

5th the International Conference  
on Science and Technology 2015

## ECOLOGY

---

Alekseeva A.A., Stepanova S.V.

### THE USE OF SORBENT BASED ON THE LEAVES OF TREES TO REMOVE THE OIL FILM ON THE SURFACE OF WATER AT LIQUIDATION OF EMERGENCY FLOODS

Alekseeva A.A., Stepanova S.V., Russian Federation,  
Postgraduate, Candidate of Technical Sciences, Kazan National  
Research Technological University

#### Abstract

The article presents data on the improvement of environmental safety in the the production, the transportation and refining of oil. To this end, for the liquidation of emergency floods are encouraged to use the new sorption material - leaf litter of various species of trees, which is a departure from the cleaning of urban areas. Constantly increasing oil spills on the water surface causes enormous damage to the environment, besides technological accidents are among the main factors of environmental degradation at a global level. At the moment, the most effective way to fight is a sorption purification. By sorbents subject to special requirements and the main of them are low cost, availability, and environmental friendliness. Proposes a new kind of organic cellulose-based sorbent. The paper studied the basic characteristics of leaf litter of the most common urban trees: birch, poplar and mixed leaves. . The maximum sorption capacity of the proposed sorption material more than 8 g / g. Construction of adsorption isotherms, which show that the material is mixed and developed porous structure. Since the geography of Russian oil production is expanding, including the north direction should take into account the possibility of using the sorbent for different temperature conditions. Shown, that the sorption

**5th the International Conference  
on Science and Technology 2015**

capacity of the material decreases with increasing temperature. When processing kinetic data, were calculated on the adsorption rate constants of sorption and the activation energy of the process. The work revealed the possibility of using leaf litter for the sorption of the oil on the water surface, as well as explains the basic mechanisms of the process.

**Keywords:** Leaf litter, sorption, oil.

**Введение**

Проблемы экологической безопасности и рационального природопользования неразрывно связаны с социально-экономическим развитием общества и обусловлены им, связаны с вопросами охраны здоровья, созданием благоприятных условий для жизнедеятельности и естественного воспроизводства населения в настоящем и будущем поколениях.[1]. Допустимый уровень негативного воздействия на окружающую среду определен и для основного энергетического ресурса – нефти. Она и ее производные относятся к числу наиболее вредных химических загрязнений водной среды. Ежегодно в мировой океан попадает 6 млн. тонн нефти, причинами загрязнения морской среды являются аварии танкеров, шельфовая добыча нефти, судоходство и морская деятельность. Ежегодно при обычных водных перевозках, авариях и незаконных сбросах в океаны попадает 600000 тонн нефти [2]. Опасность разливов нефти и их возможные экологические последствия находятся в центре внимания общественных и государственных организаций. В соответствии с законом Российской Федерации разливы нефти и нефтепродуктов являются чрезвычайными ситуациями и их последствия подлежат незамедлительной ликвидации [3].

Локализация и ликвидация разливов нефти и нефтяных продуктов должна выполняться многофункциональным комплексом задач с использованием технических средств и реализацией различных методов. При маленькой толщине пленки, при отсутствии возможности механического сбора и когда разлившееся пятно нефтепродуктов грозит реальной угрозой экологически уязвимым районам, эффективен физико-химический метод с использованием диспергентов и сорбентов. Выбирая метод ликвидации разлива нефтепродуктов нужно помнить, что при проведении работ по устранению аварии главным является фактор времени, и отсутствие вторичных загрязнителей, чтоб не нанести наибольший экологический ущерб, чем уже существующий разлив нефти. В связи с этим диспергенты используют в крайних случаях, отдавая

**5th the International Conference  
on Science and Technology 2015**

предпочтение сорбентам. Они при соприкосновении с нефтью начинают незамедлительно ее впитывать, период насыщения достигается в первые 300 секунд (при условии средней плотности нефтепродуктов), образуются комья материала, до максимума насыщенного нефтью. Учитывая важность и актуальность работы, в последние годы увеличился интерес к растительным сорбентам, проведено множество исследований сорбции нефти целлюлозосодержащими материалами, большинство из которых являются бытовыми и промышленными отходами. Кроме того, растительные сорбенты соответствуют природоохранным требованиям, легко собираются, нетоксичны, легко утилизируемы и не наносят вреда окружающей среде [4].

Урбанизация влечет увеличение зоны защитных растительных полос и лесопосадок вследствие расширения городских территорий, следовательно будет увеличение объемов, образующегося смета – листового опада, который подвергается воздействию различных химических реагентов в пределах черты города [5]. Утилизация опавшей листвы в осеннее время необходима по нескольким причинам: городская среда, с постоянно увеличивающейся техногенной нагрузкой, очень загрязненная и зеленые насаждения получают целый комплекс загрязнителей из воздуха, которые проникают в листья. Опавшая листва так же очень быстро становится смесью листьев и разнообразного бытового мусора, что создает благоприятную среду для размножения опасных инфекций. В настоящее время утилизация опавшей листвы в России осуществляется в виде захоронения на полигонах ТБО, что влечет дополнительную нагрузку на и без того переполненные площади свалок.

В работе предлагается использование листового опада деревьев в качестве сорбционного материала по отношению к нефти. Предлагаемый способ позволит обеспечить меры экологической безопасности с двух сторон: применить отход от уборки городских территорий для производства сорбентов, создать экологичный и экономически выгодный способ ликвидации разлива нефти. Кроме того уже известны случаи использования листового опада в качестве поглощающего материала за рубежом. Так индийские исследователи изучили сорбционные свойства дерева ним по отношению к ионам тяжелых металлов [6,7,8].

**Объекты исследования**

В работе в качестве сорбционного материала использовалась листва березы, тополя, так же объектом служила

**5th the International Conference  
on Science and Technology 2015**

смешанная листва следующего состава: листья тополя – 46,9%, липы – 27,9 %, березы – 15,7%, дуба – 1,9 %, листья прочих видов деревьев – 7,6 %. Листовой опад предварительно высушивался при стандартных условиях, затем измельчался на мельнице до размеров не превышающих 10 мм. В качестве сорбата выступала девонская нефть Тумутукского месторождения, которая относится к типу сернистых (класс II), парафинистых, смолистых (Республика Татарстан).

**Методы исследования**

Изначально исследовались основные характеристики материала: суммарный объем пор по воде, влажность, зольность, насыпная плотность, адсорбционная емкость по йоду, которые определялись согласно стандартным методикам [9]. Для построения изотермы находилось остаточное содержание нефти в воде после сорбции методом экстракции при различных концентрациях загрязнителя (8- 244 г/л) [10].

При построении изотерм сорбции измерялась сорбционная емкость материала при температурах 273, 283, 293, 303, 313, 323, 333 К, и времени контакта материала с нефтью: 5, 10, 30, 45, 60 мин. Для определения механизма процесса сорбции рассчитывалась энергия активации и константа скорости сорбции.

**Результаты и их обсуждение**

Анализ технических условий и физико-химических закономерностей сорбции, а также многочисленные литературные данные по исследованию свойств различных поглотителей позволили сформулировать комплекс основных требований к оптимальному сорбенту для сбора нефти и нефтепродуктов [11]. К ним, в частности, относятся наличие у сорбента высокой нефтепоглощающей способности, плавучесть, низкая стоимость, доступность и др. Основные характеристики листового опада приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Основные показатели листового опада

Параметр	Березовая листва	Тополиная листва	Смешанная листва
Влажность, %	9,98	13,72	10,01
Зольность, %	0,182	0,229	0,214
Суммарный объем пор по воде, см <sup>3</sup> /г	5,342	4,17	7,583
Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	0,076	0,068	0,076
Сорбционная емкость по йоду, %	24,13	22,71	27,8

Таблица 1

**5th the International Conference  
on Science and Technology 2015**

Основные сведения о сорбционных свойствах материала и характере адсорбции на нем определенных веществ могут быть получены с помощью изотерм сорбции. Для их построения найдена сорбционная емкость при различных концентрациях загрязнителя по следующей формуле:

$$A = \frac{C - C_{\text{ост}}}{m} \cdot V \quad (1)$$

где  $C$  - исходная концентрация, г/л

$C_{\text{ост}}$  - остаточная концентрация, г/л

$m$  - масса навески сорбента, г;

$V$  - объём раствора, л

Полученные данные использовались для построения изотерма сорбции нефти при 298 К и представлены на рисунке 1.

Рисунок 1

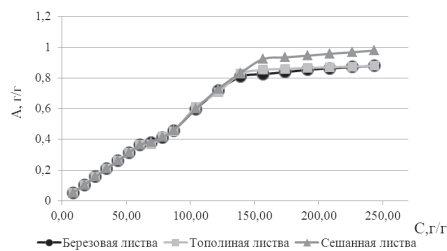


Рисунок 1 – Изотермы сорбции нефти листовым опадом

Согласно классификации БДДТ (классификация изотерм сорбции предложенная Бруннауэром, Демингом, Демингом и Теллером и используется по рекомендации ИЮПАК), данный тип кривой можно отнести к изотерме IV типа со смешанной пористой структурой. Выпуклые участки указывают на наличие в сорбенте микропор, а вогнутые на наличие макропор [12, 13]

Согласно приведенным ранее исследованиям общую картину адсорбции можно разделить на два участка: 1 – прямой участок с начальной концентрацией загрязнителя от 8 до 156,6 г/л и описывается уравнением Лэнгмюра, 2 – горизонтальный участок с концентрацией загрязнителя от 156,6 до 243,6 г/л и описывается уравнением Фрэйндлиха [3]. Изотермы Лэнгмюра

**5th the International Conference  
on Science and Technology 2015**

и Фрейндлиха описываются следующими уравнениями соответственно:

$$A = A_{\text{пр}} \frac{k \cdot C}{1 + k \cdot C}, \quad (2)$$

$$A = K \cdot C^{1/n}, \quad (3),$$

где k, K, 1/n – адсорбционные константы, приведенные в таблице 2.

Таблица 2

Таблица 2 – константы изотерм сорбции нефти листовым опадом

Показатель	Березовая листва	Тополиная листва	Смешанная листва
1 участок (уравнение Лэнгмюра)			
Предельная адсорбция, $A_{\text{пр}}$ г/г	37,313	131,579	454,545
Адсорбционная константа	0,000161	0,000046	0,000013
Коэффициент корреляции	0,980	0,981	0,999
2 участок (уравнение Фрэйндлиха)			
Константа K	0,387	0,607	0,4681
Константа 1/n	0,150	0,068	0,134
Коэффициент корреляции	0,995	0,999	0,998

Таким образом, на первом участке адсорбция происходит не на всей поверхности адсорбента, а на активных центрах, которыми являются выступы либо впадины на поверхности адсорбента. А данном случае процесс является обратимым и равновесным – адсорбированная молекула удерживается активным центром некоторое время, после чего десорбируется; т.о. через некоторое время между процессами адсорбции и десорбции устанавливается динамическое равновесие. Каждый активный центр способен взаимодействовать только с одной молекулой адсорбата; в результате на поверхности может образоваться только один слой адсорбированных молекул. На втором участке между адсорбированными частицами имеет место взаимодействие, активные центры не являются полностью независимыми друг от

**5th the International Conference  
on Science and Technology 2015**

друга и почти уже заняты и свободных центров на поверхности осталось мало.

Из доклада С. Донского на заседании Комиссии по вопросам стратегии развития топливно-энергетического комплекса и экологической безопасности от 25 февраля 2014 года: одной из важнейших пяти задач в сфере экологической безопасности при недропользовании на шельфе является обеспечение готовности специализированных служб и средств для ликвидации аварийных последствий. В связи с этим необходимо определить диапазон температур при которых сорбционный материал эффективно работает. Для этого проведены исследования сорбции нефтепродуктов смешанным листовым опадом при различных условиях. Результаты показали, что сорбционная способность каждого материала снижается с повышением температуры. Физико-химические свойства нефти, сильно зависят от параметров окружающей среды, в частности от температуры, которая увеличивает вязкость загрязнителя и изменяет структуру нефтяного пятна: с повышением температуры происходит уменьшение толщины пленки и увеличение площади распространения нефти. Это значительно усложняет сбор нефтепродуктов, т.к. на одинаковый объем разлитой нефти, требуется больше сорбционного материала. При обработке кинетических данных одной из важнейших задач является определение констант скорости и энергии активации, поскольку эти величины связаны с механизмом исследуемого процесса [14]. Температура оказывает сильное влияние на константу скорости химической реакции: как правило, она увеличивается с ростом температуры. [15]

Зависимость  $k$  от  $T$  для реакции описывается уравнением Вант-Гоффа-Аррениуса:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{R \cdot T^2}, \quad (4)$$

где  $k$  - константа скорости реакции, с-1;  $T$  - термодинамическая температура К;  $E_a$  - энергия активации, Дж/моль;  $R$  - универсальная газовая постоянная (8,341 Дж/моль·К). Первоначально находят значение  $E_a$  находят по тангенсу угла наклона логарифма константы скорости химической реакции от обратной температуры:

$$E_a = -R \cdot \text{tg} \alpha, \quad (5)$$

Зная энергию активации и константу скорости при какой-либо температуре  $T_1$ , по уравнению Аррениуса можно рассчитать величину константы скорости при любой

**5th the International Conference  
on Science and Technology 2015**

температуре  $T_2$ . В таблице 3 представлены рассчитанные значения энергии активации путем интегрирования уравнения Аррениуса в пределах от  $T_1$  до  $T_2$ , что дает возможность расчета  $E_a$  по константам скоростей при двух температурах:

$$\lg \frac{k(T_2)}{k(T_1)} = \frac{E_a}{2,3R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (6)$$

Таблица 3 – Значения энергии активации при сорбции нефти листовым опадом при разных температурах

Таблица 3

Энергия активации ( $E_a$ , кДж·моль <sup>-1</sup> )	Константа скорости ( $k$ , с <sup>-1</sup> )	Интервал температур ( $T_1, T_2$ , К)
<b>Березовый листовой опад</b>		
64,93	$4,05 \cdot 10^{-7}$	273-283
33,43	$1,11 \cdot 10^{-6}$	283-293
10,59	$1,81 \cdot 10^{-6}$	293-303
11,41	$2,09 \cdot 10^{-6}$	303-313
18,83	$3,87 \cdot 10^{-6}$	313-323
<b>Тополиный листовой опад</b>		
29,10	$2,03 \cdot 10^{-7}$	273-283
79,55	$3,20 \cdot 10^{-7}$	283-293
53,19	$1,01 \cdot 10^{-6}$	293-303
11,50	$2,08 \cdot 10^{-6}$	303-313
19,33	$2,41 \cdot 10^{-6}$	313-323
<b>Смешанный листовой опад</b>		
29,88	$2,19 \cdot 10^{-7}$	273-283
73,60	$3,49 \cdot 10^{-7}$	283-293
53,21	$1,01 \cdot 10^{-6}$	293-303
11,37	$2,41 \cdot 10^{-6}$	303-313
13,84	$2,84 \cdot 10^{-6}$	313-323

Известно [21], что если энергия активации 15–20 кДж/моль, то наиболее медленной является стадия подвода реагента к поверхности твердого тела или отвода образовавшегося продукта с поверхности твердого вещества, если же энергия активации находится в диапазоне 50 до 200 кДж/моль, то замедленной является сама химическая реакция на поверхности твердого тела. Как видно из таблицы область протекания процесса сорбции зависит от температуры, и может проходить как в кинетической, так и в диффузионной области. Кроме того, при сорбционном процессе энергия активации



**5th the International Conference  
on Science and Technology 2015**

диффузии обычно изменяется от 8,5–12,6 кДж/моль (диффузия в пленке) до 12,6–42,0 кДж/моль (диффузия в зерне). Приведенные значения энергии активации указывают на протекание смешанного диффузионно-кинетического режима сорбции.

В результате проделанной работы были найдены основные характеристики различных видов листового опада, как сорбционного материала. Процесс поглощения загрязнителя березового, тополиного и смешанного опада описывается двумя изотермами в зависимости от начальной концентрации нефти в воде, коэффициент корреляции при расчете составил не менее 0,980. Процесс сорбции нефти листовым опадом – сложный процесс. Это можно объяснить неоднородной структурой растительного материала и сложным составом нефти. Это подтверждается рассчитанными энергиями активации и константами скорости сорбционного процесса. В целом предлагаемый материал можно использовать для обеспечения экологической безопасности при добыче, транспортировке и переработки нефти. При использовании листового опада как сорбционного материала была рассчитана укрупненная оценка величины предотвращенного ущерба от загрязнения водной среды при условии разлива 2 тонн сырой нефти, с учетом коэффициента индексации платы на 2015 год - 1385,48 тыс. рублей.

**References:**

- [1] Vlasova E.Y. Strategic directions of ensuring ecological safety of the region//Basic researches. – 2008. – No. 5 – Page 61-64
- [2] Vorobyov Y.L., Akimov V.A., Sokolov Y.I., Prevention and elimination of emergency oil spills and oil products / Y.L. Sparrows, V.A. Akimov, Y.I. Sokolov. – M.: Ying-oktavo, 2005. – 368 pages.
- [3] Matsenko, S. V. Elimination of oil spills and oil products at the sea and internal water areas. Calculation of sufficiency of forces and means: methodical recommendations / S. V. Matsenko, G.G. Volkov, T.A. Volkova. – Novorossiysk: MGA of atm. F.F. Ushakova, 2009. – 78 pages
- [4] Alekseeva A.A., Studying of physical and chemical bases of process of sorption of a film of oil from a water surface the mixed sheet opad / A.A. Alekseeva, S. V. Stepanov.//Water: chemistry and ecology No. 4, April, 2015. pages. 87–90
- [5] Alekseeva A.A. application of a sheet opad for removal of a film of oil from a water surface / A.A.Алексеева, S. V.

**5th the International Conference  
on Science and Technology 2015**

- Stepanova//the Messenger Kazan. Tekhnol. Un-ta.-2014.-  
№ 22, - pages 304-306
- [6] Sulaiman, M., Garba, M., Biosorption of Cu(II) ions from aqueous solution using, *Azadirachta indica* (Neem) Leaf Powder, *Chemical and Process Engineering Research*, 2014, 27, 1-11.
- [7] Bhattacharyya, K., Sarma, J., Sarma, A., *Azadirachta indica* leaf powder as a biosorbent for Zn(II) in aqueous medium, *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 165(1-3), 271–278.
- [8] Majithiya, D., Yadav, A., Tawde, S., Comparative study of *Azadirachta indica* (Neem) leaf powder and activated charcoal as an adsorbent for removal of chromium from an aqueous solution, *Journal of Environmental Science and Sustainability*, 2013, 1 (1), 21 – 27.
- [9] Smirnov A.D. Sorption water purification / A.D. Smirnov. – L.: Chemistry, 1982. – 168 pages
- [10] Lurye Y.Y. Analiticheskaya chemistry of industrial sewage / Y.Y. Lurye. – M.: Chemistry, 1984. – 448 pages.
- [11] Ahrens V. Z. Oil sorbents: advertizing illusions and real prospects / V. Z. Ahrens, O. M. Gridin, A.O. Gridin, V. M. Kondrasheko. Obolensk.: Science, 2010. 203 pages.
- [12] S. Greg, K. Sing Adsorption. Specific surface. Porosity. 2nd prod. Moscow "WORLD", 1984
- [13] V. S. Maltseva, Research of the mechanism of sorption of phenol from sewage natural sorbents / V. S. Maltseva, A. V. Sazonov//YZGU News. Physics series and chemistry. – 2013. - No. 1. – page 65-74.
- [14] Huramshina I.Z., Nikiforov A.F., Lipunov I.N, etc. Getter extraction of copper (II) of water solutions natural mineral sorbents on the basis of disgraces-kristobalitivkykh of breeds//Getter and chromatographic processes. 2014. T. 14. Vyp. 2 Pages 338-344.
- [15] The electronic textbook for course "Chemical kinetics and a catalysis" [An electronic resource] – the Access mode: <http://thermo.itwin.com/pdf/kinetics.pdf> the free