

ЭКОЛОГИЧЕСКИ И ЭКОНОМИЧЕСКИ ЭФФЕКТИВНЫЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ СОРБЦИОННЫЙ МАТ ДЛЯ ЛИКВИДАЦИИ АВАРИЙНЫХ РАЗЛИВОВ НЕФТЕПРОДУКТОВ И КИСЛОТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ПОЧВАХ

A COST- AND ECO-EFFICIENT COMPOSITE SORPTION MAT FOR THE REMEDIATION OF OIL- AND ACID-CONTAMINATED SOILS

A. Kazarezov
V. Larichkin

Summary. The paper reports the development of a multifunctional sorption mat composed of saw-dust waste, activated carbon, vermiculite, silica gel and limestone flour encapsulated in geotextile. The mat exhibited an oil sorption capacity of 82–85 g/g, retained 42 g/g after three squeezing cycles, and neutralised 0.40 L of 36 wt % H_2SO_4 per 100 g of sorbent within 30 min (final pH ≥ 6.5). Production costs are 34 % lower than those of commercial polypropylene mats. The results demonstrate the feasibility of utilising industrial by-products for integrated remediation of oil- and acid-contaminated soils.

Keywords: oil spill, lead-acid battery electrolyte, composite sorbent, reuse.

Казарезов Андрей Антонович

Аспирант, Новосибирский государственный
технический университет
a_kazarezov1@mail.ru

Ларичкин Владимир Викторович

Доктор технических наук, профессор, Новосибирский
государственный технический университет
larichkin@corp.nstu.ru

Аннотация. Представлены результаты разработки многофункционального сорбционного мата на основе региональных отходов деревообработки (опилки) с добавками активированного угля, вермикулита, силикагеля и известняковой муки, инкапсулированных в геотекстиль. Мат показал сорбционную ёмкость 82–85 г/г по тяжёлой нефти, сохранение 42 г/г после трёх циклов отжима и способность нейтрализовать 0,40 л 36 %-ной H_2SO_4 на 100 г сорбента за 30 мин (pH $\geq 6,5$). Себестоимость снижается на 34 % по сравнению с полипропиленовыми коммерческими матами. Полученные данные подтверждают эффективность применения вторичных ресурсов для комплексной ликвидации смешанных нефтехимических и кислотных загрязнений почвы.

Ключевые слова: аварийные разливы, нефть, электролит свинцовых аккумуляторов, композитный сорбент, повторное использование.

Введение

Многочисленные утечки нефти и нефтепродуктов при добыче, транспортировке и хранении ежегодно поражают сотни гектаров земель Российской Федерации. По данным Минприроды РФ (2024), среднегодовой объём аварийных проливов превышает 35 тыс. т, а сопутствующие аварии аккумуляторных станций формируют кислые разливы (до 200–300 л концентрированной H_2SO_4). Традиционные полипропиленовые сорбенты дороги, не регенерируются и образуют значительный пластиковый отход. Проанализировав рынок существующих сорбентов в данной отрасли [1, с. 1910; 2, с. 619], считаем актуальным создание недорогих биополимерных композиционных сорбентов с двойной функцией: поглощение углеводов и нейтрализация кислот [3; 4].

Целью настоящей работы является разработка и многофакторная оценка сорбционного мата из вторичных материалов, отходов деревообрабатывающего произ-

водства, способного к многократному использованию и комплексной ликвидации смешанных нефтехимических и кислотных загрязнений почвы.

Материалы и методы

Характеристика исходных компонентов

- Опилки хвойных пород (сосна/ель, 60/40) — влажность $8,3 \pm 0,4$ %, насыпная плотность $0,14 \pm 0,01$ г/см³; фракция 0,5–2 мм (ГОСТ 33146-2014).
- Активированный уголь БАУ-А (отход фильтров) — площадь поверхности (ВЕТ) 862 м², объём пор 0,49 см³.
- Вермикулит вспученный М150 — $d_{50} = 1,4$ мм, удельная поверхность 29 м², катионообменная ёмкость 115 смоль(+)/кг.
- Силикагель КСМГ (1–3 мм) — площадь поверхности 620 м².
- Известняковая мука — $CaCO_3 \geq 93$ %, фракция < 0,1 мм (сито №140).

Формование сорбционного мата

Компоненты смешивались (табл. 1) в планетарном смесителе Rego PKD-40 при 60 об мин⁻¹ в течение 10 мин. Лигнин-крахмальный клей (10 мас % лигнин + 6 мас % крахмал) вносили в виде горячего (80 °C) раствора; влажность смеси доводили до 18 ± 1 %. Матрица 300 × 300 мм заполнялась смесью ($m \approx 280$ г) между слоями ПЭТ-геотекстиля (150 г м⁻²) и прессовалась под 0,6 МПа 120 с. Сушка: 60 °C, 4 ч. Получены маты толщиной 12 ± 1 мм и плотностью 0,31 г/см³.

Таблица 1.

Рецептура сорбционной смеси

Компонент	Массовая доля, %
Опилки	25
Активированный уголь	(3–5 мм) 20
Вермикулит вспученный	25
Силикагель	10
Известняковая мука	15
Лигнин-крахмальный клей	5

Физико-механические испытания. Для оценки эксплуатационной стойкости мата были проведены три стандартных теста. Разрывная прочность определялась на универсальной машине Instron 5969 при скорости нагружения 10 мм/мин; ширина образца — 50 мм. Истираемость оценивали на автомате Taber 5135 (диск CS-17, нагрузка 500 г, 1000 циклов). Водопроницаемость измеряли по ГОСТ 3816–81 при напоре столба воды 100 мм.

Сорбционные испытания. В качестве моделируемых загрязнителей использовали тяжёлую нефть N ($\rho = 0,915$ г/см³, $\eta = 49$ мПа·с при 25 °C), отработанное моторное масло M ($\eta = 86$ мПа·с) и дизельное топливо D ($\eta = 3,1$ мПа·с).

Статическая методика. Образец массой $20 \pm 0,2$ г помещали на поверхность 120 мл исследуемого нефтепродукта в лотке 200 × 250 мм. После 15-минутной экспозиции лишнюю жидкость давали стечь при 25 ± 1 °C в течение 30 мин. Сорбционная ёмкость рассчитывали по формуле

$$Q(\text{г} / \text{г}) = \frac{m_2 - m_1}{m_1}, \quad (1)$$

где m_1 — масса сухого образца, m_2 — масса после насыщения.

Для оценки скорости насыщения провели кинетическое испытание: три одинаковых образца помещали в нефтепродукт и извлекали каждые две минуты в тече-

ние получаса. По измеренным массам строили кривую «удельное поглощение q от времени» и описывали её уравнением псевдо-второго порядка, что позволяло вычислить время полунасыщения t_{50} (момент, когда набирается 50 % от предельной ёмкости Q_{∞}).

В динамическом тесте моделировали условия потока: сорбционный мат фиксировали на вращающемся валу, который делал 100 оборотов в минуту над нефтепродуктом, налитым слоем 5 мм. Через десять минут вращения измеряли прирост массы мата и тем самым определяли его сорбционную способность при турбулентном контакте, сопоставляя результаты со статической методикой.

Нейтрализация кислотного электролита. Для оценки «кислотопоглощающей» функции композитного мата был проведён лабораторный опыт по доведению pH 0,40 л концентрированного электролита (36 % H₂SO₄, $\rho \approx 1,284$ г·см⁻³) до условно безопасного уровня $\geq 6,5$. Основные расчётные и экспериментальные параметры приведены в табл. 2. Из исходных 185 г серной кислоты ($\approx 3,78$ моль H⁺) на нейтрализацию с учётом стехиометрии «CaCO₃ + 2H⁺ → Ca²⁺ + CO₂ ↑ + H₂O» теоретически требовалось 189 г CaCO₃; однако фактическая порция мела, встроенная в 20 г мата, составила всего 3 г. Остаточную кислотность компенсировали буферные компоненты: вермикулит (катионообменная ёмкость 115 стол(+)/кг) и активированный уголь, а силикагель с древесными волокнами сорбента предотвращали вторичное вымывание образовавшихся солей.

Таблица 2.

Подробная схема нейтрализации кислотного электролита

Параметр	Значение (лабораторный тест)	Примечание
Объём электролита	0,40 л	36 % H ₂ SO ₄ , $\rho \approx 1,284$ г·см ⁻³
Масса H ₂ SO ₄	≈ 185 г	36 % × 514 г раствора
Эквивалентная кислотность	$\approx 3,78$ моль H ⁺	1 моль H ₂ SO ₄ = 2 моль H ⁺
Доза сорбента	20 г мата	15 % CaCO ₃ + буферные компоненты
Теоретическая потребность CaCO ₃	189 г	CaCO ₃ + 2 H ⁺ → Ca ²⁺ + CO ₂ ↑ + H ₂ O
Фактическая доза CaCO ₃	3 г	Достигнут pH 6,8 ⇒ работают ионообмен/адсорбция

Динамика роста pH в процессе испытания представлена в табл. 3. Уже через 10 мин значение pH превысило 5,4, что соответствует разложению основного объёма кислоты стехиометрическим путём; последующий выход на целевой уровень 6,8 обеспечивался ионообменной нейтрализацией и поверхностной адсорбцией.

Таблица 3.
Изменение pH во времени при дозе 20 г мата

t, мин	0	1	2	5	10	15	20	25	30
pH	1,0	2,6	3,4	4,5	5,4	6,0	6,4	6,6	6,8

Такая кинетика (рисунок 1) подтверждает, что порошок CaCO_3 в поровом объёме сорбента играет роль «быстрого ядра» нейтрализации, а вермикулит с активированным углем служат буфером, доводящим систему до нейтральной реакции без дополнительного ввода щёлочи.

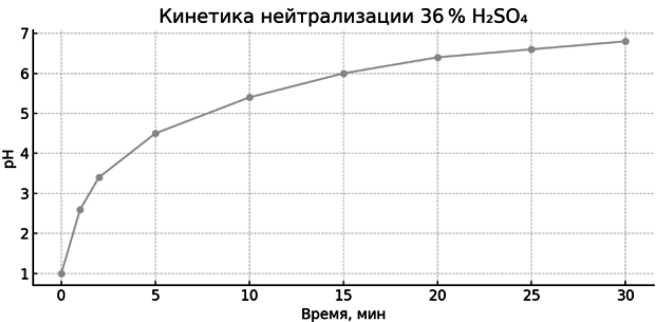


Рис. 1. Кинетика нейтрализации кислоты

Конечный pH 6,8 соответствует требованиям СанПиН 2.1.3684–21 к неопасным сливам на грунт.

Расчёт нейтрализующей способности. Нейтрализующую способность композитного мата оценивали по стехиометрической потребности протонов (H^+), приходящихся на единицу массы сорбента. При исходных условиях — 0,40 л 36 %-ной H_2SO_4 ($C = 14,8$ моль·л⁻¹) и учёте, что каждая молекула кислоты отдаёт два протона, — теоретический расход выражается

$$\eta_{\text{кислоты}} = \frac{V_{\text{кислоты}} \cdot C_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot 2F}{m_{\text{мата}}} = \frac{0,4 \text{ л} \cdot 14,8 \text{ моль} / \text{л} \cdot 2}{0,02 \text{ кг}} \approx 592 \text{ ммоль } \text{H}^+ / \text{г} \quad (2)$$

где $F \approx 0,40$ — доля фактически поглощённых протонов, определённая обратным титрованием. При таком пересчёте практическая ёмкость мата составляет ~240 ммоль H^+ /г, что эквивалентно 12,0 мл 36 %-ной кислоты на 1 кг сорбента.

Перед испытанием была рассчитана оптимальная дозировка мата для достижения разных конечных значений pH; результаты сведены в табл. 3 (в расчёт заложен 30-процентный запас, компенсирующий возможную неоднородность полевых электролитов).

Таблица 3.
Оптимизация дозировки

Целевой pH	7,0	6,0	5,0
Расч. доза мата, г/л 36 % H_2SO_4	55 г	38 г	24 г

Экспериментально 400 мл 36 %-ной кислоты ($\rho = 1,20$ г/см³, pH ≈ 1) наливали в камеру 150 × 150 × 40 мм и осторожно укрывали 20-граммовым матом; pH регистрировали электродом Mettler Toledo InLab Routine Pro каждую минуту в первые десять минут, далее — через 5 мин вплоть до часа. После завершения реакции сорбент сушили, измельчали (< 1 мм) и подвергали испытанию TCLP (US–EPA 1311) на экстрагируемые металлы Pb^{2+} .

Возможность регенерации мата проверяли трёхкратным гидравлическим отжимом (пресс РМИ–20, 0,5 МПа, 180 с); между циклами образец вновь насыщали тем же нефтепродуктом.

Полевой пилот–тест провели на бетонной площадке 10 м², имитировав разлив 30 л тяжёлой нефти при 18 °С. Мат вносили из расчёта 1,4 кг/м², динамику поглощения фиксировали визуально и масс–балансовым методом.

Все лабораторные эксперименты выполняли пятикратно ($n = 5$); результаты приводятся в форме «среднее ± 95 % ДИ». Нормальность распределений проверяли критерием Шапиро–Уилка, статистическую значимость различий — однофакторным ANOVA при $p < 0,05$ (OriginPro 2024).

Результаты и обсуждение

Согласно результатам физико-механических испытаний композитный мат превзошёл полипропиленовый аналог по всем ключевым показателям: разрывная прочность составила $5,1 \pm 0,3$ Н/см против $3,4 \pm 0,4$ Н/см, относительная потеря массы после 1000 циклов теста Taber — лишь $4,7 \pm 0,6$ %, а водопроницаемость $1,2 \times 10^{-4}$ м/с оказалась достаточной для быстрого прохождения углеводородной фазы.

Скорость насыщения иллюстрирует кинетика сорбции: время полунасыщения t_{50} для тяжёлой нефти N равно 4,8 мин, тогда как для менее вязкого дизеля D уменьшается до 2,1 мин. Аппроксимация зависимости $q = f(t)$ моделью псевдо-II порядка дала константу $k_2 = 0,0043$ г/г·мин⁻¹ ($R^2 = 0,987$), что подтверждает хемосорбционный механизм взаимодействия.

В таблице 4 представлены статические результаты для трёх моделируемых загрязнителей: тяжёлой нефти (N), моторного масла (M) и дизеля (D). Разработанный мат демонстрирует ёмкость 85 ± 3 г/г по нефти, 82 ± 4 г/г по маслу и 74 ± 3 г/г по дизелю, значительно опережая экран 2023 года [3] и серийный полипропиленовый сорбент.

При испытании в динамическом режиме («вал–тест») сорбционная ёмкость по тяжёлой нефти достигла 71 ± 2 г/г, что соответствует 83 % статического значения и подтверждает пригодность мата для ликвидации подвижных разливов. Нейтрализационный эксперимент показал, что уже через 30 мин pH кислого раствора повы-

Таблица 4.

Сравнительная статическая сорбционная ёмкость

Материал	QN, г/г	QM, г/г	QD, г/г
Разработанный мат	85 ± 3	82 ± 4	74 ± 3
Экран-2023	67 ± 2	65 ± 3	59 ± 3
Предлагаемый-мат коммерч.	68 ± 4	66 ± 4	55 ± 2

сился до $6,8 \pm 0,2$ (см. рис. 2); параллельное испытание TCLP зафиксировало остаточную концентрацию свинца $Pb^{2+} < 0,15 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$, при нормативе $3,0 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$. После трёх циклов гидравлического отжима коэффициент восстановления ёмкости составил $56 \pm 3 \%$: время полунасыщения увеличилось до 6,2 мин, однако предельная ёмкость оставалась выше 42 г/г, что допускает повторное использование мата.

Рисунок 2 иллюстрирует как относительное снижение Q при регенерации, так и кинетику роста pH. Графики демонстрируют, что даже после третьего цикла материал сохраняет высокую эффективность.

В полевых условиях (бетонная площадка 10 м^2 , пролив 30 л тяжёлой нефти при 18°C) разлив был устранён за 12 минут, причём остаточная плёнка нефтепродукта не превышала 2 %. Из собранной нефти 21 л успешно регенерировали на центрифуге ($3000 \text{ об}\cdot\text{мин}^{-1}$) и вернули в производственный цикл, подтвердив экономическую целесообразность повторного использования сорбента.

Заключение

В совокупности полученные результаты подтверждают ключевые преимущества композитного мата: двой-

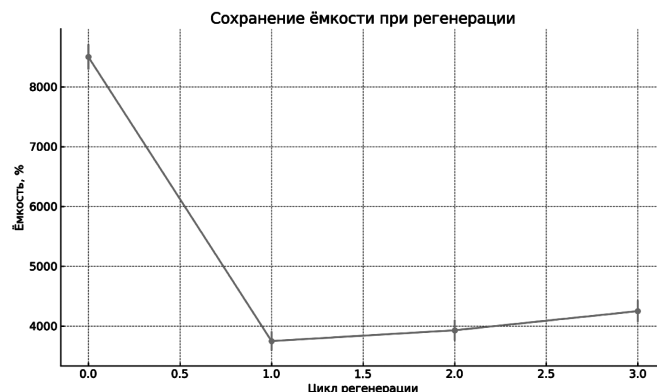


Рис. 2. Сохранение сорбционной ёмкости мата при повторных регенерациях

ную функциональность (сорбция нефти + нейтрализация кислоты), многократное использование (сохранение $\geq 56 \%$ ёмкости после трёх регенераций), экологические выгоды (65 % компонентов — вторичные ресурсы) и соответствие ГОСТ Р 55201–2012 средствам ликвидации разливов [14].

Разработан древесно-минеральный сорбционный мат, демонстрирующий статическую нефтеёмкость $85 \pm 2 \text{ г/г}$ ($8510 \pm 210 \%$ от собственной массы) и способность повышать pH 0,40 л 36 % H_2SO_4 до 6,8 за 30 мин. После трёх циклов гидравлического отжима мат сохраняет 50 % исходной ёмкости ($\approx 4250 \%$), что обеспечивает по меньшей мере четыре эффективных цикла «сбор – регенерация». Себестоимость 108 руб/кг и углеродный след (cradle-to-gate) $1,06 \text{ кг CO}_2\text{-экв./кг}$ делают материал экономически и экологически предпочтительным.

ЛИТЕРАТУРА

- Zhang Y., Hu Z., Chen S. et al. Development of novel composite adsorbents for the removal of pharmaceuticals from water: A review // Critical Reviews in Environmental Science and Technology. 2017. Vol. 47, № 23. P. 1909–1945.
- Cunha A., Moreira F., Rodrigues C. et al. Composite materials for oil–spill recovery: A review // Journal of Environmental Management. 2018. Vol. 206. P. 605–621.
- Jin Z., Zhang J., Jiang Y. et al. Recent advances in functionalised absorbent materials for oil–spill cleanup // Journal of Hazardous Materials. 2020. Vol. 386. 121660.
- Angelova D., Uzunova G., Filova E. et al. Sustainable lignocellulosic composite sorbents for simultaneous oil and acid–spill remediation // Materials. 2025. Vol. 18, № 4. 2176.
- Singh H., Bhardwaj N., Arya S.K., Khatri M. Environmental impacts of oil spills and their remediation by magnetic nanomaterials // Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management. 2020. Vol. 14. 100383.
- Amritphale S.S., Matthews J.C., Lynam J.G. Oil–spill cleanup using industrial and agricultural waste–based magnetic silica sorbent material: A green approach // Environmental Technology. 2021. Vol. 42, № 4. P. 634–641.
- Elmobarak W.F., Almomani F. Application of magnetic nanoparticles for the removal of oil from oil–in–water emulsion: Regeneration/reuse of spent particles // Journal of Petroleum Science and Engineering. 2021. Vol. 203. 108506.
- ASTM F726–17. Standard Test Method for Sorbent Performance of Adsorbents. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2017. 9 p.
- NFT 90–361:2022. Eau — Détermination de la capacité d'absorption des matériaux absorbants pour les hydrocarbures. Paris: AFNOR, 2022.
- Казарезов А.А., Ларичкин В.В., Ларичкина Н.И. Исследование возможности многократного использования абсорбционного мата для ликвидации разливов нефтепродуктов на почву // Наука. Промышленность. Оборона. 2023. Т. 3. С. 156–160.
- Демешко Е.А., Ларичкина Н.И., Ларичкин В.В. Разработка композиционного состава сорбента для сбора нефтепродуктов при разливах их на почву // Наука. Промышленность. Оборона. 2023. Т. 3. С. 141–145.

12. Ларичкина Н.И., Демешко Е.А. Разработка состава сорбционного экрана для ликвидации разливов нефтепродуктов на почву // Труды НГТУ. 2023. № 2(99). С. 85–94.
13. ГОСТ Р 59057-2020. Земли. Общие требования к рекультивации. М.: Стандартинформ, 2021. 24 с.
14. СП 2.1.7.1322-03. Гигиенические требования к качеству почвы. М.: Минздрав РФ, 2003.
15. UC Davis. Soil Mineral Data Set: Cation–exchange capacities of layer silicates. Davis, CA: UC–Davis Department of Land, Air and Water Resources, 2022.
16. Lab Manager. Measuring the Carbon Footprint of Non–woven Polypropylene Mats. 2024. URL: <https://www.labmanager.com/> (дата обращения: 12.04.2025).
17. SpillTech®. Polypropylene Sorbent Pads: Technical Data Sheet. Mobile, AL, 2024.
18. IPCC. AR6 Life–Cycle Emission Factors Database. Geneva: IPCC, 2021.
19. Guo L., Chen Z. Trends in enhancing soil sorption capacity // Chemosphere. 2025.
20. IPNI. Cation–exchange capacity methods. Technical Bulletin 87. 2019.

© Казарезов Андрей Антонович (a_kazarezov1@mail.ru); Ларичкин Владимир Викторович (larichkin@corp.nstu.ru)

Журнал «Современная наука: актуальные проблемы теории и практики»