



ВЪЗДЕЙСТВИЕ ВЪРХУ ОКОЛНАТА СРЕДА НА НЕФТЕНИ РАЗЛИВИ И ВЛИЯНИЕ НА МЕТОДИТЕ ЗА НЕУТРАЛИЗИРАНЕТО ИМ

Александър Димитров, Петко Петков

ENVIRONMENTAL IMPACT OF OIL SPILLS AND EFFECTIVENESS OF METHODS FOR THEIR CLEANING

Aleksandar Dimitrov, Petko Petkov

ABSTRACT: *The oil spills cause an environmental destruction and massive economic losses. The studies are aimed to find the new methods and their implementation, and improvement of existing. These methods must be not only cheap, but also safe way to control the spills. This study analyzes the limitations and environmental impact of some methods for neutralizing and cleaning the oil spills. It was confirmed the need for coordination of research efforts to control the oil spills by using of natural and technological methods. It was proposed a method for neutralization of oil spills by using of large resources of rice black ash.*

Key words: *oil spill, environmental impact, oil skimmers, natural and synthetic sorbents, black rice husks ash (BRHA)*

Въведение

През последните 50 години се наблюдаваха няколко огромни и десетки по-малки разливи на нефт в океаните и моретата. Към първата група, които предизвикват и много по-големи вреди - разрушаване на околната среда и огромни икономически загуби, могат да се причислят следните случаи [табл. 1, фиг. 1] (CNBC):

✓ Разлив до Порстал, Франция. През март 1978 г., танкерът *Amoco Cadiz* разлива над 1,6 милиона барела нефт;

✓ Разлив до Южна Африка. През август 1983 г., испанският танкер *Castillo de Bellver* се запали и взриви, вследствие на което изтичат близо 2 милиона барела;

✓ Разлив в Аляска. През март 1989 г. е най-голямата авария. Танкерът *Exxon Valdez* засяда в пролива Принц Уилям, Аляска. Въпреки че изтичат само около 300 хиляди барела суров петрол, щетите са огромни;

✓ Разлив в Персийския залив. През януари 1991 г., по време на Войната в Залива, Ирак изпуска близо 13 милиона барела кувейтски нефт. От тях около 4 милиона са събрани или очистени от земята и по бреговете на Саудитска Арабия;

✓ Разлив в Средиземно море. През април 1991 г. в близост до Генуа, Италия при разто

варване от платформа и вследствие на експлозия от танкера *M/T Haven* изтичат над 1 милиона барела петрол.

✓ Разлив в Узбекистан. През март 1992 г. във Ферганската долина става изтичане на повече от 2 милиона барела суров петрол. (Според US Department of Energy то е около 4,5 милиона);

✓ Разлив край Испания. През ноември 2002 г. танкера *Prestige* потъва край северозападното испанско крайбрежие, като разлива над 600 хиляди барела петрол.

✓ Разлив в Черно и Азовско море. През ноември 2007 г. при разрази се буря потъват четири кораба и се разливат около 13 хиляди барела петрол и почти 7000 тона сяр.

✓ Разлив на нефт в Мексиканския залив. През април 2010 г. платформата за добив на петрол *Deepwater Horizon* на *British Petroleum (BP)* се взривява и убива няколко работника. През следващите няколко месеца, в Мексиканския залив изтичат близо 5 млн. барела суров петрол.

Въздействието на разливи върху екосистемите са много тежки. Разливите влияят върху морския живот. Морските птици, особено водоплаващи, са най-уязвими. Черупчести мекотели също са засегнати.

Ефектът на средствата за контрол на разливите могат да бъдат още по-вредни.

Таблица 1. Разливи на нефт, ефект върху околната среда и методи за почистване

Инцидент	Засегнат район	Разходи за последиците	Ефект върху околната среда	Техники за почистване
<i>Amoco Cadiz</i> танкер	300 km от бреговата и плажната линия.	\$ 85 милиона глоба	Смърт на над 3450 птици. Засегнати хиляди риби, стриди и морски водорасли.	- Над 30% изгубени от изпарения. Бурното море е причина петрола да емулгира до стабилна емулсия с около 30% съдържание на вода. 14% от петрола е разтворен във вода, която може да се разгради биологично. - На брега, отстраняването е механично и ръчно. - Някои от скалите са почистени с гореща вода под налягане. - Плажовете са напръскани с изкуствени торове и бактериални култури. Приложени са и прахови и потъващи агенти.
<i>Exxon Valdez</i> танкер	1900 km от бреговата и плажната линия	\$3,5 милиарда глоба, от които \$2,1 милиарда използвани за почистване	Пострадали 250000 морски птици, 2800 морски видри, 250 белоглави орли и 22 китове убиец.	- Плаващи баражи; - Използването на дисперсанти е неуспешно, защото голяма част от нефта се превръща в мус (причинени от силна буря). - Изгарянето на място е успешно, но не може да продължи поради промяна в състоянието на разлива в резултат на разразилата се буря; - Сорбентите са използвани там, където механични средства са по-малко практични. Но те са трудоемки и осигурява допълнително количество твърди отпадъци; - Използвана е неуспешно топла вода за почистване на плажа; - Много ефективно е използването на био-разграждане - за почистване над 70 мили от бреговата линия.
Войната в залива, и в Кувейт	—	—	Убити 20000 морски птици.	—
<i>Sea Empress</i> танкер	100 km от бреговата и плажната линия	—	Над 2200 убити птици. Засегнати хиляди риби водорасли и черупчести.	50% от петрола се разпръснал естествено; малко количество е отстранено механично, както и чрез използване на химически дисперсанти.
<i>Deepwater Horizon</i> платформа	Над 160 km от бреговата и плажната линия	Очаквани над \$18 милиарда	Мъртви над 1000 птици 400 морски костенурки, 47 бозайници, вкл. делфини.	- Плаващи баражи и нефтосъбиратели; - Дисперсанти; - Контролирано изгаряне.

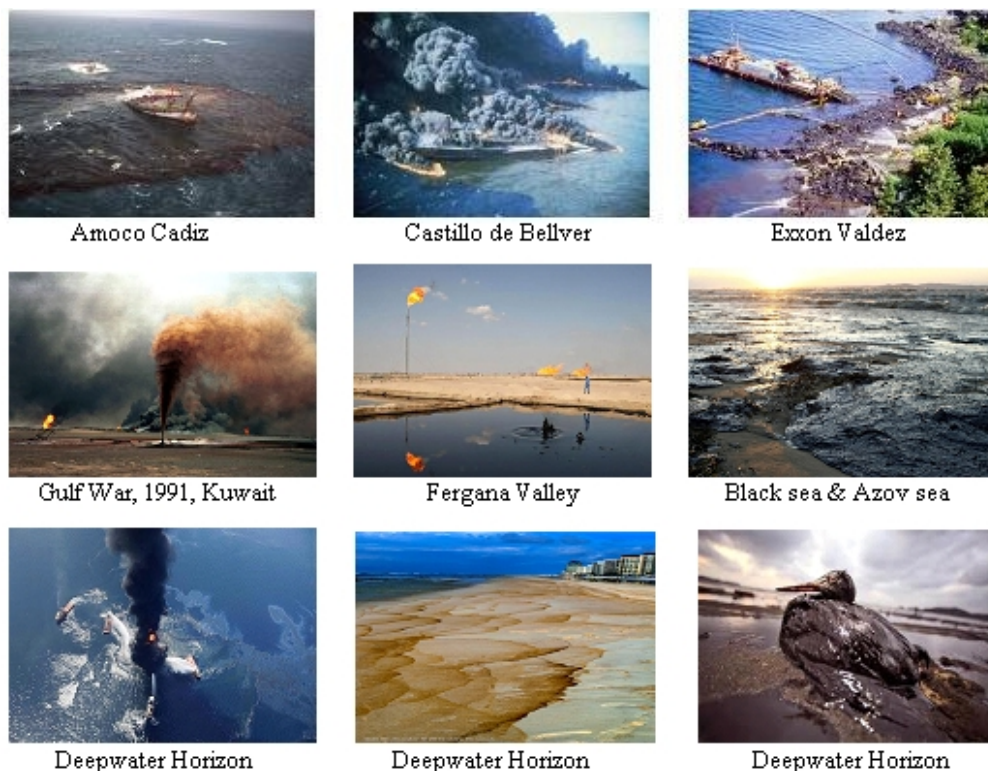
В допълнение, нефтени разливи засягат плажовете и почвата по бреговата линия (Ladd & Smith, 1970).

Веднага след като нефтените петна попадат на повърхността на морето, те са подложени едновременно на различни процеси: разпространение, изпаряване, емулгиране, фото-окисление, дисперсия, потъване, появяване под формата на смолисти топчета, биоразграждане, в резултат на естествените атмосферни влияния [фиг. 2]. Следователно, степента на щетите, причинени от разлива, и лесното му почистване зависи от това колко бързо ще започне. Кинетиката на тези процеси зависи до голяма степен от метеоро-

логичните условия на морската и околната среди (Кароог & Rawat, 1994).

Все още не се знае много за последствията върху околната среда и екосистемите от ликвидирането на разливите от петрол.

Общите методи, които се използват за почистването им, включват изгаряне на петрола във водата, използването на механични инструменти - плаващи баражи (booms) и нефтосъбиратели (oil skimmers), химически дисперсанти, синтетични абсорбенти и др. [Табл. 1] Ограниченията при тях са определят от високата им цена, рисковете за околната среда и невъзможността за използването им при силни и високи приливи и вълнения.



Фиг. 1. Аварии, разливи на петрол, последствия (CNBC).

Използването на природни сорбенти за почистване на нефтени разливи е един ефективен и много по-икономичен начин. Изследвани и тествани са били редица природни абсорбиращи материали – памук, слама, кокосови черупки, обелки от банани, остатъци от захарна тръстика, кожа и косми от животни. Вместо да се третират като отпадъци, могат да бъдат използвани в допълнение към други методи за почистване на нефтени разливи във водните басейни. Те могат да се събират, обработват във подходяща форма и съхраняват за бъдещи нефтени разливи.

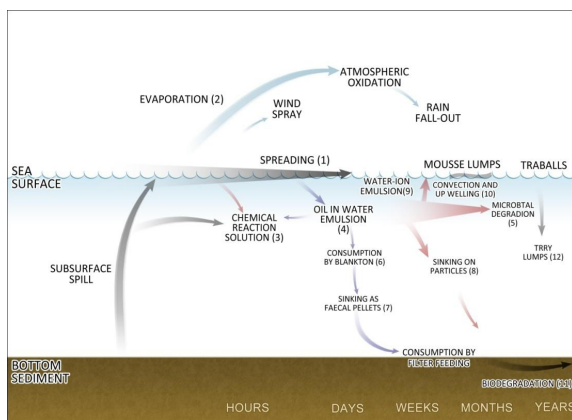
Тяхното използване е лимитирано от наличността им в определени райони на света, възможността за отглеждането им и икономическата рентабилност.

Фактори, влияещи върху контролирането на нефтените разливи

Най-разпространените фактори са както следва:

➤ Океани и морета. Това е най-критичния фактор, влияещ върху контрола на разливите - по отношение на височината на вълните и времето. Височина на вълните от 1-2 m прави баражите неефективни и неизползваеми малките корабчета (Ladd & Smith, 1970; Enzler, 2006);

➤ Скорост и посока на вятър. Това са най-важните фактори в открити води. Вятърът разпространява по-силно петролното петно. Скоростта на преместването му е с 3-10% от скоростта на вятъра. Така, в рамките на няколко минути, разливът се разпространява на площ от стотици квадратни метри, а в рамките на един час може да обхване стотици квадратни мили (Bernard and Jakobson, 1972). Данните за вятъра са полезна информация за предсказване разпространението на разливите и за планиране мерките за контрол (Ladd & Smith, 1970).



Фиг. 2. Физически, химически и биологични процеси, протичащи с петролните разливи и петна. (Кароор & Rawat, 1994).

➤ Течения, приливи и отливи. При определена скорост на теченията съществува възможност петното да се стече и да мине под баражите (Bernard and Jakobson, 1972; Ladd & Smith, 1970). Големите приливи и отливи усложняват защитата и почистването на бреговете.

➤ Температура и атмосферни условия. Високата температура причинява повече изпаряване на леки фракции и увеличава склонността на тежките фракции да се задържат на водната повърхност, което от своя страна намалява ефективността на химическите дисперсанти върху силновискозни и с дебел слой петна, а също и възпрепятства горенето им, в случай че се изгарят на място (Husseien et al., 2009; Ladd & Smith, 1970; Satish, 2003; U.S. Department of Agriculture, 2008). Дъжд, сняг и мъгла може да направи труден достъп до разлива.

Методи за ограничаване и отстраняване на разливи

Няма лесна и проста процедура, която да се препоръча за всички разливи. Разливът ще се държи по различен начин, в зависимост от вида на петрола, от повърхността, върху която е попаднал, от почвите и подземните води, както и от метеорологичните условия. Трябва да се вземат предвид всички тези фактори. В повечето случаи се комбинират два или повече метода, за да се постигне ефективно почистване (Agius et al., 1975).

Методите за почистване са следните:

➤ Изгаряне на мястото на нефтения разлив. Използва се за изгаряне на дебел слой от петролни петна на повърхността на водата. Спомага да се намали количеството на нефта, а оттам и опасностите, които може да причини на екосистемите и околната среда. По този начин може да се премахнат 600-1800 барела (100-300 тона) петрол на час (Allen, 1988). Запалването на разлива се извършва с помощта на специални устройства. Изгарянето е ефективно при следните условия: разливът е достатъчно широк, за да изгори голям обем от нефта; петното е достатъчно вискозно, за да поддържа горенето; водата е спокойна; местоположението е отдалечено от чувствителните обекти. Създадени са оградящи баражи, способни да издържат до 1300°C при изгарянето на нефта.

Ограничения. Изгарянето на място трябва да се извърши възможно най-рано, преди да

започнат изпарение и естествена дисперсия. Съществуват редица проблеми, които ограничават тази техника [табл. 2].

- Загубата на леки фракции при изпаряване прави трудно запалването. Образуването на емулсия с водата и дисперсията също пречат. Петролът се запалва, ако дебелината на слоя е 2-3 mm. За повечето видове суров петрол това може да стане само до няколко часа след разлива. Нефтът в открито море бързо достига до равновесни дебелини. За лек суров петрол тя е около 0,01 mm до 0,1 mm, а за тежък – 0,05 mm до 0,5 mm. Това е твърде тънък слой, за да се възпламени. За тънките петна, по-голямата част от топлината се губи във водата и горенето не се поддържа. Следователно, слой трябва да бъде достатъчен, за да се противопостави на охлаждащия ефект на вятъра и морето (Fingas, 1998);

- Поддържане на горенето до пълно премахване на петното не може да се постигне, поради условията във водата: охлаждащ ефект на вятъра и вълните;

- Генерират се големи количества дим, които могат да предизвикат нефтен дъжд и отлагане на сажиди дори и много навътре в сушата;

- Формира се и е възможно да потъне изключително вискозен и плътен остатък, увреждащ морското дъно и обитателите му. Той може да достигне и до бреговата линия и плажовете, вследствие на океански приливи, отливи и течения;

- Отделят се опасни вещества във въздуха: CO, SO₂, полициклични арени и др.

➤ Механични техники. Използват се баражи, с които се образуват V-образни бариери, които концентрират петното, след което то се поема от нефтосъбирателите и корабите.

➤ *Ограничения.* Изтощаване на баражите, пропуск при скорост над 1 възел и други структурни ограничения. Те са ефективни само в спокойни води със слаб вятър и течения. Използването им далеч от брега излиза доста скъпо.

➤ Биоразграждане. Това е процес, чрез който малки организми, като бактерии, дрожди и гъбички, разлагат сложните въглеродороди в по-къси съединения, използвани от тях за храна. Това е естествен процес. Включва изкуственото въвеждане на биологични агенти, като торове и хранителни вещества за микроорганизмите от замърсената зона, така че те да се

размножават (био-стимулация) или въвеждането на други микроорганизми (био-
Таблица 2. Сравнение на техниките за контрол на разливите

Метод	Материал	Ефективност (X = g нефт / g сорбент)	Ограничения	Област на приложение	Опазване на околната среда	Цена
Сорбенти	Минерални	Абсорбира до 80X	Същите като при потъващи материали	Офшорни зони и по бреговата линия.	Предпазват	Скъпи
	Синтетични	Абсорбира до 100X	Не са биоразградими, или се разлагат много бавно		Не предпазват	Скъпи
	Органични	Абсорбира до 80X	Липса на ефективно средство за разпространение и възстановяване.		Предпазват и са екологични	Много евтини
Биоразградя- дане ^{10, 42}	Биологични вещества и агенти	Много ефек- тивен	Ограничен само за биотична среда. Неефективен за разливи с голяма кохерентна маса.	Брегове, блата и влажни зони	Предпазват	Евтино
Дисперсан- ти ^{12,20,33,47}	Химични вещества	Много ефек- тивен. Третират се големи водни площи.	С малък ефект върху многовискозен нефт. Ефективен при вискозитет по-малък от 2000 сст	В спокойни и бурни, но много дъл- боки води.	Вреден за водната флора и фауна.	Скъпи
Изгарянето на място ^{1,23}	Инструмен- ти	Много ефективен - много бързо се премахват големи количества петрол (взе- мат се под внимание атмосферни услови)	Ефективен при: височина на вълна по- малка от 3 фута; де- белина на слоя петно 2-3 mm; загуба от изпарение по-малка от 30%; при емулсия със съдържание на вода по-малка от 25%. Невъзможно е пълно изгаряне на петното. Остатъкът с голяма плътност и вискозитет може да замърси брегове и плажове.	И във вода и на сушата	Вредно в близост до жилищни райони и в близост до леснозапалими структури. Отделящите се токсични съединения (CO, SO ₂ и ПАВ) причиняват болести по въз- душен път.	Най- евтино
Баражи и нефтосъби- ратели ⁴⁹	Механични инструмен- ти	Ефективни	При спокойно море. Поглъщат и нефт и вода. Отнема време и е скъп метод. Износване при тежки климатични условия. Петното може да ги „прескочи“ при голя- ма скорост на вятъра и вълнение. Пречат седименти, растения отломки, помпите на събирате- лите	Само във водни ба- сейни.	Предпазват	Скъпи
Потъващи материали ^{17, 18, 31, 34}	Гранули или на прах	Неефективни	Не могат да си запа- зят сорбционния капацитет. Могат да се изпуснат някои фракция, които не са биоразградими	Забранени в много страни	Много вредно. Замърсяват морето, дъното, травят рибите.	Скъпи

увеличаване), за да се ускори процесът на естествено биоразграждане на нефта. Така се защитават от по-нататъшно увреждане бреговата линия, влажните зони и други бластисти райони, засегнати от разливите (U.S. Environmental Protection Agency [EPA], 2000).

Ограничения. Този метод е неефективен за отстраняване на петролни разливи, които се състоят от големи кохерентни маси или за потънал нефт (Smith, 1983). Методът се ограничава и от абиотичните фактори на околната среда, като например ниско ниво на хранителни вещества, вкл. фосфат и азот, много ниски температури и липса на кислород (Atlas & Cerniglia, 1995).

➤ *Дисперсанти.* Те са способни почистват по-големи площи в сравнение с други методи. Състоят от различни ПАВ, които намаляват повърхностното напрежение между нефта и водата (Daling & Indrebo, 1996). По този начин се повишава дисперсията, увеличава се естественото разреждане и процеса на биоразграждане. Дисперсантите се прилагат чрез разпръскващо оборудване, при което вятърът играе важна роля. Те се използват внимателно, поради трудности при прилагането, неяснотата около тяхната ефективност и опасения за токсичността им (U.S. Environmental Protection Agency [EPA], 2000). Употребата им се ограничава само за дълбоки води, където този ефект ще бъде минимален (Ladd & Smith, 1970).

Ограничения. Дисперсантите са скъпи и съдържат токсични вещества.

➤ *Сорбенти.* Това са продукти или материали с олеофилни и хидрофобни свойства, т.е. разполагат с голям капацитет за усвояване на петрола и отблъскване на водата. Съществуват три класа на сорбенти - синтетични органични, минерални неорганични и природни (органични) продукти (Bernard & Jakobson, 1972; Sun et al., 2002; Teas et al., 2001).

Сорбентите се разпръскват върху разливите и се оставят да сорбират петрола. Пропитият с петрол материал се събира и в зависимост от сорбента, той може да бъде очистен от нефта и използван отново или депониран на безопасно място (Lehr, 1974). Ефективността на сорбента зависи от скоростта на сорбция, рециклиране, овлажняемост, плътност и геометрия. Тези свойства определят продължителността на използване и събираемостта му (Bernard &

Jakobson, 1972). Обща характеристика на всички абсорбенти е, че те трябва да бъдат разпръснати върху разлива възможно най-бързо, преди вискозитета на петрола да достигне до стойности, при които сорбцията да стане невъзможна. Предимството на сорбентите е тяхната нечувствителност към морските условия (Lehr, 1974). Много от сорбентите задържат в себе си опасните съединения на нефта, като например полицикличните ароматни въглеводороди (Teeter, 2010).

Сравнение на приложенията и ограниченията на различните видове сорбенти за почистване на петролни разливи е отразено в табл. 3.

Неорганични минерални сорбенти. Те са известни още като потъващи сорбенти. Представяват много плътни и финни минерални материали, естествени или преработени: третирана със стеарат креда (тебешир), третирани със силиций лека пепел, zeолити, графит, органоклей (торф), силициев диоксид (пясък), силикагел и др. Активният въглен не може да се определи към кой вид сорбенти принадлежи, защото е от различен произход - ботанически (дървета, черупки от кокосови орехи, плодови семена и др.), минерален (въглища, торф, нефтен кокс) или полимерен материал (каучук, пластмаси) (Alaya et al., 2000). Той е евтин и лесно достъпен и затова е много често използван за различни цели (Diya'uddeen et al., 2008; Kim et al., 2001; Namita et al., 2006; Ng et al., 2003). Има висок капацитет за усвояване. Но гранулирания органоклей (торф) е почти седем пъти по-ефективен от активния въглен (Adebajo et al., 2003) и следователно може да се използва, за да се подобри ефективността на усвояване на активния въглен (Alther, 2001).

❖ *Ограничения.* Замърсяват морското дъно и са вредни за водните обитатели. Възможно е докато потъват да изпуснат част от сорбирания петрол, поради ниския си капацитет на задържане (Ladd & Smith, 1970; McLeod & McLeod, 1974; Scharzberg, 1971). Недостатък е рискът от пожар, запушване на порите и проблеми с регенерация. Някои са и много скъпи.

❖ *Синтетични органични продукти* са най-широко използвани сорбенти. Могат да са направени от полимери с високомолекулно тегло - полиуретан и полипропилен. Те са достъпни и имат добри хидрофобни и олеофилни свойства и висок сорбционен

капацитет – пенополиуретан е свръхлек и с открити пори и е в състояние да поглъща пет-

рол до 100 пъти собственото си тегло от водонефте-

Таблица 3. Сравнение на сорбентите

Вид сорбент	Използват се като:	Вид нефт (плътност)	Сорбционен капацитет (X = g нефт / g сорбент)	Възможност за рециклиране	Наличност	Опазване на околната среда	Цена
МИНЕРАЛНИ							
Функциониран силициев диоксид ¹	Прах	Среден петрол	237X	Да (няколко пъти)	Достъпен	Предпазва	Много скъпи
Експандиран перлит ¹	Гранули	Лек и тежък петрол	3,5X 3,25X		Достъпен	Предпазва	Много скъпи
Графит ⁴⁴	Платно	Тежък петрол	86X	Да	Достъпен	Предпазва	Скъпи
СИНТЕТИЧНИ							
Полиуретанова пяна	Пяна	Среден петрол	100X	Да	Достъпен	Не	Скъпи
Полипропилен ¹⁷	Влакна	Лек петрол	10X	Да	Достъпен	Не	Скъпи
ПРИРОДНИ							
Слама	Слама	Среден петрол	8-30X		В изобилие	Предпазва Екологични	Много евтини
Оризиви люспи ⁴⁴	Слама	Среден петрол	16-24X		В наличие		Много евтини
Захарна тръстика ⁵³	Пулпа	Среден петрол	18X	Да (няколко пъти)	В изобилие		Много евтини
Целулоза ⁴⁵	Платно	Среден петрол	18-22X	-	В изобилие		Много евтини
Целулозни влакна ⁴⁴	Малки платна	Тежък петрол	5X		В изобилие		Много евтини
Млечка ¹⁷	Гранули	Лек петрол	40X	Да (3 цикъла)	В изобилие		Много евтини
Отпадъчни дървесни влакна ¹	Гъба	Среден петрол	7X		В изобилие		Много евтини
Суров памук ^{17,20,36}	Влакна	Среден петрол	30-40X	Да (3 цикъла)	В изобилие		Много евтини
Влакна от памук ³⁶	Влакна	Среден петрол	80X	Да (3 цикъла)	В изобилие		Много евтини

ни смеси (Jarre et al., 1979).

Ограничения. Невъзможността да се био-разграждат (Choi & Cloud, 1992, Deschamps et al., 2003; Sun et al., 2002; Teas et al., 2001). Новите технологии позволяват обаче тези сорбенти (полиуретанова пяна) да се събират, регенерират и използват повторно.

❖ **Природни продукти.** Повечето листни растения съдържат някои естествени масла или восък, които им придават по-голям афинитет към петрола, отколкото към вода. Когато изсъхнат, те са леки и могат да плуват по водата. Използвани като сорбенти са: слама (Johnson et al., 1973; Smith, 1983; Sun et al., 2002), дърво (Smith, 1983), захарна тръстика и

отпадъци от нея (Sun et al., 2003); коноп (Anthony, 1994), памук (Anthony, 1994; Choi & Cloud, 1992; Johnson et al., 1973; Smith, 1983); стъбла на памука (Sun et al., 2004); царевични кочани (Tsai et al., 2001); стърготини, торфен мъх, млечок (билка) (Choi & Cloud, 1992); борова кора (Haussard et al., 2003; Saito et al., 2003); сърцевина на банани (Hussein et al., 2008); корени на воден зюмбюл, хитозан, бентонит и активен въглен (Ahmad et al., 2005); вълна от животни (Radetic et al., 2003); черупки от кокосови орехи (Amuda & Ibrahim, 2006) и др.

Някои природни продукти могат да сорбират значително повече нефт, отколкото син-

тетичните органични материали (Choi, 1996; Kobayashi et al., 1977; Sun et al., 2002).

Сламата е куха и плува по-дълго време в сравнение с други продукти. Тя се счита за най-добрия и най-широко използван природен сорбент. Леснодостъпна, евтина и може да се съхранява дълго време. Сорбира 8÷30 пъти теглото си. Други продукти са добри сорбенти, но те потъват за по-кратко време, преди да достигнат пълния си капацитет за усвояване (Scharzberg, 1971; Sun et al., 2002). Те са по-ефективни за почистване на разливи по бреговата линия, почвите и плажовете (U.S. Department of Agriculture, 2008). Освен това, естествените материали, посочени по-горе са по-лесно достъпни и с много по-ниски разходи (McLeod & McLeod, 1974). Сорбентите се използват многократно (рециклиране), когато могат да се възстановят до първоначалния си размер и форма (Melvold et al., 1988).

Ограничения. Висока цена - това се дължи на разходите за превоз и съхраняване на напоения с петрол сорбент, за възстановяването му, за премахване на петрола от него и новото му дозиране. Необходим е и много ръчен труд, който е бавен и скъп. Затова тяхното прилагане се ограничава само до малки разливи или доочистване на остатъчни такива след основни операции с друга техника, като и след изгаряне на място (U.S. Department of Agriculture, 2008).

Друго ограничение на природните сорбенти е, че те са с относително ниски сорбционни капацитети и не могат да се рециклират. Въпреки това, някои естествени продукти сорбират значително повече петрол, отколкото синтетичните материали (Choi, 1996; Kobayashi et al., 1977; Sun et al., 2002). Доказано е, че млечок, памук и коноп са в състояние да издържат три цикъла на рециклиране при използването на подходящо механично устройство за възстановяването им, въпреки че сорбционния им капацитет намалява след всеки цикъл на използване (Choi and Cloud, 1992).

Бъдещи насоки, средства и методи

Природните продукти са най-щадящи околната среда и най-разпространените като сорбенти. Затова в тази област има много изследвания и продължават да се изследват все нови и нови продукти, за да се провери

тяхната ефективност при почистване на нефтени разливи. Освен това е необходимо да бъдат направени много изследвания за подобряване на рециклирането на сорбентите, за повишаване на сорбционния им капацитет, за най-ефективните начини за прилагане. Всички сорбционни материали трябва да отговарят на следните условия: хидрофобност и олеофилност; сорбционен капацитет и запазването му с течение на времето; прилагане и възстановяване на сорбента (някои сорбенти могат да се оформят или пресоват под формата на листове за по-лесно прилагане (Fanta et al., 1986); лесно извличане на петрола от сорбента; защита на околната среда, рециклиране и/или биоразградимост; наличност; възможност и продължителност на съхранение; икономически ефект.

Съществуват и продукти, както и техни производни, чиято ефикасност не е установена.

Използване на пепел от оризови люспи като сорбент

Оризовите люспи са важен страничен продукт на процеса на смилане на ориз и са основен отпадъчен продукт на селскостопанския отрасъл. Според статистическите данни на Световната организация по храни и агрокултури (FAO), годишното производство на неолющен ориз е приблизително 582 милиона тона. *Oryza Sativa L.* (оризови люспи) представляват 22-25% от ориза и следователно се произвеждат около 145 милиона тона (Stefani et al., 2005). Тези люспи не са от търговски интерес и представляват сериозен проблем за замърсяване на околната среда.

Оризовите люспи е твърди и неразтворими във вода. Основните им съставки са целулоза, хемицелулоза, лигнин, хидратиран силициев диоксид. Откритите химически съставки се различават в различните проби, което може да се дължи на различните географски условия, тип на неолющен ориз, климатичните колебания, химията на почвата и торовете (Vlaev et al., 2009).

Анализирани са всички данни за химическия състав на оризови люспи от различни страни и е предложен среден състав на сухата основа - органична материя 80% и пепел 20% (Govindarao, 1980).

Органичната част се състои приблизително от 42,8% α -целулоза, 22,5% лигнин, 32,7% хемицелулоза и около 2% друга органична

материя. Хемичеселулоза (xilan) е смес от D-ксилоза - 17,52%, L-арабиноза - 6,53%, метил метил глюкоуронова киселина - 3,27% и D-галактоза 2,37% (Amorim et al., 2004; Chandrasekhar et al., 2003; Kennedy et al., 2004).

Химическият анализ на неорганичната част на люспите показва, че основният компонент е аморфен силициев диоксид и малки количества от алкални метали и техни оксиди, алуминий и желязо.

Оризиви люспи, като биомаса, са суровина за производство на силициев карбид, силициев нитрид, силициев тетрафлорид, магнезиев силицид, чист силиций, зеолит, пълнители на каучукови и пластични композитни материали, адсорбенти и като хетерогенни катализатори (Vlaev et al., 2009, 2011; Genieva et al., 2008, 2012).

Контролирана топлинна деградация на оризови люспи, във въздух или инертна (азотна) атмосфера води до производството на бяла (WRHA) и черна пепел от оризови люспи (BRHA), които имат аморфен строеж и пореста структура с висока специфична повърхност. Изследвани са физикохимични характеристики съответно на BRHA и WRHA (Vlaev et al., 2009, 2011; Genieva et al., 2008, 2012).

Това дава основание да се очаква, че и двата продукта могат да се използват като сорбенти, но трябва да се има пред вид, че WRHA, която е хидрофилна, преимуществено ще сорбира полярни молекули, а BRHA (хидрофобна), ще сорбира преимуществено неполярни молекули. Вземайки под внимание различията и особеностите на BRHA и WRHA, ние ги използвахме като сорбенти за суров петрол и нефтопродукти.

Резултатите показаха, че нефтени разливи или разливи на нефтопродукти в открити водни басейни могат да се почистват, като се използва BRHA (Vlaev et al., 2011; Genieva et al., 2012).

При това, вариантите могат да бъдат два – да се остави сорбента да се насити и потъне на дъното на водния басейн, където нефтопродуктите да се разложат по естествен път от аеробни и анаеробни бактерии или след определено време, преди да потъне да се събере, извлече от водната повърхност и изсуши. Полученият материал е високо калоричен и може да се изгори в промишлени пещи или парни котли, като по този начин се постига двоен ефект – екологичен и технологичен.

Заклучения

1. Разгледани и сравнени са различни съвременни методи за почистване на разливи на петрол и са отбелязани ограниченията и въздействието им върху околната среда.
2. Установена е ефикасността и ефективността на естествени продукти, които са сред най-добрите, най-устойчиви и най-екологични като сорбенти в сравнение с другите техники.
3. Някои синтетични сорбенти се използват по-често, поради изключително високия си сорбционен капацитет и възможност за рециклиране (полиуретанова пяна).
4. Установено е, че някои селскостопански продукти (слама) абсорбира значително повече петрол, отколкото синтетичните.
5. Проучването за приложимостта на селскостопански продукти е мотивирано от тяхното изобилие, а оттук и възможността за съчетаването им с други търговски и скъпи сорбенти.
6. Предложен е вариант за почистване на петролни разливи с черна пепел от оризови люспи (BRHA), получена чрез пиролиз.
7. Резултатите показаха, че използваният материал има много висок на сорбционен капацитет, ниска цена и успешно може да се използва като ефективно средство за почистване на разливи от нефт и нефтопродукти във водни басейни.

Литература

1. Adebajo, M.O.; Frost, R.L.; Klopogge, J. T.; Carmody, O., (2003). Porous materials for oil spill cleanup: A review of synthesis and absorbing properties. *J. Porous Materials*, 10, 3:159-170.
2. Agius, P.J.; Jagger, H.; Fussell, D.R.; Johnes, G.L., (1975). Clean Up of Inland Oil Spills. Paper number 16534 presented at the 9th World Petroleum Congress, Tokyo, Japan. May 11 - 16.
3. Ahmad, A.L.; Sumathi, S.; Hameed, B.H., (2005). Residual oil and suspended solid removal using natural adsorbents chitosan, bentonite and activated carbon: A comparative study. *Chem.Eng. J.* 108, 179-185.
4. Alaya, M.N.; Girgis, B.S.; Mourad, W. E., (2000). Activated carbon from some agricul-

- tural wastes under action of one-step steam pyrolysis. *J. Porous Mater.* 7, 509-517.
5. Allen, A.A., (1988). *In-situ Burning: A New Technique for Oil Spill Response*. Spiltec, Woodinville, WA.
 6. Alther, G., (2001). *Soil and groundwater remediation with organoclay*. USA, Biomin, Inc. *Contam. Soils*, 6, 225-231 (English). 2001 Amherst Scientific Publishers.
 7. Amorim, J.A.; Elizia, S.A.; Gouveia, D.S.; Simões, A.S.M.; Santos, J.C.O.; Conceição, M.M.; et al. (2004) Thermal analysis of the rice and by-products. *J. Therm. Anal. Calorim.* 75, 393-399.
 8. Amuda, O.S.; Ibrahim, A.O., (2006). Industrial wastewater treatment using natural material as adsorbent. *African J. Biotechnol.* 5, 1483-1487.
 9. Anthony, W.S., (1994). Absorption of oil with cotton products and kenaf. *Appl. Eng. Agric.* 10, 357-361.
 10. Atlas, R.M.; Cerniglia, C.E., (1995). *Bioremediation of Petroleum Pollutants*. *BioScience*, 45, 332-339.
 11. Bernard, H.; Jakobson, K., (1972): Effectiveness of Device for the Control and Clean up of Oil Spills. SPE paper 1525-MS, presented at offshore Technology Conference, Houston, Texas. 1-3 May.
 12. Bly, R.; Colcomb, K.; Reynolds, K., (2007). The use of Approved Surface Cleaners as Part of an Effective Response. Paper SPE 108671 presented at Society of Petroleum Engineers Asia Pacific Health, Safety, and Security Environment Conference and Exhibition, 10-12 Sept., Bangkok, Thailand.
 13. Bourne, W.R.P. (1979). The impact of Torrey Canyon and Amoco Cadiz oil on north French seabirds. *Mar. Pollut. Bull.*, 10, 124.
 14. Boyes, S.; Elliott, M., (2010). Oil Spill Case Study-Amoco Cadiz. Retrieved July 17, 2010 from: <http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/en/ch/16/uc/vlus/amococadizoilspill.vlu.html>
 15. Chandrasekhar, S.; Satyanarayana, K.G.; Pramada, P.N.; Raghavan, P.; Gupta, T.N. (2003). Processing, properties and applications of reactive silica from rice husk – an overview. *J. Mater. Sci.*, 38, 3159-3168.
 16. Choi, H.M.; Cloud, R.M., (1992). Natural sorbents in oil spill cleanup. *Environ. Sci. Technol.* 26, 772-776.
 17. Choi, H.M., (1996). Needle punched cotton nonwovens and other natural fibers as oil cleanup sorbents. *J-Environ. Sci. Health.* 31, 1441-1457.
 18. Cleveland, C.J.; Hogan, C.M.; Saundry, P., (2010). Deepwater Horizon oil spill. In *Encyclopedia of Earth*. Eds. 2010; Retrieved July 23, 2010, from <http://www.eoearth.org/article/Deepwater-Horizon-oil-spill>;
 19. CNBC (2010). <http://www.cnbc.com>
 20. Daling, P.S.; Indrebo, G., (1996). Recent Improvements in Optimizing Use of Dispersants as a Cost Effective oil Spill Counter Measure Technique. Paper number SPE 36072 presented at Society of Petroleum Engineering Health, Safety and Environment in Oil and Gas Exploration and Production Conference, 9-12 June 1996, New Orleans, Louisiana.
 21. Deschamps, G.; Caruel, H.; Borredon, M.E.; Bonnin, C.; Vignoles, C., (2003). Oil removal from water by selective sorption on hydrophobic cotton fibers. 1. Study of sorption properties and comparison with other cotton fiber-based sorbents. *Environ. Sci. Technol.* 37, 1013-1015.
 22. Diya'uddeen, B.H.; Mohammed, I.A.; Ahmed, A.S.; Jibril, B.Y., (2008). Production of activated carbon from corncobs and its utilization in crude oil spillage cleanup. *Agric. Eng. Int.*, vol. X.
 23. Elastec/American Marine 2010. 1309 West Main, Carmi, IL 62821 USA. Retrieved on July 10, 2010 from: <http://www.elastec.com/oilspill>.
 24. Enzler, S.M. 2006. Top 10 of Anthropogenic and Natural Environmental Disasters. *Lenntech*, Delft, the Netherlands. <http://www.lenntech.com/environmental-disasters.htm>
 25. Fanta, G.F.; Burr, R.C.; William, W.M. 1986. Oil absorbency of graft copolymers from softwood pulp. *Polymer Sci. Tech.* 33, 107-114.
 26. Fingas, M.F. (1998): *In situ burning of Oil Spills: A Historical Perspective*. In-Situ Burning of Oil Spills Workshop Proceedings, New Orleans, Louisiana, November 2-4, 1998, p. 935. National Institute of Standards and Technology (NIST) Special Publication, NIST, Boulder, CO.
 27. Genieva, S.; Turmanova, S.; Dimitrova, A.; Vlaev, L. (2008). Characterization of rice husks and the products of its thermal degradation in air or nitrogen atmosphere. *J. Therm. Anal. Calorim.* 93 (2), 387-396.
 28. Genieva, S.; Turmanova, S.; Dimitrov, A.; Petkov, P.; Vlaev, L. (2012). Thermal degradation of rice husks on a pilot plant. Utilization

- of the products as adsorbents for oil spill cleanup. *J. Therm. Anal. Calorim.* (online first, 21 February 2012).
29. Govindarao, V.M.H. (1980). Utilization of rice husk: a preliminary analysis. *J. Sci. Ind. Res.* 39, 495-515.
 30. Haussard, M., Gaballah, I.; Kanari, N.; De Donato, P.; Barres, O.; Villieras, F., (2003). Separation of hydrocarbons and lipid from water using treated bark. *Water Res.*, 37, 3623-74.
 31. Hussein, M.; Amer, A.A.; Sawsan, I.I., (2008). Oil spill sorption using carbonized pith bagasse: Trial for practical application. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 5, 233-242.
 32. Hussein, M.; Amer, A.A.; El-Maghraby, A.; Taha, N.A., (2009). Availability of barley straw application on oil spill cleanup. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 6, 123-130.
 33. International Tanker Owners Pollution Federation Limited (ITOPF). 2010. Spill Response: Alternative Techniques. ITOPF, London. Retrieved May 16, 2011, from <http://www.itopf.com/spill-response/clean-up-and-response/alternative-techniques/>.
 34. Jarre, W.; Marx, M.; Wurmb, R., (1979). Polyurethanschaume mit hohem olabsorptionsvermogen. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie.* 78, 67-74.
 35. Johnson, R.F.; Manjrekar, T.G.; Halligan, J.E., (1973). Removal of oil from water surface by sorption on un-structural fibers, *Environ. Sci. Technol.*, 7, 439-443.
 36. Kapoor, S. and Rawat, H.S., (1994). Indian West Coast Spills: A Remedial Preparedness. Paper number SPE 27157 presented at Society of Petroleum Engineering Health, Safety and Environment in Oil and Gas Exploration and Production Conference, 25-27 January 1994, Jakarta, Indonesia.
 37. Kennedy, L.J.; Vijayan, J.J.; Sekaran, G. (2004). Effect of two-stage process on the preparation and characterization of porous carbon composite from rice husk by phosphoric acid activation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43, 1832-1838.
 38. Kim, J.W.; Sohn, M.H.; Kim, D.S.; Soh, S.M.; Kwon, Y.S., (2001). Production of granular activated carbon from waste walnut shell and its adsorption characteristics for Cu²⁺ ion. *J. Hazard. Mater.* B85, 301-315.
 39. Kobayashi, Y.; Matsuo, R.; Nishiyama, M., (1977), November 17. Method for Adsorption of Oils, Japanese Patent, 52,138,081.
 40. Ladd, R.W.; Smith, D.D., (1970). System Study of Oil Spill Cleanup Procedure. Paper number SPE 3047-MS presented at Fall Meeting of the Society of Petroleum Engineers of AIME, 4-7 October 1970, Houston, Texas.
 41. Lehr, W.E. 1974. Containment and Recovery Devices for Oil Spill Cleanup Operations. *J. Petr. Tech.* 26, 375-380
 42. McLeod, W.R.; McLeod, D.L., (1974). Measures to Combat Arctic and Subarctic Oil Spills. *J. Petr. Tech.* 26, 269-278.
 43. Melvold, R.W.; Gibson, S.C.; Scarberry, R., (1988). In Sorbents for Liquid Hazardous Substance Cleanup and Control, edited by Noyes 196-200. Data Corp., Park Ridge, NJ.
 44. Namita, T.; Verma, V.K.; Rai, J.P.N., (2006). Comparative evaluation of natural adsorbent for pollutants removal from distillery spent wash. *J. Scientific Ind. Res.* 65. 935-938.
 45. Ng, C.; Marshall, W.E.; Rao, R.M.; Bansode, R.R.; Loss, J.N.; and Portier, R.J., (2003). Granular Activated Carbons from Agricultural By-products: Process Description and estimated cost of Production. Bull. 881. LSU Ag Center Research & Extension, Baton Rouge.
 46. Radetic, M.; Jovic, D.; Jovancic, P.; Petrovic, Z.; and Thomas, H., (2003). Recycled wool-based nonwoven material as oil sorbent. *Environ. Sci. Technol.* 37, 1008-1012.
 47. Saito, M.; Ishi, N.; Ogura, S.; Maemura, S.; Suzuki, H., (2003). Development and water tank tests of Sugi bark sorbent (SBS). *Spill Sci. Technol. Bull.*, 8, 475-482.
 48. Satish, M. M., (2003). Vallabh Vidyanagar, India; *Sadhana*, 28, 335-348.
 49. Schatzberg, P. and K. V. Nagy., (1971). Sorbents for oil spill removal. Proceedings of the 1971 Oil Spill Conference, June 15-17, Washington, D. C. American Petroleum Institute, Washington, D. C. pp 221-233.
 50. Smith, J.W., editor. 1983. The control of oil pollution. Graham & Trotman Ltd., London, 157-171.
 51. Stefani, P.M.; Garcia, D.; Lopez, J.; Jimenez, A. (2008) Thermogravimetric analysis of composites obtained from sintering of rice husk-scrap tire mixtures. *J. Therm. Anal. Calorim.*; 81, 315-320.
 52. Sun, X.F.; Sun, R.; Sun, J.X., (2002). Acetylation of rice straw with or without catalysts and its characterization as a natural sorbent in oil spill cleanup. *J. Agric. Food Chem.* 50, 6428.
 53. Sun, X.F.; Sun, R.C.; Sun, J.X., (2003). A convenient acetylation of sugarcane bagasse using NBS (N-bromosuccinimide) as a catalyst

for preparation of oil sorption-active material. *J. Mater. Sci.* 38, 3915-3923.

54. Suni, S.; Kosunen, A.L.; Hautala, M.; Pasila, A.; Romantschuk, M., (2004). Use of a byproduct of peat excavation, cotton grass fibre, as a sorbent for oil spills, *Mar. Pollut. Bull.*, 49, 916-921.

55. Teas, C.; Kalligeros, S.; Zankos, F.; Stournas, S.; Lois, E.; Anastopoulos, G., (2001). *Desalination* 140, 259.

56. Teeter, B. (2010). Waco made fiber could help gulf oil spill cleanup. *The Waco Tribune of June 3, 2010*. Retrieved on July 1, 2010 from: www.tiehh.ttu.edu/documents/wacotrib.pdf.

57. Tsai, W.T.; Chang, C.Y.; Wang, S.Y.; Chang, C.F.; Chien, S.F.; and Sun, H. F., (2001). Utilization of agricultural waste corn cob for the preparation of activated carbon. *J. Environ. Sci. Health*, 677-686.

58. U.S. Department of Agriculture. (2008). *Design Guide for Oil Spill Prevention and Control at Substations*. Bulletin 1724 E-302. U.S. Department of Agriculture, Washington, DC.

59. U.S. Environmental Protection Agency (2000). *Alternative countermeasures for oil spills*. Chapter 3. U.S. Environmental Protection Agency Office of Emergency and Remedial Response. Retrieved May 16, 2011, from www.epa.gov/oem/docs/oil/edu/oilspillbook.

60. Vlaev, L.; Turmanova, S.; Genieva, S. (2009). Chapter 11. Products and applications of pyrolyzed rice husks: structure, morphology, thermal, kinetics and physicomechanical characteristics. In *Pyrolysis: Types, Processes, and Industrial Sources and Products*, Eds.: W.S. Donahue and J.C. Brandt, Nova Science Publishers, New York, 267-323.

61. Vlaev, L.; Petkov, P.; Dimitrov, A.; Genieva, S. (2011). Cleanup of water polluted with crude oil or diesel fuel using rice husks ash. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 42, 6, 957-964.

Гл. ас. д-р Александър Николов Димитров
Проф. д-р Петко Стоянов Петков
Университет "Проф. д-р Асен Златаров"
Катедра "Индустриални технологии и мениджмънт"
Адрес: 8010 Бургас, ул. "Проф. Якимов" №1
e-mail: al_dim_2000@abv.bg