость химикатов, текстильных материалов, смазочных материалов, тары, моющих средств, инвентаря, упаковочных материалов, которые необходимы для выпуска единицы продукции. Их стоимость рассчитывается укрупнено в размере 5 % от стоимости сырья и основных материалов.

Вспомогательные материалы составляют 17,055 руб.

4. Затраты топлива и энергии на технологические цели (электроэнергия, вода и др.) рассчитываются прямым счетом с учетом соответствующих норм расходов технологического оборудования в размере 15 % от стоимости сырья и основных материалов.

Затраты топлива и энергии на технологические цели составляют 51,165 руб.

5. Размер основной и дополнительной заработной платы производственных рабочих на единицу продукции определяется укрупнено в размере 8–15 % от стоимости сырья и составляет 27,288 руб.

6. Отчисления на социальные нужды включают в себя:

– отчисления на социальные нужды (ОСН) равные 30 % от фонда оплаты труда производственных рабочих и предназначенные для формирования пенсионного фонда, фонда медицинского страхования и фонда социального страхования;

– страхование от несчастных случаев в размере 0,2 % от фонда оплаты труда производственных рабочих.

Отчисления на социальные нужды составляют 8,19 руб.

Страхование от несчастных случаев составляют 0,05 руб.

7. Расходы на содержание и эксплуатацию оборудования определяются укрупнено в размере 30–50 % от фонда оплаты труда производственных рабочих и составляют 10,93 руб.

8. Цеховые расходы включают затраты на амортизацию, содержание и текущий ремонт производственных зданий, расходы на управление и обслуживание цеха в целом: основная и дополнительная заработная плата цехового персонала, расходы на охрану труда и технику безопасности. Эти затраты принимаются в размере 40–50 % от фонда оплаты труда производственных рабочих.

Цеховые расходы составляют 13,65 руб.

9. Общезаводские расходы включают затраты на управление и организацию производства по предприятию в целом (заработная плата

управленческого персонала, командировочные, почтово-телеграфные расходы, подготовка кадров, охрана и др.). Эти расходы принимаются укрупнено в размере 150–200 % от фонда оплаты труда производственных рабочих.

Общезаводские расходы составляют 40,93 руб.

Производственная себестоимость единицы продукции определяются как сумма всех вышеперечисленных статей и составляет 578,58 руб.

10. Внепроизводственные расходы включают в себя затраты по сбыту готовой продукции и принимаются укрупнено в размере 0,1 –0,5 % от производственной себестоимости и составляют 2,89 руб.

Полная себестоимость включает в себя производственную себестоимость и внепроизводственные расходы и составляет 581,47 руб.

Рассчитав полную себестоимость и установив уровень рентабельности можно рассчитать прибыль и оптовую цену продукции.

Среднеотраслевой уровень рентабельности предприятий промышленности укрупнено составляет 15–25 %. Таким образом, предполагаемая прибыль (П) рассчитывается по формуле 1.

$$П = \frac{С*Р}{100}, \quad (1)$$

где С – полная себестоимость продукции, руб;

Р – среднеотраслевой уровень рентабельности, %.

Оптовая цена единицы продукции определяется по формуле 3.

$$Ц_{опт.} = С + П, \quad (2)$$

Затраты по статьям калькуляции при расчете себестоимости единицы продукции представлены в таблице 12.

Таблица 12 – Расчет себестоимости единицы продукции

Статьи калькуляции	Затраты на 1 кг биоразлагаемого полимерного материала, руб.
Сырье и основные материалы	341,1
Транспортные расходы	68,22
Вспомогательные материалы	17,055
Топливо и энергия на технические цели	51,165
Основная и дополнительная заработная плата производственных рабочих	27,288
Отчисления на социальные нужды	8,19
Расходы на содержание и эксплуатацию оборудования	10,93
Цеховые расходы	13,65
Общезаводские расходы	40,93
Производственная себестоимость	578,58
Внепроизводственные расходы	2,89
Полная себестоимость	581,47
Предполагаемая прибыль	116,29
Оптовая цена единицы продукции	697,764

3.2 Экономическое обоснование использования биосорбционного комплекса на основе синтетических и растительных материалов

Для обоснования экономической эффективности проанализирован рынок биосорбционных материалов. Данные представлены в таблице 13.

Таблица 13 – Сравнительный анализ затрат на производство биосорбционного комплекса

Наименование биосорбционного комплекса	Производитель	Фасовка	Цена, руб
Бон сорбционно-удерживающий БСС-10У	ООО "ЛАРН 32"	Кг	1300,00
Бон сорбирующий ЭКОМОБИ	ООО ИНОМА	Кг	700,00
Минибоны для сорбции нефти	"Lubetech" (Англия)	Кг	4700,00
ЗМ Р-200 МИНИ-БОНЫ СОРБИРУЮЩИЕ	ООО "МТ-Эталон"	Кг	804,00

Продолжение таблицы 13

Наименование биосорбционного комплекса	Производитель	Фасовка	Цена, руб
3М Т-4/Т-М1001 мини-боны сорбирующие 3М для нефтепродуктов	ООО "МТ-Эталон"	Кг	710,00
Полученный биосорбционный комплекс	-	Кг	697,764

На основании сравнительного анализа существующих на рынке сорбционных комплексов, можно сделать вывод, что полученный биосорбционный комплекс целесообразно внедрять на рынок, так как он экономически выгоден.

Цена полученного биосорбционного комплекса в среднем на несколько порядков дешевле представленных на рынке.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании литературных источников был разработан способ получения биосорбента на основе различных материалов носителей микроорганизмов – деструкторов. Исследована способность к снятию нефтяного пятна. Оптимальной поглощающей способностью ~ 54,3 г/г в сочетании с «плавучестью» обладает синтетический материал – пенополиуретан, из растительных – щепы ольхи (нефтепоглощение 23,2 г/г).

Исследование кинетики сорбции-десорбции нефти биосорбентом показывает, что наибольшая интенсивность поглощения наблюдается за первые 15-30 минут, а максимальная - достигается за 24 часа. Сорбент обладает ~ 90 % удерживающей способностью, которая сохраняется во времени.

Исследована возможность использования сорбента в качестве носителя углеводородоокисляющих микроорганизмов с целью деструкции нефти и нефтепродуктов. Микроорганизмы - нефтедеструкторы бактериального препарата «Байкал ЭМ-1», ассоциации активного ила эффективно подвергаются иммобилизации на поверхности сорбента, что повышает его сорбционную способность.

Разработанный биосорбционный комплекс можно использовать для очистки природных вод в виде боновых заграждений.

Достоинства биосорбционного бона: эффективность очистки нефтяных загрязнений на водной поверхности; многократное использование сорбирующего элемента в конструкции бонового заграждения.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Агафонов, Д.В., Сибиряков, Р.В. Фильтрующий сорбент для очистки воды от нефтепродуктов. Патент 2045334 РФ. 2007. БИ. № 10. С.28.
2. Артемов, А.В., Пинкин, А.В. Сорбционные технологии очистки воды от нефтяных загрязнений. Вода: химия и экология. 2008. № 1. С. 19 – 25.
3. Аюкаев, Р.И., Мельцер, В.З. Производство и применение фильтрующих материалов для очистки воды. Л.: Стройиздат, 2004. 120 с.
4. Багровская, Н.А., Никифорова, Т.Е., Козлов, В.А., Лилин, С.А. Сорбционные свойства модифицированных древесных опилок. Химия в интересах устойчивого развития. 2006. Т. 14.
5. Безопасность России. Энергетическая безопасность. (Нефтяной комплекс России). /Авторский коллектив/. М.: МГФ «Знание», 2000, с. 432.
6. Биопрепараты для ликвидации загрязнений нефтью, нефтепродуктами, другими органическими соединениями // Экологический вестник России. – 2001, № 4.
7. Бордунов, В.В., Коваль, Е.О., Соболев, И.А. Полимерные волокнистые сорбенты для сбора нефти. Нефтегазовые технологии. 2000. № 6. С. 30-31.
8. Борьба с нефтяным загрязнением морей // Нефтяная промышленность. Серия «Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности». Обзорная информация. – М., 2002.
9. Горожанкина, Г.И., Пинчукова, Л.И. Сорбенты для сбора нефти: сравнительные характеристики и особенности применения. Трубопроводный транспорт нефти. 2010. № 4. С. 12-17.
10. Гурвич, Л.М. Многофункциональные ком позиции ПАВ в технологических операциях нефтедобычи / Л.М. Гурвич, Н.М. Шерстнев. – М.: ВНИИОЭНГ, 2011. – 264 с.

11. Данилов, В.А., Миронов О.Г., Серлин И.М. Борьба с аварийными разливами нефти. – Киев, 2004.
12. Долгоносов, Б.М. Проблемы обеспечения качества воды в природно-технологическом комплексе водоснабжения / Б.М. Долгоносов // Инженерная экология. – 2003. – № 5. – С. 2–14.
13. Жмур, Н.С. Государственный и производственный контроль токсичности вод методами биотестирования в России / Н.С. Жмур. – М.: Международный Дом Сотрудничества, 2011. – 117 с.
14. Жмур, Н.С. Методика определения токсичности воды и водных вытяжек из почв, осадков сточных вод, отходов по смертности и изменению плодовитости дафний. – ФР.1.39.2001.00283. М.: АКВАРОС, 2001. – 48 с.
15. Каменщиков, Ф.А., Богомольный, Е.И. Нефтяные сорбенты. М. – Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2003. 268 с.
16. Каменщиков, Ф.А., Богомольный, Е.И. Удаление нефтепродуктов с водной поверхности и грунта. М. – Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2006. 528 с.
17. Кнатько, В.М., Кнатько, М.В., Юлин, В.А. Сорбент для очистки объектов окружающей среды. Экологические системы и приборы. 2004. № 12. С. 38.
18. Методика определения токсичности воды по смертности и изменению плодовитости дафний // ПНД Ф Т 14.1:2:3:4.5 2008. – М.: «АКВАРОС», 2001. – 35 с.
19. Миронов, О.Г. Результаты изучения токсичности и биоразлагаемости некоторых диспергентов в морской воде / О.Г. Миронов, А.А. Лебедь, Г.Н. Семанов, И.А. Мурашев // Экспериментальная водная токсикология. – 2005. – № 10. – С. 122–129.
20. Миронов О.Г. Взаимодействие морских организмов с нефтяными углеводородами / О.Г. Миронов. – Л.: Гидрометеиздат, 2001. – 128 с.
21. Миронов О.Г. Биологические проблемы нефтяного загрязнения морей / О.Г. Миронов // Гидробиол. журн. – 2001. – Т. 36, № 1. – С. 82–97.

22. Миронов О.Г. Биологические ресурсы моря и нефтяное загрязнение. – М., 2002. – 76 с.
23. Морозов, Н.В., Жукова, О.В. Биотехнологии очистки нефти и нефтепродуктов при снятии локальных нефтяных загрязнений и в очистке производственных сточных вод, основанные на применении бактериальных препаратов.
24. Мочалова, О.С. Роль диспергирующих средств в процессах трансформации и окисления нефти в водной среде / О.С. Мочалова, Н.М. Антонова, Л.М. Гурвич // Водные ресурсы. – 2002. – Т. 29, № 2. – С. 221–225.
25. Мочалова, О.С. Нефтяные аварийные разливы и роль диспергирующих средств в их ликвидации / О.С. Мочалова, Л.М. Гурвич, Н.М. Антонова // НефтеГазоПромысловый инжиниринг. – 2004. – № 1. – С. 20–23.
26. Набаткин, А.Н., Хлебников, В.Н. Применение сорбентов для ликвидации нефтяных разливов. Нефтяное хозяйство. 2002. № 11. С.61.
27. Нельсон Смит А. Нефть и экология моря / А. Нельсон Смит. – М.: Прогресс, 2003. – 302 с.
28. Нестерова, М.Н. Физико - химические предпосылки использования диспергирующих средств в борьбе с нефтяными разливами / М.Н. Нестерова, О.С. Мочалова, Н.М. Антонова // Океанология. – 2005. – Т. 25, № 1. – С. 93–99.
29. Остроумов, С.А. Биологические эффекты при воздействии поверхностно активных веществ на организмы / С.А. Остроумов. – М.: МАКС Пресс, 2001. – 334 с.
30. Пат. 2275466 Российская Федерация, МПК E02B 15/04. нефтесорбирующий бон / Соромотин Андрей Владимирович (RU), Рядинский Виктор Юрьевич (RU), Огурцова Любовь Владимировна (RU), Жданова Екатерина Борисовна (RU), Морозова Татьяна Николаевна (RU), Денеко Юлия Викторовна (RU); заявитель и патентообладатель Соромотин

Андрей Владимирович (RU). – №2011129997/10; заявлен 19.07.2013; опубликован 20.02.2014.

31. Пат. 2183231 Российская Федерация, МПК C02F 1/40, C02F 3/10. нефтесорбирующий бон / Бачерникова, С.Г., Есенкова, Н.П., Михалькова, А.И.; заявитель и патентообладатель ОАО "Научно-исследовательский институт нетканых материалов". – №2010148796/10; заявлен 28.04.2011; опубликован 20.08.2013.

32. Пат. 2217548 Российская Федерация, МПК B09C 1/10, C02F 3/34, C12N 1/26. Заградительно-сорбирующий бон постоянной плавучести/ Краюхин, А.В.; заявитель и патентообладатель ООО "ЭКОсервис-Нефтегаз". – № 2010141585/45; заявлен 18.03.2012; опубликован 20.05.2014.

33. Пат. 2431017 Российская Федерация,. Устройство для очистки водоемов от загрязнений / Денеко Юлия Викторовна (RU), Рядинский Виктор Юрьевич (RU); заявитель и патентообладатель Рядинский Виктор Юрьевич (RU). – № 2010132626/21; заявлен 18.03.2010; опубликован 17.02.2011.

34. Пат. 211732 UK, Oil containment boon/ Patent Application GB 2117326A, МПК E 02 B 15/04

35. Передерий, М.А., Скрябин, А.В. Способ получения сорбентов для очистки от нефтепродуктов твердой и водной поверхностей. Пат. 2160632 РФ. Б.И. 2000. № 35. С. 27.

36. Плохинский, Н.А. Биометрия / Н.А. Плохинский. – М.: Высшая школа, 1970. – 273 с.

37. Роев, Г.А., Юфин, В.А. Очистка сточных вод и вторичное использование нефтепродуктов. М.: Недра, 2007. 224 с.

38. Руднева, И.И. Ответные реакции молоди черноморской кефали на загрязнение мазутом / И.И. Руднева, Т.Л. Чесалина, Н.С. Кузьминова // Экология. – 2000. – № 4. – С. 304–306.

39. Рябчиков, В.Е. Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования. М.: ДеЛипринт, 2004. 300 с.

40. Самойлов, Н.А., Хлесткин, Р.Н., Шеметов, А.В., Шаммазов, А.А. Сорбционный метод ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов. М.: Химия, 2001. 189 с.
41. «Справочник по массам авиационных материалов» изд. «Машиностроение» Москва 1997 г.
42. Тарасевич, Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. Киев: Наукова думка, 2001. 174 с.
43. Тарнопольская, М.Г. Фильтрующие материалы для очистки воды от нефтепродуктов и критерии их выбора. Вода и экология: проблемы и решения. 2005. № 3. С. 74 – 79.
44. Хлесткин, Р.Н., Самойлов Н.А., Шеметов А.В. Ликвидация разливов нефти при помощи синтетических органических сорбентов. Нефтяное хозяйство. 1999. № 2. С. 46-49.
45. Шведчиков, Г.В. Патент РФ № 2255804 Способ получения сорбента для нефти, нефтепродуктов и жидких углеводородов // Бюлл. изобретений. – 2005. № 19 (III ч.). – 777 с.
46. Шведчиков, Г.В. Патент РФ № 2340393 Способ получения сорбентов для жидких углеводородов // Бюлл. изобр. – 2008. № 34 (III ч.).
47. Якобсон, Г.П. Техногенное воздействие на геолого-гидрогеологическую среду поисково-разведочных работ на нефть и газ / Г.П. Якобсон // Геология нефти и газа 1998-№ 2,- С. 45-49.
48. Ausbah bei PUR // Kunststoffe. 2001. -V.91. - № 8. - S. 12.
49. Dorher Karl Heinz Pur - Teile kostenguhstig fertigen / Dorher Karl - Heinz, Meiners Joachim, Luduig Hans - Joachim //Kunststoffe - 2001. - V.91. - № 4. - S. 42-44, 46-48.
50. Reed, D. Latin America in «catch-up» mode. As first-ever international event opens /
51. D. Reed // Urethanes Technol. 2001. - V. 18. - № 5. - P. 24-25.
52. Reed, D. Resins Boots in Brazil / D. Reed // Urethanes Technol. 2001. - V.18. -№ 3. - P. 8.

53. Kutchin A., Demin V., Shubnitcina E., Sazonov M. Protection of ground and water areas with use natural adsorbents. London:Thomas Telford, 2000.V.2.1486p.

54. Jianhua Li China's polyol makers under pressure / Jianhua Li, Rongxin Cai // Urethanes Technol. 2002. - Y. 19. - № 3. - P. 23-25.

55. Reed, D. PU growth slackens. / D. Reed // Urethanes Technol. 2001. - V.18. - 2002. -№ 6. - P. 28-30.

56. Perineau F. Adsorption de colorants ioniques sur le dechet lainier de carbonisage / F. Perineau, J. Molinier, A.Gaset // Water Res. 1983. - v. 17. - № 5. - C. 559-567.

57. Malmay G. A continuous process for dye removal from liquid effluents using carbonized wool waste / G. Malmay, F. Perineau, J. Molinier, A.Gaset // J. Chem. Technol. Fnd Biotechnol. 1985. - v. A35. - № 8. - P. 431^37.

58. Pur wird weiter wachsen // Kunststoffe 2001. - Y.91. - № 8. - S. 30, 32-33.

59. Krishnan S. S. Industrial wastewater treatment for toxic heavy metals using natural materials as adsorbants / S. S. Krishnan, F. Cancilla, R. E. Jervis // J. Radional. and Nucl. Chem. 1987. - v. 110. - № 2. - P. 73-78.

60. Большая советская энциклопедия [Электронный ресурс]. – URL : <http://www.slovari.yandex.ru> (дата обращения: 2.06.2017).