

**KLAIPĖDOS UNIVERSITETAS**

Jūrų technikos fakultetas

Technologinių procesų katedra

Indrė Jucikė

**GAMTINIŲ SORBENTŲ PANAUDOJIMAS  
ŽALIAVINĖS NAFTOS IR DYZELINO SURINKIMUI  
NUO VANDENS PAVIRŠIAUS**

Jūros aplinkos inžinerijos studijų programos  
magistro diplominis projektas

Klaipėda, 2014

## TURINYS

<b>1. LITERATŪROS APŽVALGA</b> .....	6
1.1 Naftos ir jos produktų išsiliejimai Baltijos jūroje ir Kuršių mariose.....	6
1.2 Vandens paviršiuje išsiliejusios naftos ir jos produktų transformacijos procesai .....	9
1.3 Išsiliejusios naftos ir jos produktų valymo metodai .....	15
1.4 Gamtinių sorbentų naftos ir jos produktų sorbcijos proceso ypatybės .....	20
1.5 Tvaraus naftos išsiliejimų likvidavimo metodo link.....	23
<b>2. TYRIMO METODAI</b> .....	25
2.1 Tyrimų atlikimo schema .....	26
2.2 Sorbentų ir jų mišinių vandens įgerties tyrimo metodika .....	28
2.3 Sorbentų ir jų mišinių žaliavinės naftos/dyzelino maksimalios sorbcinės gebos tyrimo metodika.....	28
2.4 Sorbentų ir jų mišinių vandens paviršiuje išsiliejusios žaliavinės naftos/dyzelino įgerties tyrimo metodika.....	29
2.4.1 Svorio metodas.....	29
2.4.2 Chromatografijos metodas .....	29
2.5 Vandens paviršiuje išsiliejusios žaliavinės naftos/dyzelino nugaravusio kiekio nustatymo metodika.....	30
2.6 Sorbentų visuminės anglies kiekio nustatymo metodika.....	31
<b>3. TYRIMŲ REZULTATAI</b> .....	32
3.1 Žaliavinės naftos ir dyzelino kokybės rodikliai .....	32
3.2 Kuršių marių vandens parametrai .....	33
3.3 Sorbentų mišinių vandens įgerties tyrimo rezultatai.....	33
3.4 Sorbentų ir jų mišinių maksimalios sorbcinės gebos tyrimo rezultatai .....	36
3.5 Vandens paviršiuje išsiliejusios žaliavinės naftos įgerties sorbentuose ir nugaravusio kiekio tyrimo rezultatai.....	38
3.6 Vandens paviršiuje išsiliejusio dyzelino įgerties sorbentuose ir nugaravusio kiekio tyrimo rezultatai.....	43
3.7 Visuminės anglies kiekio sorbentuose tyrimo rezultatai .....	48
3.8 Rezultatų apibendrinimas .....	48
<b>4. REKOMENDACIJOS</b> .....	53
<b>5. IŠVADOS</b> .....	54
<b>LITERATŪROS SĄRAŠAS</b> .....	55
<b>SUMMARY</b> .....	63
<b>PRIEDAI</b> .....	64

## ANOTACIJA

Šiame darbe nagrinėjama naftos ir jos produktų išsiliejimo į paviršinius vandenis problema. Nustatyta, kad vienas populiariausių naftos ir jos produktų transportavimo būdų – vandens transportas, dėl ko galimi šių teršalų išsiliejimai į jūras ir vandenynus bei uostų akvatorijose, jų gavybos, transportavimo, perkrovimo ir panaudojimo metu. Kuršių marių teritorijoje įsikūrusio Klaipėdos valstybinio jūrų uosto įmonės bei jų vykdoma veikla – tai potencialus Kuršių marių vandens teršėjas minėtais produktais.

Šiame darbe, galimų naftos ir jos produktų išsiliejimų likvidavimui uosto akvatorijoje, buvo analizuojami gamtiniai sorbentai (*durpės, vilna, samanės ir šiaudai*) ir jų mišiniai, atliekami:

- žaliavinės naftos/dyzelino kokybės rodiklių tyrimai;
- Kuršių marių vandens fizikinių cheminių parametrų tyrimai;
- sorbentų mišinių distiliuoto ir Kuršių marių vandens sorbcinės gebos tyrimai;
- sorbentų ir jų mišinių maksimalios sorbcinės gebos, sorbuojant žaliavinę naftą/dyzeliną, tyrimai;
- sorbentų ir jų mišinių sugertos žaliavinės naftos/dyzelino kiekio tyrimai;
- nugaravusios žaliavinės naftos/dyzelino kiekio, jų sorbcijos nuo vandens paviršiaus metu, tyrimai;
- visuminės anglies kiekio sorbentuose tyrimai.

Gauti tyrimų rezultatai buvo lyginami su kitų autorių atliktų tyrimų rezultatais.

## IVADAS

Pramonės perversmas ir technologijų evoliucija lėmė vis intensyvesnę naftos gavybą, perdirbimą ir transportavimą (Anisuddin *et al.* 2005). Nafta ir jos produktai dažniausiai gabenami vamzdiniais, geležinkeliu bei vandens transportu, kuris turi ne vieną privalumą: didelis plukdomų krovinių svoris, pakrovimo tūris ir plotas, galimybė plukdyti krovinius specialiais laivais (pvz. naftos tanklaiviai) (Ambrazevičius 2008; Abd-Elnaby and Egorov 2012; Ahmad *et al.* 2012; Mowla *et al.* 2012).

Baltijos jūra yra viena intensyviausių laivybos zonų pasaulyje (Ruskule ir kt. 2009), todėl naftos ir jos produktų išsiliejimai – tai viena iš pagrindinių Baltijos jūros ekologinių problemų. Šie teršalai itin pavojingi Baltijos jūrai, kur biologiniai savaiminio apsivalymo procesai yra lėtesni nei šiltesniuose vandenyse (Styra 2009).

Nustatyta, kad į Baltijos jūrą kasmet patenka 20 000–2 000 000 t naftos, o vidutinė šių teršalų koncentracija paviršiniame vandenyje svyruoja nuo 0,3 iki 0,75 mg·L<sup>-1</sup> (kai DLK=0,05 mg·L<sup>-1</sup>) (2010 metų... 2011).

Naftos išsiliejimai į jūrą galimi dėl išsiliejimų naftos platformose, gręžinių gręžimo ir gilinimo darbų, povandeninių vamzdinių įtrūkimų, naftos tanklaivių eksploatavimo arba avarijų metu. Dar viena svarbi priežastis – tai tyčiniai nuleidimai, kuomet įgula sąmoningai pažeidžia jūrų aplinkos apsaugos reikalavimus (Angelova *et al.* 2011; Rengasamy *et al.* 2011; Dimitrov *et al.* 2012; Sidiras *et al.* 2014).

Tuo tarpu naftos ir jos produktų išsiliejimų uostų akvatorijose priežastys – naftos ar jos produktų ištekėjimas laivų remonto ir utilizavimo metu, pildant tanklaivius ir išpumpuojant naftingus vandenius, gaisrai bei sproginiai (Zabukas ir Paulauskienė 2011; Smailys ir kt. 2012; Rutkoviėnė ir Sabienė 2008).

Didėjant naftos ir jos produktų pervežimų skaičiui Baltijos jūroje – didėja jų perkrovimas naftos terminaluose. Pavyzdžiui, Klaipėdos valstybiniame jūrų uoste 1992–2013 metų laikotarpiu naftos produktų krovos apimtys išaugo 23%, nuo 5 424 000 iki 7 067 000 t per metus (VĮ Klaipėdos valstybinio... 2014). Tai sąlygoja didėjantį incidentų skaičių naftos ir jos produktų krovos darbų metu, kuomet jie patenka į vandenį (Tamis *et al.* 2011).

Nustatyta, kad Klaipėdos valstybinio jūrų uosto akvatorijoje naftos išsiliejimai taip pat įvyksta avarijų metu, utilizuojant laivus, esant pažeistiems vamzdinams bei laivų statybos ir remonto įmonių personalui sumaišius balastinių vandenų ir kuro tankų angas.

Pastaruoju metu didelis dėmesys skiriamas natūralių organinių (gamtinių) sorbentų panaudojimo naftos ir jos produktų išsiliejimų likvidavimo galimybių tyrimams. Šie sorbentai yra pigūs – dažnai lieka kaip atliekos, biodegraduojantys – daro mažesnę įtaką aplinkai, jų ištekčiai – atsinaujinantys (Tan *et al.* 2010; Kenes *et al.* 2012; Sidik *et al.* 2012; Zhao *et al.* 2012). Gamtinių sorbentų panaudojimas nedidelių išsiliejimų likvidavimui uosto akvatorijoje, kurioje yra palankios hidrometeorologinės sąlygos - tai vienas iš efektyviausių ir aplinkai draugiškų metodų.

**Tikslas** – įvertinti gamtinių sorbentų (*vilnos, samanų, šiaudų, durpių*) bei jų mišinių (*šiaudų-durpių*) sorbcinę gebą, sorbuojant Kuršių marių vandens paviršiuje išsiliejusią žaliavinę naftą/dyzeliną.

**Uždaviniai:**

1. Išanalizuoti literatūroje aprašytus naftos ir jos produktų išsiliejimo vandens paviršiuje metu vykstančius transformacijos procesus, jų mechanizmus, išsiliejimų likvidavimo metodus.
2. Atlikti sorbentų ir jų mišinių Kuršių marių bei distiliuoto vandens sorbcinės gebos lyginamąją analizę.
3. Ištirti analizuojamų sorbentų ir jų mišinių maksimalią sorbcinę gebą sorbuojant žaliavinę naftą/dyzeliną.
4. Sudaryti vandens paviršiuje išsiliejusios žaliavinės naftos/dyzelino sorbcijos sorbentuose, pasiskirstymo vandenyje ir atmosferoje balansą, atliekant sorbentuose įgerto ir nugaravusio produkto kiekio tyrimus.
5. Pasiūlyti tinkamiausią sorbentą arba sorbentų mišinį Kuršių mariose išsiliejusios žaliavinės naftos/dyzelino šalinimui.

**PADĖKA**

Nuoširdžiai dėkojame Klaipėdos universiteto Jūrų technikos fakulteto Technologinių procesų katedros inžinieriui Žilvinui Kryževičiui už pagalbą atliekant chromatografinius tyrimus bei Klaipėdos universiteto Gamtos ir matematikos mokslų fakulteto Aplinkos tyrimų laboratorijos laborantėms už pagalbą atliekant Kuršių marių vandens fizikinių cheminių parametrų tyrimą.

Taip pat dėkojame Klaipėdos universiteto vykdomam Lietuvos nacionaliniam moksliniam projektui “Lietuvos jūrinio sektoriaus technologijų ir aplinkos tyrimų plėtra” (Nr. VP1-3.1-ŠMM-08-K-01-019; angl. *Lithuanian Maritime Sector’s Technologies and Environment Research Development*) už paramą atliekant tyrimus.

# 1. LITERATŪROS APŽVALGA

## 1.1 Naftos ir jos produktų išsiliejimai Baltijos jūroje ir Kuršių mariose

*Baltijos jūra* – uždaras, giliai įsiterpęs į Europos šiaurę, antras pagal dydį pasaulyje mažo druskingumo vandens telkinys, kurio bendras plotas siekia apie 415 000 km<sup>2</sup> (Styra 2009).

Ši jūra – išskirtinio intensyvumo magistralė lyginant su kitomis jūromis, todėl Baltijos laivyba daro įvairialypį poveikį aplinkai. Remiantis automatinės identifikavimo sistemos (AIS) duomenimis, kasmet į Baltijos jūrą įplaukia/išplaukia daugiau kaip 60 000 laivų, o bet kurią akimirką Baltijos jūroje juda apie 2000 registruotų didelių laivų. Maždaug pusė Baltijos jūra plaukiančių laivų gabena įvairius krovinius. Kitą dalį sudaro naftos tanklaiviai, keleiviniai ir kiti laivai (Ruskule ir kt. 2009; HELCOM 2010; Smailys ir kt. 2012).

Kasdien dvidešimtyje Baltijos jūros uostų nafta ir jos produktais pakraunama 150–200 tanklaivių. Didėja ne tik laivų skaičius, bet ir jų dydis. Jau dabar Baltijoje plaukioja laivai, gabenantys 100 000–150 000 t naftos (HELCOM 2006; Zabukas ir Paulauskienė 2011).

Nuolat didėjantys transporto srautai Baltijos jūros regione vertinami teigiamai, nes rodo intensyvių regiono šalių bendradarbiavimą ir ekonomikos plėtrą, tačiau jie didina laivybos avarijų riziką.

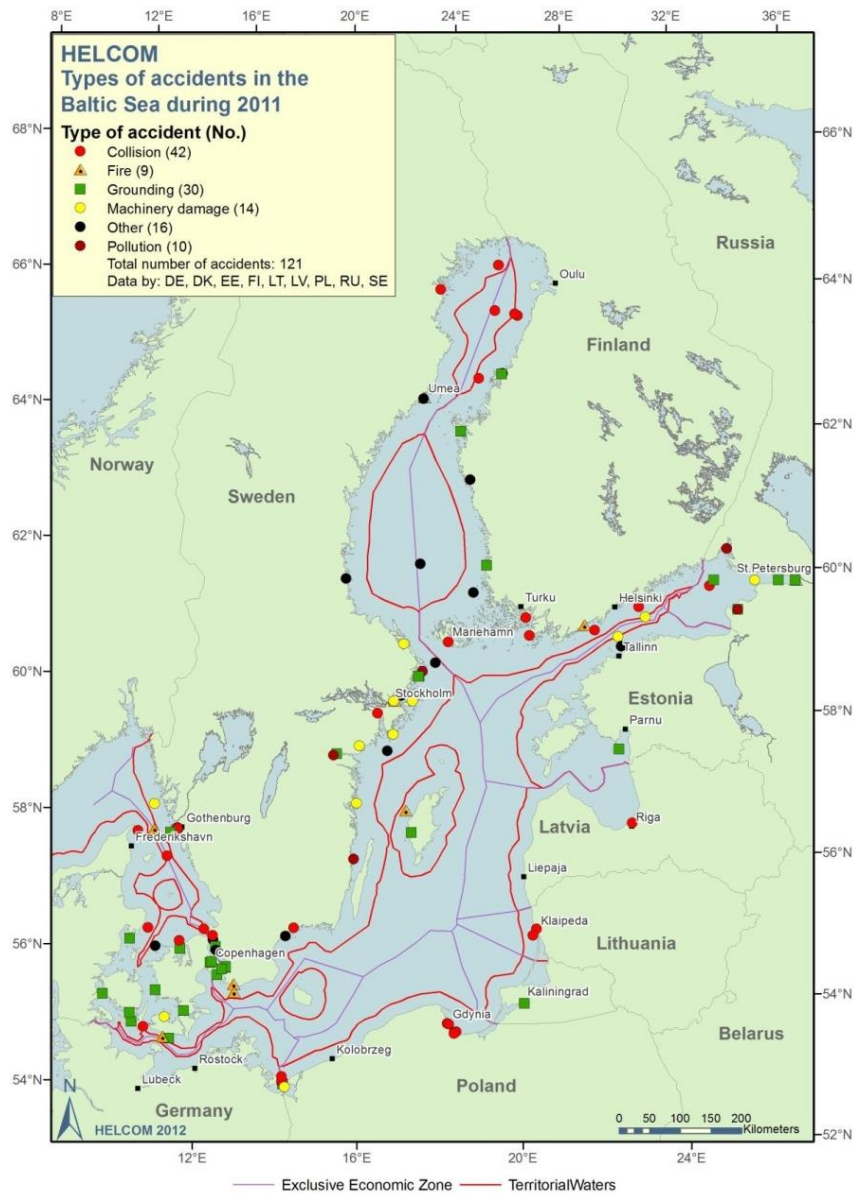
Baltijos jūra sudaro tik apie 0,1% Pasaulinio vandenyno ploto, bet jai tenka beveik 3% visos į vandenyną patenkančios naftos. Taigi jos užterštumas daug kartų viršija foninį visos okeanosferos užterštumą (Jančiauskienė ir Jokūbauskaitė 2003). Nustatyta, kad į Baltijos jūrą kasmet patenka 20 000 – 2 000 000 t naftos, o vidutinė koncentracija paviršiniame vandenyje svyruoja nuo 0,3 iki 0,75 mg·L<sup>-1</sup> (Rutkovienė ir Sabienė 2008).

Naftos teršalai itin pavojingi Baltijos jūrai, kur biologiniai savaiminio apšvalymo procesai yra lėtesni nei šiltesniuose vandenyse (Černiauskaitė 2009).

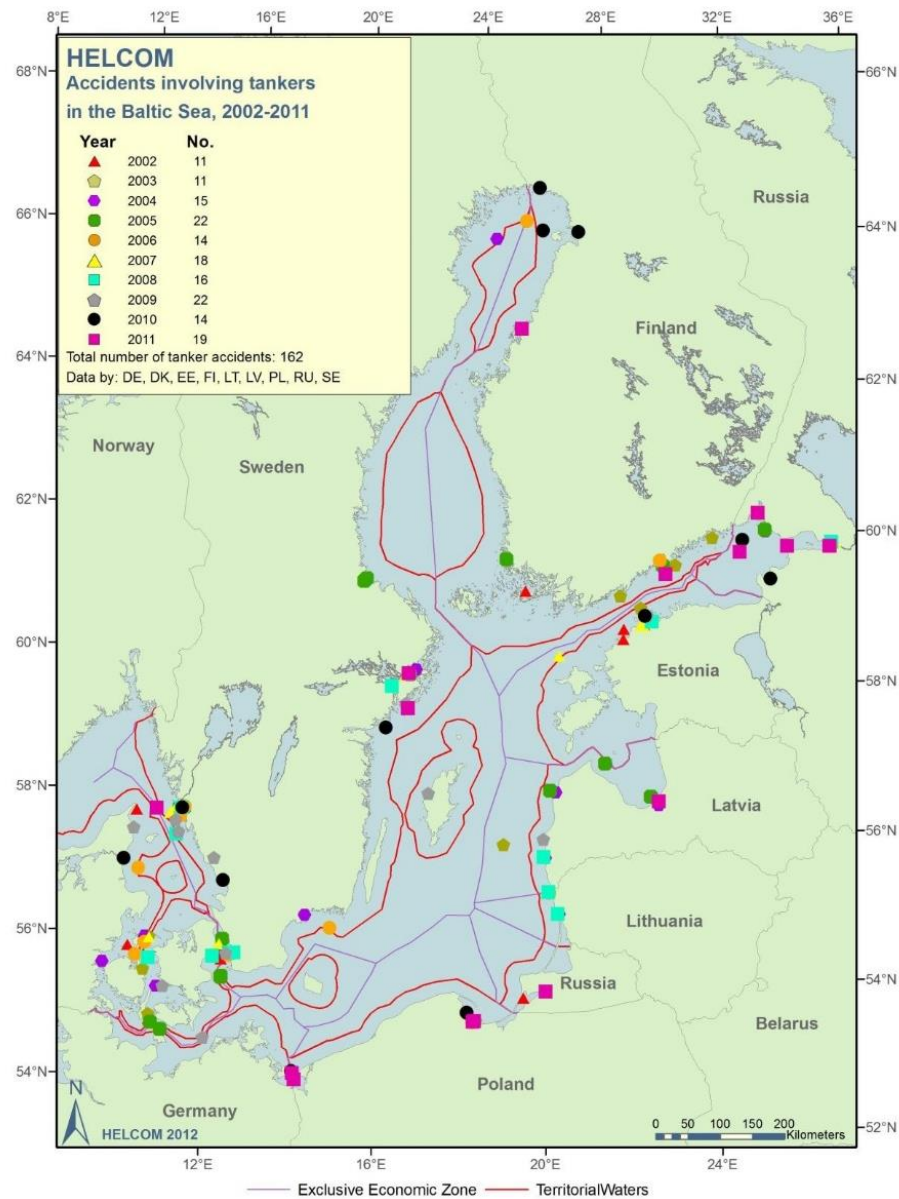
Analizuojant 1970-2011 m. laikotarpio ITOPF statistinius duomenis nustatyta, kad dažniausiai nafta ir jos produktai į aplinką išsilieja technologinių operacijų atlikimo ar nelaimingų atsitikimų metu (žr. 1 priedą). Apie 37% išsiliejimų įvyksta pakrovimo/iškrovimo operacijų metu, tačiau apie 81% šių išsiliejimų būna mažesni nei 7 tonos, arba patenka į 7–700 tonų intervalą (13,8%). Didžiausių išsiliejimų (>700 tonų) pagrindinė priežastis – laivų, tanklaivių užplaukimas ant seklumos. Didžiausi naftos ir jos produktų išsiliejimai bei jų kiekiai pateikti 2 priede.

Viena pagrindinių naftos ir jos produktų patekimo į Baltijos jūrą priežasčių yra laivų avarijos arba incidentai su laivais. 2005 m. įvyko daugiausiai incidentų 2002-2011 m. laikotarpiu – net 146 (žr. 3 priedą). 2009 m. incidentų pastebimai sumažėjo, t. y. 39% mažiau lyginant su 2005 m., dėl 2009 m. pasaulinės finansų krizės, kuri lėmė tiek pervežamų krovinių kiekio sumažėjimą, tiek ir atitinkamai sumažėjusį incidentų skaičių.

4 priede pateiktas 2011 m. įvykusių incidentų žemėlapis, iš kurio matosi, kad dauguma incidentų įvyko arti kranto arba uostų akvatorijose.



1 pav. 2011 m. Baltijos jūroje įvykusių incidentų tipai ir jų skaičius (HELCOM 2012)



2 pav. 2002-2011 m. Baltijos jūroje įvykę incidentai su tanklaiviais, jų skaičius (HELCOM 2012)

Pagrindiniai 2011 m. įvykusių incidentų tipai buvo susidūrimai ir užplaukimai ant seklumos, atitinkamai sudarė 35% ir 25% nuo bendro incidentų skaičiaus. Įrangos pažeidimai sudarė 12% likusių laivybos avarijų, o tarša ir gaisrai sukėlė atitinkamai 8% ir 7% incidentų. Nenustatyto tipo incidentai sudarė 13% nuo bendro incidentų skaičiaus (1 pav.).

2011 metais įvykusių susidūrimų dalis (35%) bendrame šiais metais įvykusių incidentų skaičiuje beveik prilygsta susidūrimų, įvykusių 2002–2011 metų laikotarpiu, procentinei daliai (34%). Užplaukimų ant seklumos procentinė dalis 2011 m. buvo ženkliai mažesnė (25%) lyginant su šio tipo incidentų dalimi per pastarąjį dešimtmetį (39%).

2002–2011 m. laikotarpiu Baltijos jūroje įvyko 162 incidentai su tanklaiviais (2 pav.). Daugiausiai šių incidentų įvyko 2005 ir 2009 metais – po 22. Lietuvai priklausančioje Baltijos jūros teritorijoje incidentai su tanklaiviais užfiksuoti 2008 metais.

Iš viso nuo 1970 iki 2013 m. per avarinius išsiliejimus į jūras ir vandenynus pateko 5 740 000 t naftos, tačiau didžioji jos dalis atitenka 1970–1990 metų laikotarpiui. Paskutiniame XX a. dešimtmetyje į pasaulinį vandenyną išsiliejo 1 137 000 t naftos, pirmajame XXI a. dešimtmetyje – 220 000 t, iš jų 2010 m. – 10 000 t. 2013 m. išsiliejusios naftos kiekis siekė 7 000 t. Naftos tarša pasaulio jūrose nuolat mažėja, kas siejama su technologine pažanga (tanklaivių konstrukcijos progresas, inovacijų diegimas) ir laivybos saugumo didinimu (griežtėja saugumo reikalavimai, vykdoma stebėjimo kontrolė ir pan.). Dėl šių pokyčių radikaliai sumažėjo tiek taršos incidentų skaičius, tiek ir vidutinis per incidentą išsiliejusios naftos kiekis (Kirby and Law 2008; Kirby and Law 2010; Berry *et al.* 2012; Mowla *et al.* 2012).

**Kuršių marios** – eutrofikotas vandens telkinys, sekli (didžiausias gylis – 5,8 m) gėlavandenė lagūna, daranti įtaką Baltijos jūros pakrantės vandenų būklei. Lietuvai priklauso 413 km<sup>2</sup> marių akvatorijos ploto – tai dalis centrinės ir šiaurinės Kuršių marių dalys, su Klaipėdos sąsiauryje įsikūrusiu valstybiniu uostu (Zabukas ir Paulauskienė 2011).

Nustatyta, kad Klaipėdos valstybinio jūrų uosto akvatorijoje naftos išsiliejimai pasitaiko avarijos atvejais, utilizuojant laivus, esant pažeistiems vamzdynams bei kuomet laivų statybos ir remonto įmonių personalas sumaišo balastinių vandenų ir kuro tankų angas.

Klaipėdos valstybinio jūrų uosto akvatorijoje veikia du naftos terminalai AB „Klaipėdos nafta“ ir UAB „Krovinių terminalas“, kuriuose vykdomos naftos ir/ar jos produktų pakrovimo/iškrovimo operacijos. Nustatyta, kad šių operacijų metu taip pat gali įvykti naftos ir jos produktų išsiliejimai (žr. 1 priedą). Terminalų principinės schemas pateiktos 5 ir 6 prieduose.

**Išsiliejusios naftos ir jos produktų poveikis aplinkai.** Nafta ir jos produktai sukelia aplinkos taršą jų gavybos, transportavimo, sandėliavimo, perdirbimo ir naudojimo metu (Lobao *et al.* 2010).

Naftos išsiliejimai daro didelę žalą aplinkai bei gali turėti neigiamą ekonominį poveikį turizmui, žvejams ir kitoms veikloms. Poveikis biotai priklauso nuo išsiliejusių naftos bei jos produktų toksiškumo ir taršos efekto, taip pat nuo biologinės įvairovės ir biologinių sistemų kintamumo bei jautrumo taršai nafta. Išsiliejusi nafta greitai sklinda jūros paviršiumi, o susidariusi naftos plėvelė pažeidžia dujinę ir

energetinę apykaitą tarp jūros ir atmosferos, daro žalą gyviesiems organizmams Tačiau dažniausiai naftos išsiliejimų sukeliama žala yra laikina ir sąlygojama fizikinio naftos poveikio (Ghannam and Chaalal 2003; Bassey 2012; Qi *et al.* 2011; Teli and Valia 2013).

## 1.2 Vandens paviršiuje išsiliejusios naftos ir jos produktų transformacijos procesai

Išsiliejusi nafta sparčiai plinta dideliuose vandens paviršiaus plotuose, yra veikiami įvairiausių fizikinių, cheminių ir biologinių degradacijos procesų ir per tam tikrą laiką suyra. Visuma šių procesų yra vadinama „dūlėjimu“ (Wang *et al.* 1999; Kingston 2002; Annunciado *et al.* 2005).

Pagrindiniai naftos suardymo procesai yra: plitimas, garavimas, dispersija, emulsijos susidarymas, skaidymasis – tirpimas, sedimentacija – naftos produktai grimzta į dugną ir kaupiasi dugno nuosėdose, oksidacija ir biodegradacija (Smailys ir kt. 2012; Zhong and You 2011).

Šie išsiliejusios jūroje naftos transformacijos procesai labai priklauso nuo: naftos rūšies ir kiekio; naftos fizikinių savybių; išsiliejimo trukmės; meteorologinių sąlygų; išsiliejimo vietos; mikroorganizmų, esančių išsiliejimo vietoje, rūšių ir koncentracijos; deguonies kiekio vandenyje ir kt. (žr. 7 priedą).

Fizikinės savybės, apibūdinančios naftą ir jos produktus (pvz., specifinis tankis, API tankis, stingimo temperatūra, klampis, asfaltenuų ir vašku kiekis ir t. t.), kartu su įvairia informacija apie aplinką yra naudojami vandens paviršiuje išsiliejusios naftos būviui įvertinti aplinkos sąlygomis (8 priedas).

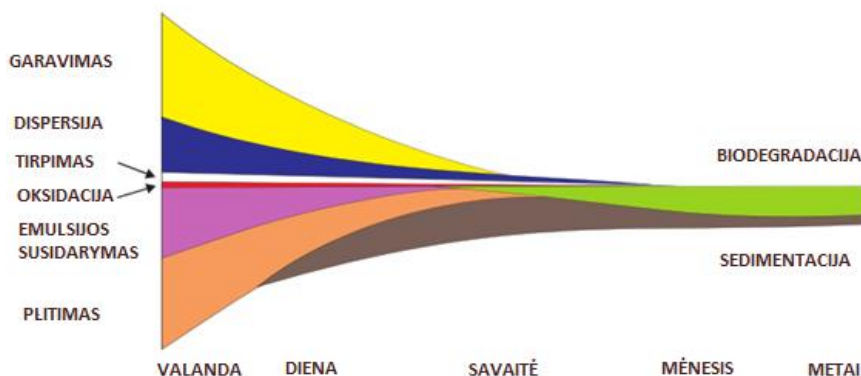
**1 lentelė.** Išsiliejusios naftos pasiskirstymas skirtingų išsiliejimų metu (Ramseur 2010; Wolfe *et al.* 1994)

Išsiliejusios naftos pasiskirstymas	Dalis nuo bendro kiekio, tūr. %	
	<i>Exxon Valdez</i>	<i>Deepwater Horizon</i>
Išgaravo	20	24
Natūraliai dispergavosi	-	13
Pašalinta (skimeriais, deginimu, cheminiais dispergentais)	14	41
Biodegradavo	50	22
Išliko vandens stovime	<1	
Išliko pakrantėse	2	
Išliko nuosėdose	~13	

Iš 1 lentelės matome, kad išsiliejimo metu naftos ar jos produktų pasiskirstymas yra skirtingas, priklausomai nuo išsiliejimo pobūdžio, tūrio, išsiliejusios naftos ar jos produkto savybių, hidrometeorologinių sąlygų ir kitų aukščiau išvardintų veiksnių.

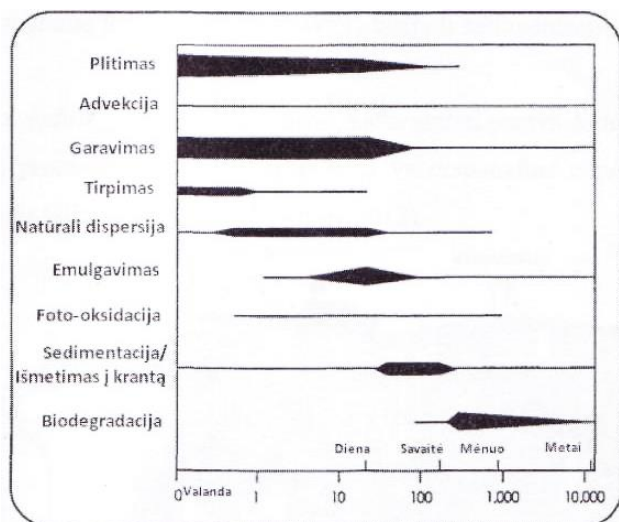
*Exxon Valdez* naftos išsiliejimas įvyko 1989 m. prie Aliaskos valstijos krantų (JAV), kuomet tanklaivis *Exxon Valdez* užplaukė ant Princo Viljamo kyšulio uolų, o *Deepwater Horizon* – tai 2010 m. Meksikos įlankoje (JAV) įvykęs naftos išsiliejimas, kuomet po sprogimo naftos platformoje pratrūko naftos gręžinys. Pirmojo išsiliejimo atveju, didžioji dalis į aplinką išsiliejusios naftos pasišalino biodegradacijos proceso metu (50%), o antruoju atveju – didžioji dalis naftos buvo pašalinta mechaninėmis priemonėmis, deginant ir naudojant dispergentus (41%).

Jūrų aplinka išsiliejusią naftą asimiliuoja per ilgalaikį biodegradacijos procesą (Smailys ir kt. 2012). Nors atskiri procesai sukelti išsiliejusios naftos pokyčius gali veikti vienu metu, t. y. vienas procesas nesustoja prieš pradėdant veikti kitam, tačiau jų santykinė svarba kinta

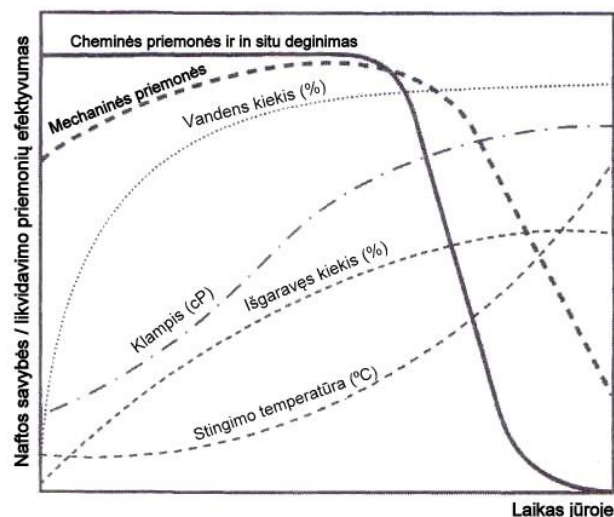


3 pav. Išsiliejusios naftos transformacijos procesų svarbos kitimas laike (ITOPF 2002)

laike. Kartu jie daro įtaką išsiliejusios naftos elgsenai ir būviui galutiniuose degradacijos proceso etapuose (ITOPF 2002, API 1999). Pagrindinių, jūroje išsiliejusios vidutinio tankio naftos, transformacijos procesų nuoseklumas ir jų trukmė parodyta 3 paveiksle (Smailys ir kt. 2012).



4 pav. Santykinės naftos „dūlėjimo“ procesų svarbos kitimas laike (API 1999)



5 pav. Įvairių išsiliejimų likvidavimo efektyvumo kitimas laike, priklausomai nuo „dūlėjimo“ procesų (Daling et al. 2013)

4 paveiksle pavaizduoti Exxon Valdez išsiliejimo (1989) metu vykusių naftos „dūlėjimo“ procesų svarbos kitimas laike. Akivaizdu, kad svarbiausi ir iškart po išsiliejimo vykstantys „dūlėjimo“ procesai – tai plitimas ir garavimas.

Nuo laiko, kurį išsiliejusi nafta ar jos produktas prabūna jūroje, priklauso ne tik dūlėjimo procesų svarba, bet ir išsiliejusios naftos savybių kaita, bei likvidavimo priemonių efektyvumas (5 pav.). Pavyzdžiui, didėjant išsiliejusios naftos klampiui, mažėja tiek mechaninių bei cheminių priemonių, tiek ir *in situ* deginimo efektyvumas išsiliejimo likvidavimui.

Dūlėjimo procesai gali būti skirstomi į dvi kategorijas (Lehr 1980):

1. *Sparčiai vykstantys procesai turintys tiesioginį poveikį.* Tokie procesai apima naftos plitimą, garavimą, dispersiją, tirpimą ir emulsijos susidarymą ir vyksta ankstyvosiose naftos išsiliejimo stadijose.

2. *Dūlėjimo mechanizmai, kurie vyksta lėčiau*, vėlesnėse išsiliejimo stadijose ir paprastai turi didelę svarbą ilgalaikių išsiliejimų pasekmių tyrimuose. Tokių mechanizmų pavyzdžiai apima fotooksidaciją, biodegradaciją ir sedimentaciją.

**Plitimas ir advekcija.** *Plitimas* – tai horizontalus naftos dėmės judėjimas vandens paviršiumi dėl sunkio, inercijos, trinties, klampos ir paviršiaus įtempimo poveikio. Ramiame vandenyje plitimas vyksta pagal apskritą modelį, į išorę nuo išsiliejimo taško centro. *Advekcija* – tai naftos judėjimas dėl vėjo ir/arba srovių įtakos. Plitimas ir advekcija padidina išsiliejusios naftos paviršiaus plotą, tuo pačiu padidinant sąlytį su oru, saulės šviesa ir vandeniu, dėl ko padidėja kitų „dūlėjimo“ procesų efektyvumas. Šie procesai taip pat padidina poveikio aplinkai potencialą, tačiau nekeičia naftos cheminės sudėties (API 1999).

Išsiliejusi jūroje nafta pradžioje plinta vandens paviršiumi kaip vientisa plėvelė (Smailys ir kt. 2012). Tačiau plitimas ir advekcija nėra tolygūs procesai, išskyrus mažų išsiliejimų atvejus, todėl naftos dėmės storis labai svyruoja – gali būti mažesnis negu vienas mikrometras arba viršyti keletą milimetrų. Nepriklausomai nuo naftos tipo, šie teršalai paprastai plinta vidutinio storio plėvele (0,1 mm), su šleifo ir didesnių naftos sancaupų sritimis (žr. 9 priedą) (ITOPF 2002; Wilkinson *et al.* 2011).

**Garavimas.** Garavimas yra pirminis „dūlėjimo“ procesas, kurio metu išsiliejusi nafta natūraliai pasišalina nuo jūros paviršiaus, t. y. procesas, kurio metu lengvesnieji ir vidutinio svorio naftos komponentai pereina iš skystos į dujinę fazę (Fingas 2013).

Išgaravus lengvesiems komponentams, fiziškai pakinta cheminė išsiliejusios naftos sudėtis. Nors dėl garavimo sumažėja išsiliejusios naftos tūris, tačiau likę naftos komponentai turi didesnę klampį ir savitąjį tankį, o tai lemia naftos dėmės storėjimą ir dervos rutuliukų, kilimėlių bei kitų darinių formavimąsi (Wilkinson *et al.* 2011).

Per pirmąsias 24-48 valandas garavimas išsiliejimo tūrio mažinimo požiūriu yra vienintelis ir svarbiausias „dūlėjimo“ procesas. Priklausomai nuo išsiliejusios naftos ar jos produkto sudėties, daugiau nei pusė vandens paviršiuje susiformavusios dėmės tūrio gali pasišalinti garavimo proceso metu. Išsiliejus žaliavinei naftai, garavimo metu netenkama 20-40% išsiliejusio kiekio. Išsiliejus daugumai šviesiųjų naftos produktų garavimo metu gali pasišalinti net 75-100% išsiliejusio kiekio (API 1999). Pavyzdžiui, benzinas, žibalas gali visiškai išgaruoti per pirmąsias kelias valandas, o išsiliejus dyzelinui, nugaravimas gali siekti apie 40 mas. % per pirmąsias išsiliejimo dienas. Tuo tarpu sunkusis kuras per šį laikotarpį nugaruos mažai (Smailys ir kt. 2012; ITOPF 2002).

Lengvieji komponentai garuoja greičiau, todėl per 48-72 valandas vandens paviršiuje išsiliejusi nafta vidutinio klimato sąlygomis netenka beveik visų lakiųjų komponentų (iki C15), kurių virimo temperatūra yra žemesnė nei 270 °C. Išsiliejus sunkiosios žaliavinės naftos rūšims, garavimo procesas gali tęstis tol, kol nafta yra aplinkoje, tačiau po pirmos savaitės garavimo greitis žymiai sumažėja.

Garavimas taip pat veikia ir naftos toksiškumą. Daugelis lengvųjų naftos komponentų (C1-C8) paprastai yra laikomi toksiškiausiais, nes yra lengviau rezorbuojami (biologiškai prieinami). Šie komponentai paprastai išgaruoja per pirmąsias 5 valandas po išsiliejimo. Exxon biomedicinos mokslų

kompanijos (EVSI) tyrimai atskleidė, kad toksiškiausios yra tos naftos frakcijos, kurių sudėtyje vyrauja junginiai su anglies grandinėmis nuo C10 iki C12. Nors šie vidutinio svorio komponentai taip pat išgaruoja, tačiau kur kas lėčiau lyginant su C1-C8 komponentais, todėl frakcijos su C10-C12 junginiais vandenyje išlieka ilgiau ir yra potencialūs žalos sukėlėjai (API 1999).

**Dispersija.** *Natūrali dispersija* – tai mažų naftos lašelių formavimosi procesas (API 1999). Bangos ir sūkurių vandens paviršiuje gali sukelti visos ar dalies naftos dėmės skaidymąsi į įvairaus dydžio lašelius, kurie susimaišo su viršutiniiais vandens storumės sluoksniais. Kol mažesni nei 0,1 mm skersmens lašeliai gali sudaryti emulsiją, didesni nei 0,1 mm – grįžta atgal į paviršių, kur susilieja su kitais lašeliais ir persiformuoja į dėmę arba išsidėsto kaip labai plona plėvelė, kuri dažnai vadinama „šleifu“ (Lehr 1980). Nafta, kuri išlieka suspenduota vandenyje, turi didesnę paviršiaus plotą tirpimo, biodegradacijos ir sedimentacijos procesų vyksmui (Wilkinson *et al.* 2011).

Dispersija sumažina vandens paviršiuje esančios naftos dėmės turį, tačiau nekeičia jos fizikinių cheminių savybių. Šis procesas veikia visą vandens paviršiuje išsiliejusią naftą.

Po garavimo, dispersija yra antras pagal svarbą išsiliejusios naftos dėmės irimo ir pašalinimo procesas. Remiantis realių išsiliejimų metu atliktais stebėjimais nustatyta, kad dėl natūralios dispersijos, priklausomai nuo jūros būklės, netenkama nuo 10 iki 60% likusio naftos dėmės tūrio per dieną pirmų trijų dienų laikotarpyje po išsiliejimo. Dispersijos laipsnis nepriklauso nuo naftos rūšies.

Per pirmąjį 100 valandų po išsiliejimo, dispersija yra pranašesnė lyginant su plitimu ir yra laikoma pagrindiniu naftos transportavimo iš išsiliejimo vietos procesu (API 1999).

**Tirpimas.** *Tirpimas* – tai tam tikrų naftos komponentų perėjimas iš vandens paviršiuje esančios dėmės į tirpalą vandens storumėje.

Vandenyje ištirpstančios naftos dalis (daugiausiai aromatiniai ir lengvieji junginiai), tai paprastai labai toksiškos medžiagos. Nors tik labai mažas išsiliejusios naftos kiekis ištirpsta (2-5%), tačiau ištirpę komponentai yra biologiškai prieinamoje formoje (rezorbuojami) ir kontaktuodami su jūros gyvybe gali sukelti žalą aplinkai (Sayed and Zayed 2006).

Tirpimas yra santykinai nereikšmingas bendrame „dūlėjimo“ procese, kai kalbama apie išsiliejusios naftos tūrio mažinimą. Išsiliejus kai kurioms naftos rūšims, net kelių procentų kiekio ištirpimas yra mažai tikėtinas, nes dauguma tirpių komponentų paprastai pašalinama pirmiau vykstančio garavimo proceso metu. Taigi, garavimas ir tirpimas tiesiogiai konkuruoja dėl tų pačių komponentų, tačiau garavimas pasireiškia nuo 10 iki 1000 kartų greičiau negu tirpimas (Wilkinson *et al.* 2011; Smailys ir kt. 2012). Net tuomet, kai komponentai ištirpsta vandens storumėje, jie gali būti pašalinami biodegradacijos ar fotooksidacijos procesų metu (API 1999).

**Emulsijos susidarymas.** Žaliavinės naftos emulsifikacija vyksta jūros vandens lašeliams suspenduojantis naftoje (vandens naftoje emulsija). Šis procesas vyksta dėl fizinio maišymosi, kurį lemia turbulencija vandens paviršiuje (ITOPF 2002).

Vandens paviršiuje esančiai naftos dėmei garuojant, kai kurie sunkesnieji komponentai yra linkę atsiskirti iš mišinio ir nusėsti labai smulkių ir kietų dalelių pavidalu. Šios dalelės padeda stabilizuoti vandens naftoje emulsiją dėl natūralių paviršiaus veiklių medžiagų buvimo (API 1999). Susidariusi emulsija visiškai pakeičia išsiliejusios naftos savybes ir charakteristikas. Stabilios emulsijos sudėtyje yra 60-85% vandens, dėl to ji užima tūrį, kuris yra 3-5 kartus didesnis nei pradinis išsiliejusios naftos tūris (Smailys ir kt. 2012). Kuo didesnis vandens kiekis absorbuojamas, tuo emulsijos tankis darosi panašesnis į jūros vandens tankį (ITOPF 2002). Emulsijos tankis (apie  $1030 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) lyginant su išsiliejusios naftos tankiu ( $800\text{-}950 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) yra didesnis, dėl to ji nesilaiko vandens paviršiuje, o sklinda jo tūryje, t. y. susidariusios emulsijos tankis tampa artimas jūros vandens tankiui. Tai sulėtina kitus „dūlėjimo“ procesus, kurie leistų naftai išsisklaidyti (Smailys ir kt. 2012). Dėl savo spalvos bei konsistencijos šios emulsijos dažnai yra vadinamos „putėsiais“ (API 1999).

Emulguojantis labiausiai pakinta naftos klampis, kuris gali padidėti nuo keliasdešimties iki kelių šimtų ar net keleto tūkstančių cSt, taip lengvesnės naftos frakcijos virsta sunkesnėmis, netgi pusiau kietomis medžiagomis (Wilkinson *et al.* 2011).

**Sedimentacija ir sąveika su krantu.** *Sedimentacija* – tai naftos prisijungimas tiek prie suspenduotų dalelių, tiek prie dugno nuosėdų. Nafta prisitvirtina prie dalelių, kurios yra organinių medžiagų, bakterijų ir mažų molio dalelių mišiniai. Taip pat, sedimentacija pasireiškia tuomet, kai jūros gyvūnai praryja vandens storumėje esančius natūraliai disperguotos naftos lašelius, o šie naftos lašeliai yra nesuvirškinami organizme ir pašalinami kartu su išmatomis (Wilkinson *et al.* 2011; ITOPF 2002). Sedimentacijos procesas arba, kitaip tariant adhezija su sunkesnėmis dalelėmis dažniausiai vyksta sekliuose vandenyse, kai nafta yra išmetama į krantą arba palaidojama paplūdimiuose (Smailys ir kt. 2012). Kai kurie sunkieji naftos produktai arba sudūlėjusi nafta turi tankį, didesnį negu vandens ir gali skęsti tiesiogiai, be pirminio sorbcijos ant nuosėdų proceso. Tačiau jūros vandens tankis gali siekti  $1035 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  ir tik nedaugelis naftos rūšių gali skęsti tokioje jūrinėje aplinkoje. Tokia sedimentacija yra sustiprinama, kai jūros vandens tankis sumažėja dėl gėlo vandens antplūdžio.

Sedimentacijos būdu nafta yra efektyviai pašalinama iš visų papildomų „dūlėjimo“ procesų, įskaitant ir natūralią biodegradaciją.

**Fotooksidacija.** *Fotooksidacija* – tai angliavandenilių transformacija, vykstanti dėl saulės spinduliuotės ir deguonies poveikio, kai susiformuoja nauji šalutiniai produktai su padidėjusiu deguonies kiekiu angliavandenilių junginiuose. Šis procesas pasireiškia tik pačiame išsiliejusios naftos paviršiuje ir tiesiogiai veikia tik tuos komponentus, kurie yra fiziškai atsiskybę nuo visos naftos. Daugelis fotooksidacijos produktų yra tirpesni vandenyje nei pradiniai angliavandeniliai, o kai kurie jų yra kur kas nuodingesni nei pradiniai junginiai. Fotooksidacijos metu kaip šalutiniai produktai susiformuoja ir sunkieji, vandenyje netirpūs junginiai, nes nafta, reaguodama su deguonimi arba suskildama į tirpius produktus, sudaro atsparius komponentus – dervas. Šis procesas suformuoja išorinį sunkiųjų komponentų apsauginį sluoksnį, kuris padidina visos naftos atsparumą (ITOPF 2002; Wilkinson *et al.* 2011).

Angliavandenilių oksidacijos eiga priklauso nuo daugelio veiksnių, tačiau tie, kurie turi ne daugiau kaip 20 anglies atomų, oksiduojasi lengviau nei sunkesnieji. Oksidavusis mažos molekulinės masės junginiams, likusių neoksiduotų angliavandenilių tankis padidėja (Smailys ir kt. 2012).

Taigi, paviršinės dėmės fotooksidacija sukelia naftos kontaktinio paviršiaus savybių pasikeitimus, kurie daro įtaką plitimui, putėsių formavimuisi ir gali sukelti nuodingų šalutinių produktų perėjimą į vandens storumę, dėl padidėjusio jų tirpumo vandenyje. Kai tirpūs produktai ištirpsta vandens storumėje dėl natūralaus maišymosi, tai tokiu atveju fotooksidacijos metu susidariusių transformuotų šalutinių produktų koncentracija bus santykinai maža.

Fotooksidacija turi santykinai mažą svarbą bendrame išsiliejusios naftos „dūlėjimo“ procese, nes šis procesas pertraukiamas dėl naktų ir sulėtinamas dėl debesuotumo. Kai kurie tyrimai parodė, kad esant stipriai saulės apšvietai, plonos naftos dėmės oksiduojasi greičiau, nedidesniu kaip 0,1% per dieną. Tačiau, kitais darbais nustatyta, kad šis „dūlėjimo“ procesas gali suardyti ploną naftos plėvelę per keletą dienų. Nuo kitų „dūlėjimo“ procesų fotooksidacija skiriasi tuo, kad ji nepasiekia maksimumo, kažkuriuo vienu metu (API 1999; Wilkinson *et al.* 2011).

**Biodegradacija.** *Biodegradacija* – tai procesas, kurio metu vandenyje esantis platus spektras jūros mikroorganizmų, metabolizuoja naftos komponentus. Šie organizmai apima bakterijas, pelėsius, mieles, grybus, vienaląsčius dumblius ir pirmuonis, kurie gali utilizuoti naftą kaip anglies ir energijos šaltinį. Kaip šalutiniai biodegradacijos produktai išsiskiria anglies dioksidas ir vanduo. Šis procesas vyksta vandens paviršiuje, jo storumėje, nuosėdose ir net krante (Wilkinson *et al.* 2011).

**2 lentelė.** Pagrindiniai vandenyje išsiliejusią naftą veikiantys procesai (Sebastiao and Soares 1995; API 1999; ITOPF 2002; Barka *et al.* 2013)

Procesas	Reikšmė/Svarba	Veikimo laikas	Priklausomybė
<i>Sklidimas</i>	Ploto dydis/apimtis	Pasireiškia iškart po išsiliejimo ir tęsiasi nuo vienos savaitės iki dešimties dienų, esant didelei naftos dėmei, arba iki kol išsiliejusi nafta yra sulaikoma krante specialiomis priemonėmis ar kitų kliūčių poveikyje.	Tankis, paviršiaus įtempimas, inercija, klampis ir/ar lašelių pasiskirstymas pagal dydį, šlyties difuzija.
<i>Dreifavimas</i>	Perėjimas per didesnes teritorijas arba vandens tūrius		Vėjas ir vandens srovės
<i>Garavimas</i>	Prarandama 20-40% masės; padidina tankį ir klampį	Prasideda iškart po išsiliejimo ir tęsiasi apie dvi savaites.	Išsiliejimo plotas, plėvelės storis, naftos garų slėgis, masės perdavimo koeficientas
<i>Tirpimas</i>	Apie 1% išsiliejusios naftos masės netektis; gali būti svarbus toksikologiniu požiūriu	Paprastai pasireiškia per pirmąsias 24 valandas po išsiliejimo.	Masės perdavimo koeficientas tirpstant (mažas), tirpumas
<i>Dispergavimasis (naftos vandenyje emulsija)</i>	Nuo 10-15 µg/l iki 1-2 mg/l viršutiniuose 10 metrų vandens lygio	Prasideda netrukus po naftos išsiliejimo ir maksimalų greitį pasiekia praėjus apytiksliai 10 valandų po išsiliejimo, tačiau gali tęstis keletą savaitių.	Jūros būklė (vėjo krypties kaita ir bangų mūša)
<i>Emulsifikacija (vandens naftoje emulsijos)</i>	Apie 80% vandens patekusio į naftą; padidina klampį ir tūrį; tankis tampa artimu jūros vandens tankiui	Dažnai prasideda per pirmąją išsiliejimo dieną ir gali toliau tęstis pirmųjų metų laikotarpiu.	Turbulencija, temperatūra ir naftos sudėtis
<i>Fotooksidacija</i>	Lėtas, oksiduotų polinių, vandenyje tirpių junginių formavimasis, turintis įtakos plitimui ir putėsių susidarymui	Gali prasidėti po keleto valandų įvykus išsiliejimui ir tęstis keletą savaitių ar net mėnesį.	Saulės šviesa/debesuotumas, pertraukiama naktų

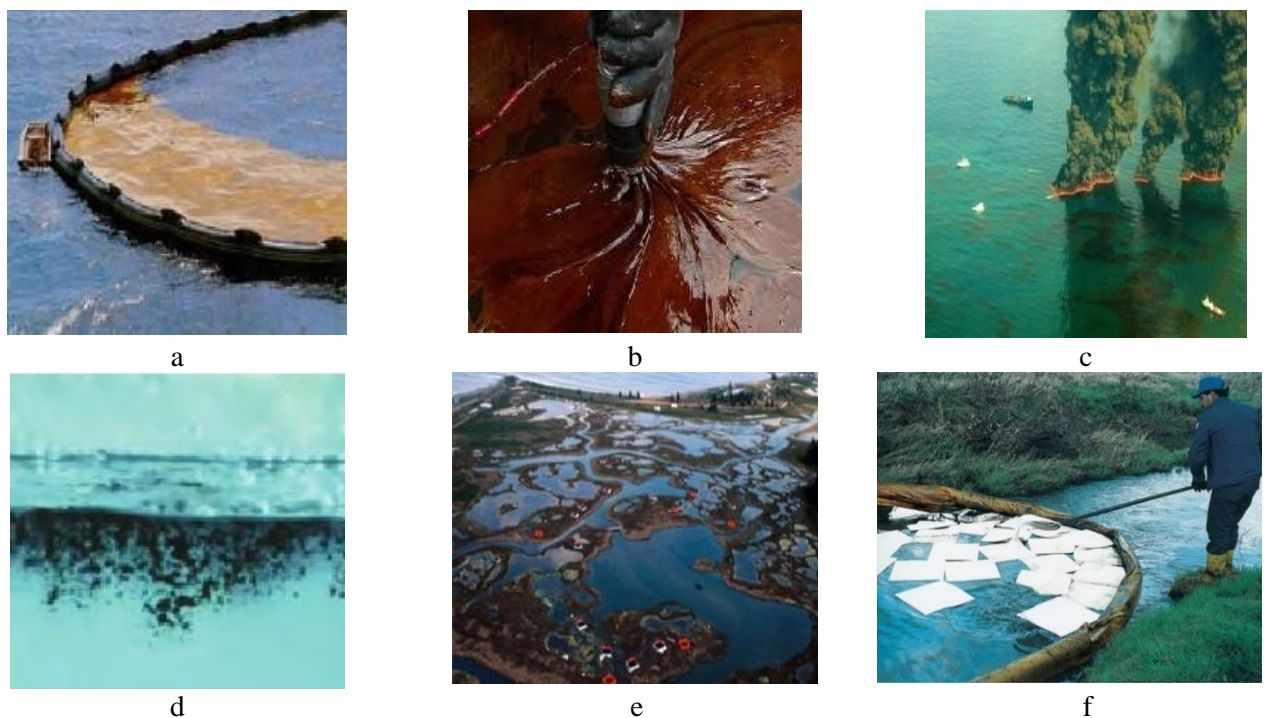
Procesas	Reikšmė/Svarba	Veikimo laikas	Priklausomybė
	bei gali prisidėti prie toksinių naftos junginių apkrovos vandens stovmėje		
<b>Sedimentacija</b>	Retai tikėtinas „dūlėjimo“ procesas šaltame vandenyje; laikina asimiliacija į viršutinius vandens sluoksnius gali būti sukelta dėl audringos jūros ir veikiančių bangų; gali pasireikšti naftai jungiantis su suspenduotomis dalelėmis	Gali prasidėti beveik iškart po išsiliejimo, tačiau didėja ir piką pasiekia per keletą savaičių nuo išsiliejimo.	Padidėjęs tankis dėl dūlėjimo procesų; susijungimas su suspenduotomis kietosiomis ekskrementų dalelėmis
<b>Biodegradacija</b>	Tai gali būti galutinis procesas didelei daliai ištirpusios ir disperguotos naftos	Gali prasidėti netrukus po išsiliejimo ir tęstis tol, kol vandenyje yra biodegrajuojamų naftos komponentų.	Angliavandenilių tirpumas ir degraduojamumas; maistinių medžiagų ir deguonies kiekis vandenyje; išsiliejimo vieta (atvira jūra ar pakrantės zona)

2 lentelėje pateikiama pagrindinių naftos „dūlėjimo“ procesų reikšmė, veikimo laikas ir priklausomybė nuo įvairių parametrų, o naftos „dūlėjimo“ procesų sąveikos pavyzdžiai pateikti 10 priede.

### 1.3 Išsiliejusios naftos ir jos produktų valymo metodai

Išsiliejus naftai į vandenį, labai svarbu ją sulaikyti greitai ir tinkamai, siekiant sumažinti pavojų ir žalą asmenims, nuosavybei bei gamtos ištekliams (Howard 2000).

Įrangos parinkimas bei likvidavimo metodas, įvykus naftos ar jos produkto išsiliejimui, priklauso nuo šių kintamųjų: išsiliejusios naftos ar jos produkto rūšies, klampio ir tankio; naftos ar jos produkto plitimo greičio (srovių greičio); bangų aukščio; išsiliejimo vietos; atstumo nuo jautrios aplinkos ir kitų aplinkos veiksnių (Vieites *et al.* 2004; Anisuddin *et al.* 2005; Radetic *et al.* 2008; Salehi *et al.* 2012).



**6 pav.** Naftos šalinimo iš vandens metodai: a, b – mechaninis valymas, c – kontroliuojamas deginimas, d – dispergavimas, e – biologinis valymas, f – sorbentų panaudojimas (Zahugi *et al.* 2012)

Reagavimas į naftos ar jos produktų išsiliejimus apima naftos ar jos produktų šalinimą nuo vandens paviršiaus, taikant tradicinius naftos šalinimo metodus: mechaninį, fizinį, cheminį bei biologinį valymą (žr. 11 priedą, Dispersants for... 2011; Yang *et al.* 2000; Mullin and Champ 2003 (6 pav.)).

Praktikoje naftos išsiliejimų valymas yra brangi procedūra, todėl pagrindiniai kai kurių metodų trūkumai ir yra jų aukšta kaina bei neefektyvus naftos likučių šalinimas. Taigi, ne tik pagrindinės naftos išsiliejimo dalies, bet ir naftos išsiliejimo likučių šalinimas – tai iššūkis aplinkosaugos mokslininkams ir technologams (Hussein *et al.* 2011).

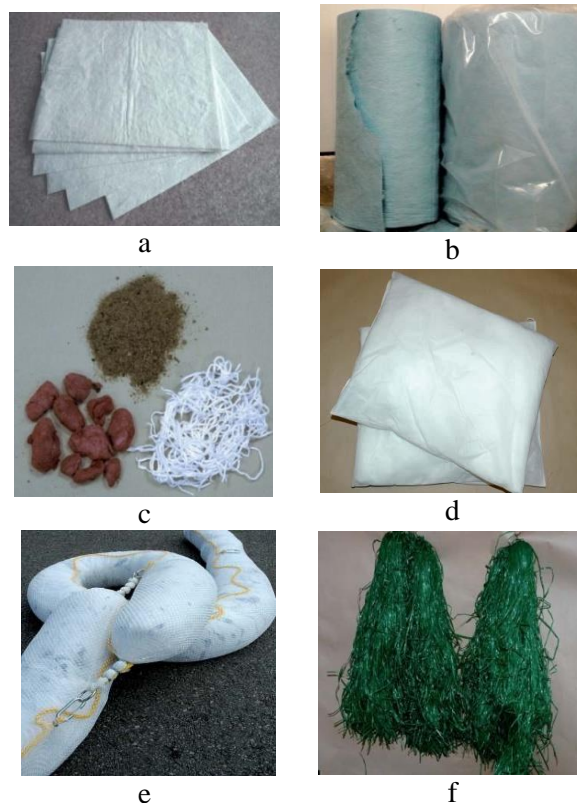
**Mechaninio naftos šalinimo** nuo vandens paviršiaus metodai susideda iš išsiliejusios naftos ar jos produktų sulaikymo ir surinkimo priemonių – bonų ir griebtuvų panaudojimo. **Fizikiniam naftos šalinimui** yra naudojami sorbentai ir *in situ* deginimas. Dispergentai – tai **cheminio naftos valymo** priemonė (Shedid *et al.* 2005; Zahugi *et al.* 2012; Iqbal and Abdala 2012).

**Sorbcija** yra populiarus, pigus ir vienas efektyviausių naftos išsiliejimų likvidavimo metodų (Klavins and Porshnov 2012). Sorbentai sukonzentruoja ir transformuoja naftą iš skystos į pusiau kietą arba kietą fazę, kuri gali būti pašalinama iš vandens (Sidoras *et al.* 2014).

Sorbentai gali būti naudojami kaip vienintelis valymo metodas mažų išsiliejimų atveju, tačiau kur kas dažniau sorbentai naudojami galutinių naftos pėdsakų šalinimui. Kartą naftos surinkimui panaudoti sorbentai turi būti pašalinti iš vandens ir tinkamai utilizuoti sausumoje arba išvalyti pakartotiniam naudojimui. Nafta, pašalinta iš sorbentų, taip pat turi būti tinkamai utilizuota arba perdirbta (Lim and Huang 2007; Karan *et al.* 2011).

**Sorbentai.** *Sorbentai* yra netirpios medžiagos arba medžiagų mišiniai naudojami naftai, jos produktams, kitiems teršalams bei skysčiams šalinti veikiant absorbcijos, adsorbcijos arba iškart abiem mechanizms. Abu procesai leidžia sugerti tam tikras medžiagas jas sukonzentruojant ar pašalinant iš tirpalo. Sorbuojančios medžiagos pasižymi specifinėmis fizikinėmis ir/ar cheminėmis savybėmis, kurios leidžia sorbentams sugerti tam tikrų savybių skysčius ar dujas.

Sorbentų veikimo principas šiek tiek skiriasi: *absorbentai* – tai medžiagos, kurios savo molekulinės struktūros dėka sugeria ir sulaiko skysčius savo viduje ir taip išbrinksta (50% ir daugiau), t. y. absorbentai leidžia naftai įsigerti į medžiagos, iš kurios jie yra pagaminti, porų erdvę. Jie privalo būti mažiausiai 70% netirpūs sorbuojamame skystyje. *Adsorbentai* yra natūralios arba sintetinės netirpios medžiagos su



**7 pav.** Sorbentų fizinės formos:  
a – veltiniai, b – kilimėliai, c – birios medžiagos, d – pagalvės, e – „bumai“, f – verpalai  
(Merlin and Le Guerroué 2009)

mikrokristaline struktūra, kurių paviršiuje vyksta sorbcija, t. y. kurios ant savo paviršiaus, porose ir kapiliaruose sulaiko skystį, neišbrinkdamos daugiau kaip 50% pertekliniame skystyje, tačiau neleidžia įsigerti į medžiagą (Grockis 2006; Levickaitė 2011; Tamis *et al.* 2011; Song *et al.* 2013).

Daugumos sorbentų paviršius yra ne dalelių išorėje, bet sorbento porų viduje, sudėtingame, tarpusavyje sujungtame mikroporų (skersmuo mažesnis nei 2 nm), mezoporų (2-50 nm) ir makroporų (skersmuo didesnis nei 50 nm) tinkle. Didžiąją paviršiaus dalį sudaro mikroporos ir mezoporos. Poringi sorbentai skiriasi porų dydžiu, forma ir vingiuotumu. Sorbentai charakterizuojami dalelių ir porų skersmeniu, porų tūriu, paviršiaus plotu ir frakcine sudėtimi (Vičkačkaitė 2008).

Sorbentai yra lengvai sandėliuojami, nebrangūs ir gali būti tvarkomi neapmokyto personalo. Juos naudojant gali būti sustabdytas naftos plitimas, dispersija arba sedimentacija (Karan *et al.* 2011).

Dabar naudojama keliolika sintetinių ir natūralių techninių sorbentų: ceolitai, dolomitai, durpės, aliuminio sulfatai ir kt. (Jankevičius ir Liužinas 2003; Wang *et al.* 2012a; Wang *et al.* 2012b).



**8 pav.** Sorbentų panaudojimas išsiliejusios naftos ir jos produktų surinkimui:

a – iš tinklelio ir šiaudų gaminamas „bumas“; b – plūduriuojančios naftos sulaikymui pakrantėje supilta birių sorbentų užtvara; c – sorbentų kilimėliai nafta ar jos produktais užterštame jūros vandenyje (Use of sorbent... 2012)

Pagal panaudojimo galimybes sorbentai klasifikuojami į skirtus: naftos produktams sugerti nuo žemės ar vandens paviršiaus; pramoniniams teršalams sugerti (Baltrėnas ir Vaišis 2007).

Pagal fizinę formą sorbentai klasifikuojami į:

*1 kategoriją:* kilimėlius, paklodes, veltinius (7 pav., a, b; 8 pav., c);

*2 kategoriją:* birias medžiagas (7 pav., c; 8 pav., b);

*3 kategoriją:* a) pagalves ir įklotus, kuriuose sorbentai yra patalpinti į tinklus ar audinius (7 pav.,d); b) „bumus“ – užtvaras, kuriose sorbentai yra suformuojami į pailgos formos darinius (7 pav., e; 8 pav., a); c) kuokštus;

*4 kategoriją:* aglomeracijas, verpalus, tinklus, kurie yra mažai atsparūs mažo klampio skysčiams (7 pav., f) (Himanka 2006; Bulletin 1724E-302 2008).

Skirtingą cheminę sudėtį ir fizikines savybes turinčią naftą ar jos produktus, efektyviai sorbuoja ir išlaiko skirtingos formos sorbentai, kurių privalumai ir trūkumai pateikti 12 priede.

Sorbentai taip pat skirstomi pagal juos sudarančios medžiagos kilmę (3 lentelė, Baltrėnas ir Vaišis 2007).

**3 lentelė.** Sorbentų rūšys ir jų apibūdinimas (Ali *et al.* 2012; Merlin and Le Guerroué 2009; Karan *et al.* 2011; Sanchez-Galvan *et al.* 2013)

Sorbentų kategorija	Aprašas
Natūralūs organiniai (gamtiniai, augalinės kilmės)	Gyvūninės ar augalinės kilmės produktai, galimai suakmenėję, kurie apima kerpes, lapų kompostą, durpių samanas, šiaudus, šieną, pjuvenas, kukurūzų burbuolių kotus, plunksnas ir kitus lengvai gaunamus anglies pagrindo produktus. Organiniai sorbentai gali sugerti nuo 3 iki 15 kartų daugiau naftos nei patys sveria. Daugelis organinių sorbentų yra birūs, sudaryti iš atskirų dalelių.
Natūralūs neorganiniai (mineraliniai)	Mineralinės kilmės produktai gaminami iš molio, stiklo vatos, smėlio, ar vulkaninės kilmės pelenų, perlito, vermikulitas. Šio tipo sorbentų neįmanoma panaudoti naftos produktams surinkti nuo vandens paviršiaus, nes jie skęsta kartu su jais. Be to, jie nepasižymi maža sorbcine geba (įgeria tik apie 2 kartus daugiau naftos ar jos produktų negu patys sveria).
Sintetiniai organiniai	Sintetiniai produktai ir organiniai polimerai, kurie apima žmogaus pagamintas medžiagas, kurios panašios į plastikus, tokios kaip poliuretanas, polietilenas, polipropilenas ir nailono pluoštas, ir yra sukurtos adsorbuoti skysčius jų paviršiuje. Kiti sintetiniai sorbentai savo sudėtyje turi polimerų ir dervų. Daugelis sintetinių sorbentų geba sugerti net iki 70 kartų daugiau naftos, negu patys sveria.

Tinkamiausias sorbentas, skirtas išsiliejusios naftos ar jos produktų surinkimui, turi turėti: žemą kainą; ryškų oleofiliškumą ir hidrofobiškumą; didelę naftos ar jos produktų sorbcinę gebą ir didelį sorbcijos greitį; didelį paviršiaus ir tūrio santykį; geras plūdrumo savybes, tiek esant sausam, tiek prigėrusiam teršalui; gausius išteklius; didelę naftos ir jos produktų išlaikymo gebą transportavimo metu; geras pakartotino panaudojimo galimybes; gebėjimą atpalaiduoti sugertą naftą ar jos produktus, taikant paprasčiausius regeneravimo metodus; didelį cheminį ir fizinį atsparumą deformacijoms, fotooksidacijai ir cheminiam poveikiui; turi būti fiziologiškai neutralus (pH – 6,5-7,5), netoksiškas ir biodegraduojantis (Ansari *et al.* 2003; Abdullah *et al.* 2010; Cojocar *et al.* 2011; Vlaev *et al.* 2011).

Sunku pasiekti, kad visos šios savybės būtų būdingos vienai medžiagai, tačiau parenkant vienos ar kitos rūšies sorbentą skirtą naftos ar jos produktų taršai likviduoti, turi būti stengiamasi, kad parinkta medžiaga turėtų kuo gausesnį šių savybių kompleksą. Taip pat, svarbu atsižvelgti ir į tam tikras naftos ir jos produktų savybes (Use of sorbent... 2012; Teas *et al.* 2001; Ghannam and Chaalal 2003):

- **Absorbcijos greitis.** Absorbcija yra efektyvi, kai yra sorbuojami lengvųjų frakcijų angliavandeniliai (pvz.: benzinas, dyzelinas, benzolas). Kartą absorbuotas naftos produktas iš sorbento nebeatgaunamas.
- **Adsorbcijos greitis.** Klampesni naftos produktai adsorbuojasi ant sorbento paviršiaus daug efektyviau, lyginant su lengvesniais.
- **Naftos išlaikymas.** Surinktas nuo vandens paviršiaus sorbentas gali atpalaiduoti savo porose sukauptą naftą. Be to, mažesnio klampio naftos produktai atpalaiduojami iš porų daug lengviau nei klampesni. Iš sorbentų atpalaiduota nafta ar jos produktai yra antrinės taršos šaltiniai.
- **Sorbento pritaikymas.** Sorbentai į naftos taršos židinius gali būti tiekiami rankiniu arba mechanizuotu (naudojant orapūtes, ventiliatorius) būdu. Tačiau kai kurie natūralūs neorganiniai sorbentai, tokie kaip molis ir vermikulitas, dulka, juos sunku tiekti prapučiant. Be to, šie sorbentai, patekę į kvėpavimo takus, gali potencialiai juos sudirginti.
- **Hidrofobiškumo ir oleofiliškumo santykis** – tai labai svarbi sorbento savybė. Oleofiliškumas rodo sorbento giminingumą naftai ir jos produktams, hidrofobiškumas – sorbento medžiagos gebą

išstumti vandenį. Šios savybės rodo naftos ir vandens santykį ir yra svarbios parenkant sorbentą naudojimui vandens aplinkoje. Dažniausiai šios savybės nustatomos laboratorijose statinėmis sąlygomis, t. y. kai nėra nei vandens, nei sorbento judėjimo. Naftos išsiliejimo vietoje sorbentas gali būti vėjo ar bangų nunešamas nuo naftos sluoksnio, tuomet jis gali sugerti daug daugiau vandens nei nustatyta laboratorinėmis sąlygomis. Oleofilines ir hidrofobines savybes sunku išmatuoti, nes jos kinta naudojant medžiagą. Pavyzdžiui, kai kurių medžiagų oleofilinės savybės padidėja sudrėkinus jas nafta. Kita vertus, ta pati medžiaga gali sugerti daugiau vandens ją naudojant esant plonam naftos sluoksniui ir daug mažiau – kai yra storas naftos sluoksnis.

- **Paviršiaus plotas.** Sorbcijos greitis ir efektyvumas priklauso nuo sorbento paviršiaus ploto, įskaitant išorinį ir prieinamą vidinį paviršių. Kuo didesnis kontaktinis paviršiaus plotas, tuo sorbento įgertis yra didesnė. Klampinė nafta ar jos produktai lėtai skverbiasi į sorbentą ir sorbcija vyksta tik išoriniame sorbento paviršiuje. Pavyzdžiui, palaidi pluoštiniai sorbentai turi didesnę santykinę paviršiaus plotą negu „bumai“, todėl naudojant palaidus pluoštinius sorbentus galima tikėtis didesnės sorbcinės gebos bei didesnio efektyvumo klampių naftos produktų sugertyje.
- **Tankis/piltinis tankis.** Mažesnio tankio/piltinio tankio sorbentai yra poringesni, pasižymi geresnėmis sorbcinėmis savybėmis ir atvirkščiai.
- **Plūdrumas arba išsilaikymas vandens paviršiuje.** Vandens aplinkoje naudojamiems sorbentams turi būti būdingas geras plūdrumas. Jie turi išsilaikyti vandens paviršiuje net prisotinti naftos ar jos produktų. Kai kurie natūralūs pluoštai, tokie kaip šiaudai ar medvilnės atliekos, iš pradžių labai gerai laikosi vandens paviršiuje, bet po kurio laiko, įmirkę vandenyje, skęsta su visa sugerta nafta. Itin plūdrūs sorbentai netinka išsiliejus sunkiųjų frakcijų naftai, nes tokių sorbentų dalelės naftos paviršiuje sudaro tarsi pudros sluoksnį, ir praktiškai jokia sorbcija nevyksta. Sorbentų plūdrumą sąlygoja sorbentų tankis/piltinis tankis: esant didesniai poringumui, t. y. mažesniai tankiui/piltiniam tankiui, sorbentai geriau išsilaiko vandens paviršiuje (pasižymi geresniu plūdrumu) dėl porose esančio gausesnio oro kiekio. Vandens savybės, ypač jo druskingumas, taip pat daro įtaką sorbentų plūdrumui: kuo vandens druskingumas didesnis, tuo sorbentas plūdresnis. Dėl didesnio vandens druskingumo vandens paviršiuje geriau išsilaiko ne tik sorbentai, bet ir nafta ar jos produktai.

Sintetiniai sorbentai pasižymi geromis naftos ir jos produktų įgerties savybėmis (stiprios oleofilinės ir hidrofobinės savybės) bei potencialiomis pakartotino panaudojimo galimybėmis, lyginant su natūraliais organiniais (gamtiniais) sorbentais. Tačiau visiems sintetiniams sorbentams nebūdingas biologinis skaidumas (biodegradatyvumas) – tai yra didžiausias jų trūkumas, kuris mažina šių sorbentų patrauklumą lyginant su kai kuriais natūraliais naftos sorbentais (Baltrėnas and Vaišis 2005; Radetic *et al.* 2008; Likon *et al.* 2012).

Apribojimai susiję su mineralinių ir organinių sintetinių produktų panaudojimu visai neseniai paskatino susidomėjimą kuriant alternatyvias medžiagas, ypač biodegraduojančias. Efektyviai naudojami

natūralūs sorbentai gali būti kur kas našesni nei sintetiniai produktai (Karan *et al.* 2011; Rengasamy *et al.* 2011; Pintor *et al.* 2012).

Kai kurių biosorbentų paviršiaus ypatumai lemia hidrofobiškas jų savybes. Tai užtikrina jų naudojimą, surenkant naftą ir jos produktus ne tik nuo dirvožemio, bet ir nuo vandens paviršiaus. Labai geras sorbcinės savybes turi biosorbentai, į kurių sudėtį įmaišoma sintetinių sorbentų - tai suteikia stiprumo ir galimybes išgauti formą (Carmody *et al.* 2007; Gertler *et al.* 2009; Brandao *et al.* 2010; Wang *et al.* 2012b).

**Biosorbentų privalumai:** biodegradatyvumas, atsinaujinantys žaliavos išteklių, atliekų biodegradavimo intensyvumas, mažesni valymo įkainiai, mažesnė įtaka ekosistemoms (net ir likę nesurinkti nesukelia antrinės taršos), visuomenės pritarimas naudoti aplinkai neagresyvias medžiagas (Mishra and Mukherji 2012; Sidik *et al.* 2012; Dimitrov *et al.* 2012; Patel 2012).

**Biosorbentų trūkumai:** užsiliepsnojimo galimybė saugant, dulkejimas vykdant valymo ir kasimo darbus, galimas biologinių kenkėjų poveikis sorbcinėms medžiagoms, mažesnis kai kurių medžiagų efektyvumas.

Surenkant naftos teršalus sorbentais neišvengiama, kad dalis sorbento pasiliks aplinkoje, tačiau naudojant biosorbentus gamtinė pusiausvyra atsikuria daug greičiau. Globaliu mastu įvertinus visą ūkinę veiklą, galima tvirtinti, kad daugelio paplitusių aplinkosaugos technologijų efektyvumas bendrai aplinkos taršai sumažinti yra menamas (Baltrėnas ir Vaišis 2007; Suni *et al.* 2006; Zhao *et al.* 2012).

Sandėliuoti didelius kiekius sorbentų, naudojamų naftos išsiliejimų likvidavimui, ir juos utilizuoti yra neekonomiška. Sorbentų, pagamintų iš organinių medžiagų, naudojimas nesukelia papildomų problemų išsiliejusios naftos utilizavimo procese.

Taigi, tam, kad sorbentai būtų naudingi, kovoje prieš naftos išsiliejimus, pagrindiniai jie turi būti ir oleofiliški ir hidrofobiški. Naftos sorbentai gali sukcentruoti ir transformuoti skystą naftą į pusiau kietą arba kietą fazę, kuri gali būti pašalinta iš vandens ir tvarkoma patogiu būdu be žybaus naftos nugręžimo (Bhatnagar *et al.* 2010; Karan *et al.* 2011; Zadaka-Amir *et al.* 2013).

#### 1.4 Gamtinių sorbentų naftos ir jos produktų sorbcijos proceso ypatybės

Išsiliejusios naftos ar jos produktų šalinimo nuo vandens paviršiaus efektyvumas priklauso ne tik nuo naudojamo sorbento ir jo savybių, bet ir nuo šalinimo proceso (sorbento kiekis, sluoksnio aukštis dalelių dydis ir pan.), aplinkos parametrų (temperatūra, pH ir pan.) bei sorbuojamo produkto savybių.

**Sorbento kiekiui** didėjant, didėja naftos šalinimo efektyvumas, dėl didesnio prieinamo paviršiaus ploto sorbcijos procesui. Tačiau sorbcijos geba, didėjant sorbento kiekiui, mažėja, nes didėja naftos nepaliesto sorbento paviršiaus ploto galimybė. Taip pat, sorbentui pasiekus įgerties maksimumą, pradeda mažėti naftos šalinimo efektyvumas (Karan *et al.* 2011; Wahi *et al.* 2013).

**Sorbento sluoksnio aukštis** yra tiesiogiai susijęs su sorbento kiekiu/mase, o tai reiškia, kad didesnis sorbento sluoksnio aukštis sąlygoja efektyvesnę naftos šalinimo procesą (Wahi *et al.* 2013).

**Mažesnės sorbento dalelės** sąlygoja efektyvesnę naftos šalinimą pradiniam etape dėl to, kad mažesnės dalelės sąlygoja didesnę kontaktinį paviršiaus plotą naftos sorbcijai. Tačiau, esant didesnėms sorbento dalelėms padidėja sorbento ir naftos kontakto tikimybė, bet dėl didesnės didesnių dalelių šlyties jėgos, mažėja naftos išlaikymo galimybės.

**Didėjant naftos plėvelės storiui** – didėja sorbentų naftos sorbcinė geba. Tačiau esant didesnei naftos koncentracijai mažėja naftos šalinimo efektyvumas, nes esant dideliems išsiliejimo kiekiam nafta sparčiai okupuoja išorinį sorbento paviršių ir makroporas, o vidinis sorbento paviršius lieka nepalietas, ko pasekoje didelė dalis naftos lieka vandens paviršiuje po sorbento pašalinimo.

Naftos sorbcijos geba didėja didėjant **temperatūrai**. Toks didėjimas galimas dėl to, kad naftos klampis sumažėja aukštesnėje temperatūroje, kad jos būvis būtų tinkamas prasiskverbti į poras. Didesnio klampio skysčio įsiskverbimas į poras užima daugiau laiko, lyginant su skysčiais, kurie yra mažiau klampūs. Taigi, sorbcijos greitis kinta priklausomai nuo naftos klampio (Karan *et al.* 2011; Wahi *et al.* 2013).

**pH** pokyčiai veikia sorbentų paviršiaus savybes, sorbcijai palankias paviršiaus sritis ir emulsijos irimą. Tyrimais buvo įrodyta, kad skirtingi sorbentai elgiasi skirtingai keičiantis sorbento pH, tačiau daugelis jų parodė, kad naftos šalinimo efektyvumas didėja esant rūgštinėms ir šarminėms sąlygoms. Tiek naudojant neorganinius (chitozinas), tiek biosorbentus (vilnos pagrindo neaustinė medžiaga) naftos valymo efektyvumas didėja tokia seka (terpės rūgštingumo atžvilgiu):

neutrali terpė < stipriai šarminė terpė < stipriai rūgštinė terpė

Didėjant **sorbento ir sorbato kontakto laikui**, didėja naftos šalinimo efektyvumas. Tačiau kontakto trukmė vaidina svarbų vaidmenį tik naftos adsorbcijos proceso pradžioje, o artėjant prie pusiausvyros būsenos jis tampa mažiau svarbus. Artimoje pusiausvyrai būsenoje, stebimas mažas naftos šalinimo laipsnis dėl riboto sorbento paviršiaus ploto prieinamumo. Atlikti tyrimai rodo, kad ženklus naftos šalinimas, priklausomai nuo sorbento rūšies ir kiekio, pasireiškia iki 30-60 tyrimo minutės (Wahi *et al.* 2013).

Hussein *et al.* (2011) tyrė skirtingų rūšių **naftos ir sorbentų poveikį sorbcijos procesui ir naftos išlaikymui**. Tyrime buvo apibendrintas naftos rūšies ir plėvelės storio, sorbento kiekio, temperatūros ir pakartotinio panaudojimo poveikis. Sorbento paviršiaus plotas, porų dydis bei skaidulų sudarančių sorbentą forma ir naftos rūšis – tai veiksniai, kurie gali turėti įtakos naftos sorbcinei gebai. Porų dydis – tai svarbus absorbentų parametras, nes lemia greitį, kuriuo skystis įteka arba teka per kapiliarų tinklą.

Didesnę klampį turinti nafta yra linkusi turėti didesnę pradinę sorbcijos greitį dėl to, kad skaidulos turi didesnę klampios naftos sorbcinę gebą ir geresnę išlaikymą. Kai naftos klampis ir savitasis tankis yra didesni, tuomet ji įsigeria giliau į pluoštinės masės vidų, o esant mažam naftos klampiui ir savitajam tankiui – ji greitai juda į pluoštinę masę, tačiau kur kas lengviau desorbuojasi nugręžimo metu.

Didelis žaliavinės naftos klampis ženkliai veikia kapiliarinę naftos infiltraciją į mažas sorbento poras. Tai yra Darsi dėsnio įrodymas (**Darsi dėsnis** aprašo skysčio tėkmę per poringas uolienas). Kai nafta yra klampesnė, tuomet poros gali tapti užgriozdintomis ir dėl to sorbcijos geba mažėja. Priešinga tendencija pastebėta naudojant kapokos ir medvilnės pluoštus, nes nafta pasiskirsto tarp skaidulų ir tokiu būdu įsisavinamas didesnis tūris klampesnės naftos. Taigi, sorbento struktūra vaidina svarbų vaidmenį sorbentų naftos išlaikyme. Didesnio poringumo sorbentas turi didesnę pradinę naftos paėmimą, tačiau silpną gebėjimą išlaikyti.

Wei *et al.* (2005) taip pat analizavo skirtingų medžiagų ir jų struktūrų poveikį naftos sorbcijos ir išlaikymo savybėms. Buvo pastebėta, kad susuktos surištos neaustinės medžiagos, turinčios didelį poringumą (94,5%), turi didelį desorbcijos greitį. Skaidulų skersmuo vaidina gyvybiškai svarbų vaidmenį naftos išlaikymo procesui. Esant tam pačiam neaustinių medžiagų skaidulų poringumui, matyti, kad skaidulos, kurių skersmuo 0,9-10 μm, pasižymi geresnėmis naftos išlaikymo savybėmis, nei adata perforuotos skaidulos, kurių skersmuo – 19 μm.

**Surinktos naftos svoris** gali sukelti sorbento struktūros susmukimą ir deformaciją. Kai sorbentas yra ištraukiamas iš vandens, jis gali atpalaiduoti naftą, esančią jo porose. Vykdamas sorbentų regeneravimo procesą, lengvesnė ir mažiau klampi nafta ar jos produktai pasišalina iš porų daug lengviau nei sunkesni ir turintys didesnę klampį.

Skaidulų savybių pasikeitimas po sušlapimo, gali ženkliai paveikti skysčio judėjimo ir išlaikymo savybes. Skaidulų pabrinkimas ne tik sustiprina skysčio išlaikymą skaidulose, kapiliarų skysčio talpos porose sąskaita, bet ir deformuoja porų struktūrą. Drėgnų skaidulų tvirtumo ir tamprumo sumažėjimas gali sukelti porų subliūškimą ir skysčio išlaikymo gebos sumažėjimą. Visi šie veiksniai skatina kiekybinį prognozavimą ir kapiliarinio skysčių transportavimo pluoštinėse medžiagose fenomeno interpretavimą (Karan *et al.* 2011).

**Sorbentų utilizavimo būdai.** Panaudotų sorbentų utilizavimo būdai yra įvairūs, o konkretaus būdo parinkimas priklauso nuo: teršalų prigimties, sorbento prigimties, prisisotinimo teršalais laipsnio, prisisotinimo vandeniui laipsnio, teršaluose esančių mineralinių (pvz., smėlio) ar organinių (pvz., dumblių) medžiagų, utilizavimui tiekiamų atliekų kiekio (Bulletin 1724E-302 2008; Merlin and Le Guerroué 2009). Tačiau, dauguma išsiliejusios naftos ar jos produktų likvidavimo procese panaudotų sorbentų savo gyvumą baigia sąvartynuose arba yra sudeginami, kas tampa kitu taršos šaltiniu arba padidina naftos atskyrimo kainą (Karan *et al.* 2011).

**Biokuro gamyba** iš panaudotų organinių sorbentų gali būti vienas iš utilizavimo būdų. Įprastose situacijose biomedžiagos yra utilizuojamos pakrantės bio elektrinėje. Kai įvyksta naftos išsiliejimas, biokuras yra naudojamas kaip adsorbentas vietoj to, kad būtų deginamas. Jūrinio išsiliejimo atveju, adsorbentai yra transportuojami į pakrantes, esančias netoli išsiliejimo vietos ir paskleidžiami ant išsiliejusios naftos, naudojant plokščiadugnę valtį. Po sorbcijos, nafta prisotinti sorbentai yra pargabenami atgal į bio elektrinę ir ten sudeginami (Karan *et al.* 2011).

**Deginimas** turi būti atliekamas specialiuose pramoninių atliekų deginimo įrenginiuose pagal galiojančius reglamentus.

Esant mažiems atliekų kiekiams (keliems kubiniams metrams) ir už atliekų tvarkymą bei apdorojimą atsakingoms institucijoms leidus, nafta ar jos produktais užterštas atliekas, nedideliais kiekiais maišant su buitinėmis atliekomis, galima utilizuoti buitinių atliekų deginimo įrenginiuose.

**Stabilizavimas ir vežimas į sąvartynus.** Kai kurie nafta ir jos produktais užteršti sorbentai, po stabilizavimo pagal galiojančias valstybines nuostatas, gali būti atiduoti saugojimui į sąvartynus. Teršalų ir sorbentų mišinys turi būti pakankamai stabilus, kad po kurio laiko neišskirtų jų į aplinką (Merlin and Le Guerroué 2009).

Nafta ar jos produktais užterštų gamtinių sorbentų atliekos gali būti utilizuojamos **kompostavimo** būdu, vykstant biodegradacijos procesui (Bulletin 1724E-302 2008; Chung *et al.* 2012).

### **1.5 Tvaraus naftos išsiliejimų likvidavimo metodo link**

Nors iki šiol buvo sukurta daugybė naftos išsiliejimų valymo metodų, tačiau problema nebuvo visiškai išspręsta. Beveik visi valymo metodai ir nuodingų cheminių medžiagų naudojimas turi apribojimus, ir kartais jie nėra labai veiksmingi.

Kaip jau buvo minėta, išsiliejusios naftos valymui visada buvo naudojamos tradicinės priemonės, tokios kaip *in situ* deginimas, mechaniniai įrankiai (bonos ir griebtuvai), cheminiai dispergentai ir sintetiniai absorbentai. Tam tikru mastu šie metodai yra veiksmingi valymo procese, tačiau jų trūkumai ir poveikis aplinkai ragina ieškoti aplinkai draugiškesnio naftos ir jos produktų išsiliejimų likvidavimo būdo (Wei *et al.* 2005; Qi *et al.* 2011; Li *et al.* 2013).

Nuodingų medžiagų naudojimas tradiciniuose valymo procesuose, technologiją paverčia netvaria atsižvelgiant tiek į trumpalaikius, tiek į ilgalaikius privalumus. Sintetinių sorbentų naudojimas taip pat valymo procesą paverčia visiškai netvariu. Priešingai, natūralūs sorbentai iš žemės ūkio produktų gali užpildyti šią spragą. Dauguma lapinių augalų savo sudėtyje turi tam tikrų natūralių aliejų ir/ar vaškų, dėl kurių jie yra giminingesni naftai ir plūdresni. Šiems augalams išdžiūvus, jie tampa pakankamai lengvi, kad plūduriuotų vandens paviršiuje.

9 paveiksle palyginama dviejų išsiliejusios naftos valymo technologijų eiga. Pirmuoju atveju (9 pav., a) naudojami sintetiniai sorbentai ir nuodingos cheminės medžiagos išsiliejimų likvidavimo metu gali sukelti tiesioginį arba potencialų pavojų aplinkai bei likvidavimo proceso dalyviams. Kita vertus, siūlomame metode naudojami natūralūs sorbentai su naudotojui draugiškomis operacijomis (9 pav., b). Be to, natūralūs produktai nedaro jokios žalos aplinkai. Taip pat yra žinoma, kad organinių žemės ūkio produktų panaudojimo procesas neapima jokių žalingų operacijų (Islam *et al.* 2010).



a) Netvari praktika (esama)



b) Tvari praktika (siūloma)

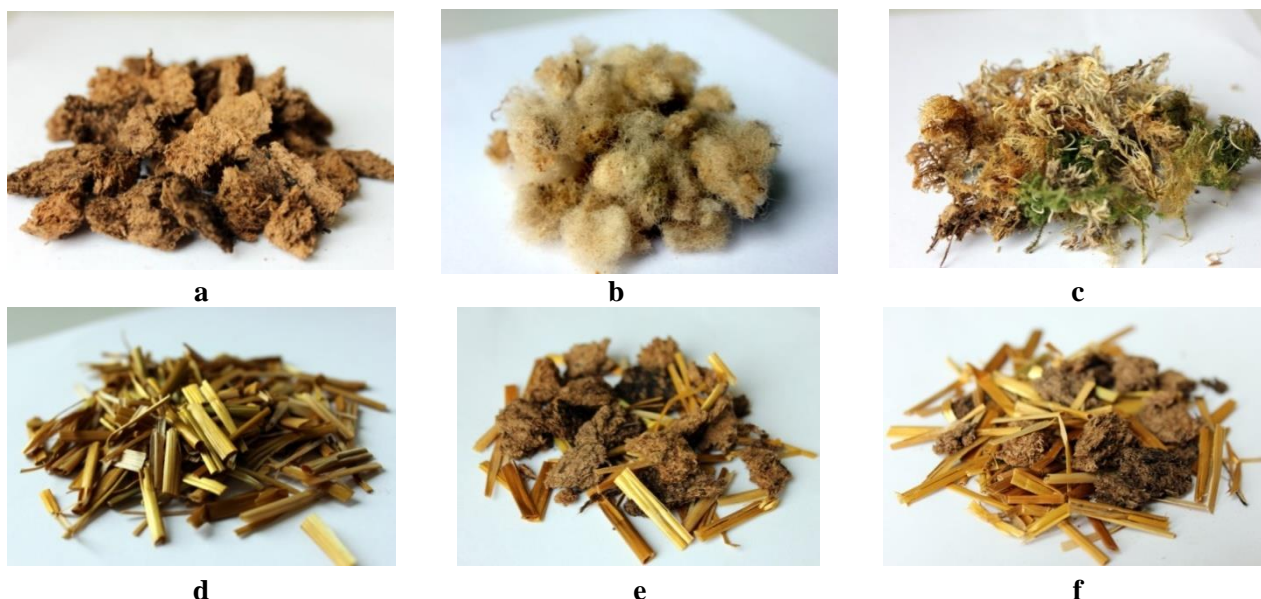
**9 pav.** Palyginimas tarp esamo ir natūralaus išsiliejimų likvidavimo metodų (Al-Majed *et al.* 2012)

Jeigu žemės ūkio produktai sorbuoja naftą valymo proceso metu, tai ši nafta turi būti iš jų pašalinta. Biosorbentai yra perdirbami, o kai perdirbimas yra nebegalimas – tai jie nugręžiami ir utilizuojami. Šie sorbentai gali būti lengvai kompostuojami ir yra nekenksmingi (Al-Majed *et al.* 2012).

Apibendrinant galima teigti, kad naftos ir jos produktų išsiliejimų likvidavimui naudojant mechanines arba chemines priemones, yra daromas tiesioginis (antrinė tarša, pavyzdžiui, dispergentų panaudojimo metu) arba netiesioginis (didelės energijos sąnaudos taikant mechanines priemones) poveikis aplinkai. Todėl, siekiant draugiškesnio aplinkai šių teršalų likvidavimo metodo, skatinama naudoti didelių energijos sąnaudų nereikalaujančias ir antrinės taršos nesukeliančias priemones, tokias kaip gamtiniai sorbentai (tvartos praktikos pavyzdys).

## 2. TYRIMO METODAI

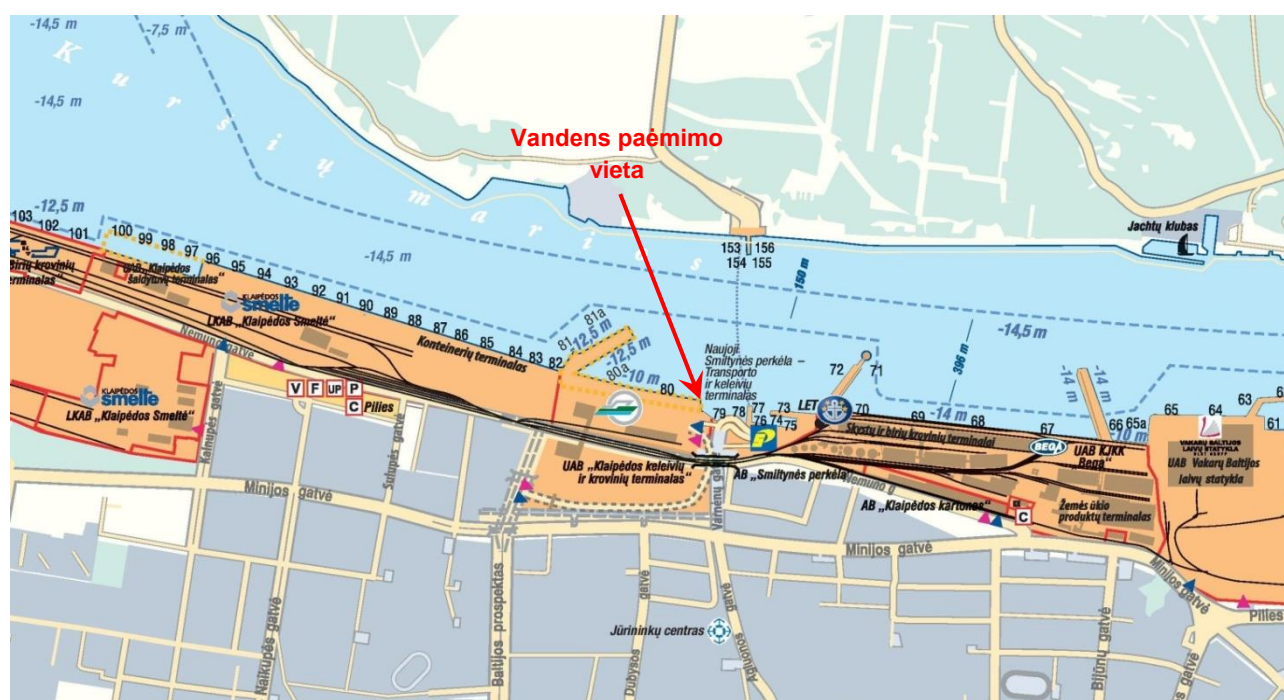
Tyrimams buvo naudojami gamtiniai sorbentai – durpės, vilna, samanos, šiaudai ir gamtinių sorbentų (šiaudų ir durpių) mišiniai (10 pav.)



10 pav. Analizuojami sorbentai: a – durpės, b – vilna, c – samanos, d – šiaudai, e – šiaudų-durpių mišinys (25-75%) , f – šiaudų-durpių mišinys (50-50%)

Sorbentai buvo renkami 2012 m. spalio ir lapkričio mėnesiais: vilna ir šiaudai buvo gauti iš Tauragės ir Šilutės rajonuose gyvenančių ūkininkų, samanos – iš Tauragės rajone esančios Žygaičių girininkijos miškų, durpės – iš Šilutės rajone esančio Traksėdžių durpyno.

Visi gamtiniai sorbentai prieš naudojimą buvo džiovinami saulėje, valomi mechanškai ir smulkinami.



11 pav. Kuršių marių vandens paėmimo vietos žemėlapis

Sorbentai buvo smulkinami į vienodo dydžio daleles, kurių skersmuo (šiaudų atveju - ilgis) svyravo 1-1,5 cm intervale. Sorbentų mišiniai buvo komponuojami imant paruoštus pavienius sorbentus - šiaudus ir durpes bei maišomi skirtingomis dalimis (25-75% ir 50-50%). Maišymas buvo atliekamas rankiniu būdu. Mišiniams sorbentai buvo parinkti remiantis ankstesnių tyrimų rezultatais, kurie parodė geriausias durpių sorbcines, o šiaudų – plūdumo savybes. Sorbentų mišinius nuspręsta komponuoti siekiant pagerinti gamtinių sorbentų plūdumo savybes, nes ankstesnių tyrimų metu pastebėta, kad labai geromis vandens paviršiuje išsiliejusios naftos/dyzelino sorbcinės savybėmis pasižymintys sorbentai greitai skęsta vandenyje.

Tyrimams naudotas vanduo buvo paimtas iš Kuršių marių teritorijos, esančios šalia UAB „Klaipėdos keleivių ir krovinių terminalas“ ir AB „Smiltynės perkėla“ (11 pav.).

**Kuršių marių vandens fizikinės cheminės charakteristikos.** Paimtas vanduo buvo ištirtas Klaipėdos universiteto Gamtos ir matematikos mokslų fakulteto Aplinkos tyrimų laboratorijoje, kurioje, naudojantis **EXTECH** prietaisu – *ExStick II* (ph/conductivity/ TDS Meter) (12 pav.), buvo nustatyti sekantys jo parametrai: druskingumas, laidumas, pH, bendras ištirpusių kietųjų dalelių kiekis (TDS), temperatūra ir deguonies kiekis.



12 pav. Vandens parametrų matuoklis *ExStick II* (ph/conductivity/ TDS Meter)



a

13 pav. Žaliavinės naftos ir dyzelino kokybės rodiklių nustatymui naudoti prietaisai:

a – tankio matuoklis DMA 4100 M, b – PetroSpec Turbine Diesel Portable Process Analyzer

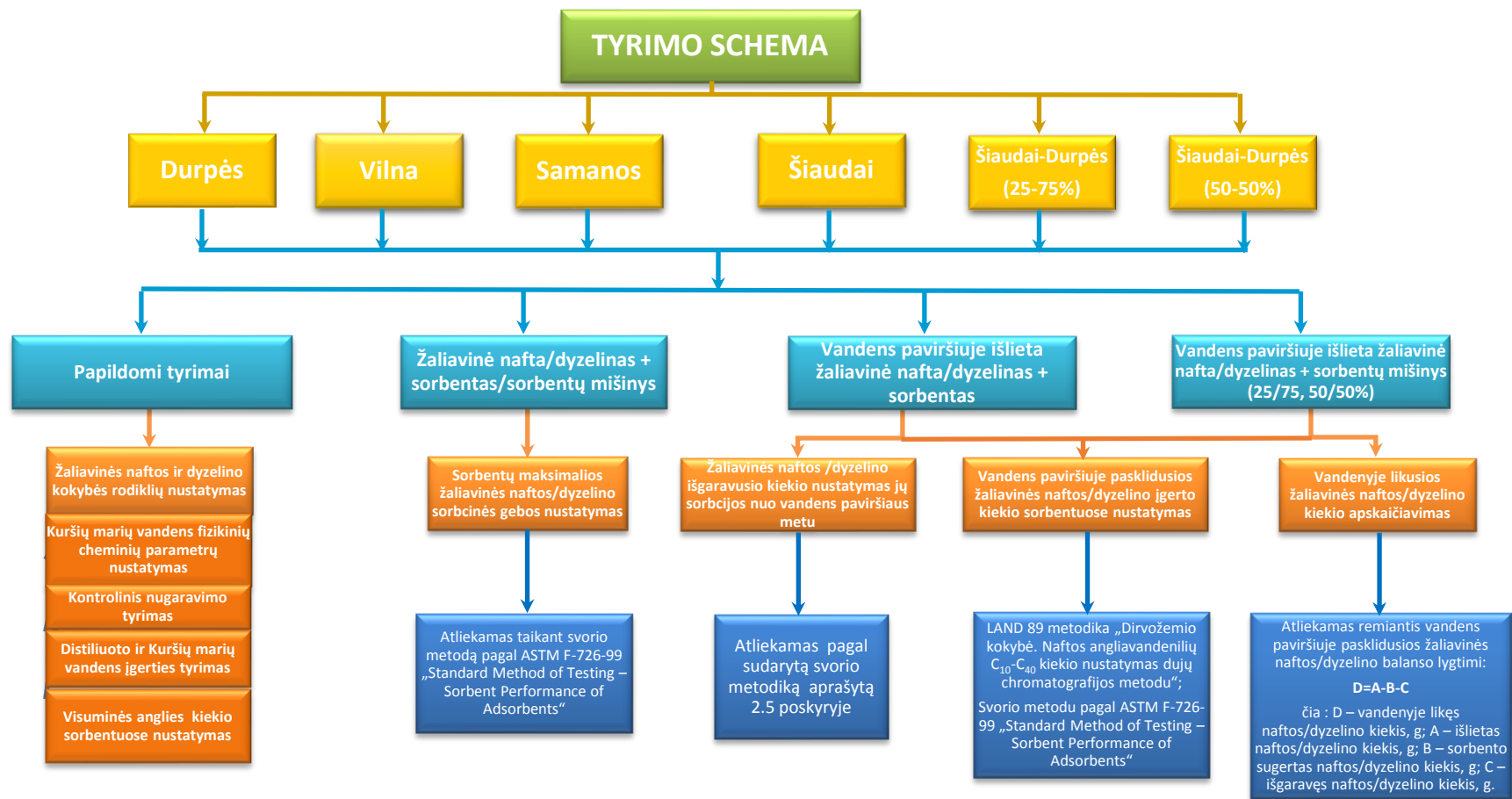


b

Klaipėdos universiteto Jūrų technikos fakulteto Naftos tyrimų laboratorijoje buvo nustatyti tyrimams naudojamos žaliavinės naftos iš Būtingės terminalo ir 2 klasės arktinio dyzelinio iš AB „ORLEN Lietuva“, transportuojamo per AB „Klaipėdos nafta“, kokybės rodikliai: žaliavinės naftos tankis ir API tankis, dyzelino tankis, API tankis cetaninis skaičius ir indeksas, cetaninį skaičių didinantis priedas, RRME, bendras aromatinių ir policiklinių aromatinių angliavandenilių kiekis, bei šilumingumas (13 pav.).

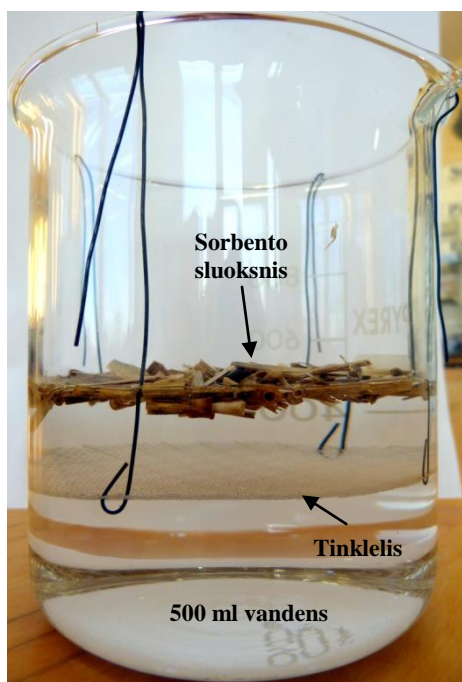
## 2.1 Tyrimų atlikimo schema

Tyrimai buvo atliekami pagal 14 paveiksle pateiktą schemą, taikant šiame skyriuje aprašytas metodikas.



14 pav. Tyrimų atlikimo schema

## 2.2 Sorbentų ir jų mišinių vandens įgerties tyrimo metodika



15 pav. Vandens įgerties tyrimo stendas analogiškai. Vandens įgerties tyrimo stendas pateiktas 15 paveiksle.

Į penkis indus įpilama po 500 ml distiliuoto vandens, įdedami indo skerspjūvio ploto tinkleliai ir užberiamas atitinkamas kiekis sorbento: vilnos, samanų ir šiaudų – po 1,5 g, durpių, šiaudų-durpių mišinių – po 3,0 g. Sorbento arba sorbentų mišinio kiekis parenkamas, atsižvelgiant į sorbentų pasiskirstymą vandens paviršiuje.

Po 20, 40, 60, 300 min. iš kiekvieno indo sorbentas yra ištraukiamas su tinkleliu, vandens perteklius varvinamas 2 min. Tuomet sorbentas sveriamas. Svėrimai atliekami naudojant kiekvieną sorbentą atskirai, eksperimentą kartojant dukart.

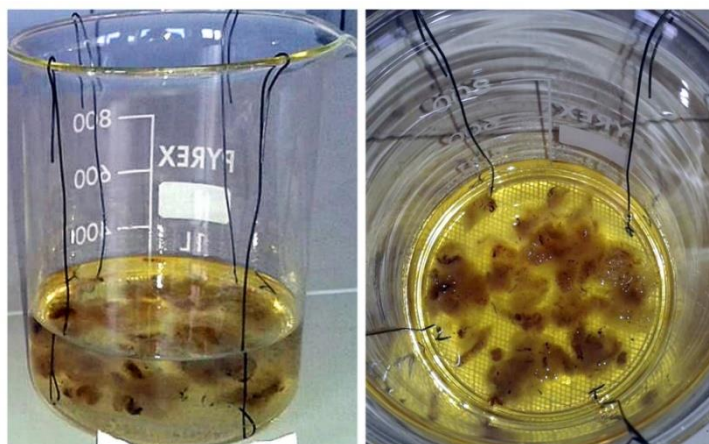
Skaičiuojama vandens įgertis  $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , t.y. sorbento sugerto vandens masės (g) ir sauso sorbento masės (g) santykis. Kuršių marių vandens įgerties tyrimas atliekamas analogiškai.

## 2.3 Sorbentų ir jų mišinių žaliavinės naftos/dyzelino maksimalios sorbcinės gebos tyrimo metodika

Į indą įpilama 200 ml žaliavinės naftos/dyzelino, įdedami indo skerspjūvio ploto tinkleliai ir suberiamas atitinkamas sorbento arba sorbentų mišinio kiekis, analogiškas kiekiam, naudojamiems vandens įgerties tyrime (16 pav.).

Po 60 min. tinklelis su sorbentu ištraukiamas iš indo, žaliavinės naftos/dyzelino perteklius varvinamas 2 min., o po to sorbentas sveriamas. Svėrimai atliekami naudojant kiekvieną sorbentą arba sorbentų mišinį atskirai, eksperimentą kartojant dukart.

Skaičiuojama maksimali žaliavinės naftos/dyzelino įgertis  $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , t.y. sorbento sugerto žaliavinės naftos/dyzelino masės (g) ir sauso sorbento masės (g) santykis.



16 pav. Maksimalios žaliavinės naftos/dyzelino įgerties tyrimo stendas

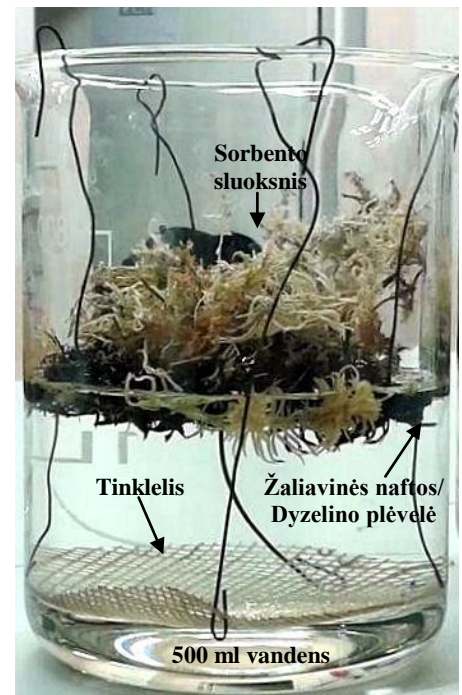
## 2.4 Sorbentų ir jų mišinių vandens paviršiuje išsiliejusios žaliavinės naftos/dyzelino įgerties tyrimo metodika

### 2.4.1 Svorio metodas

Šis tyrimas atliekamas analogiškai vandens įgerties tyrimui: į penkis indus įpilama po 500 ml Kuršių marių vandens, įdedami indo skerspjūvio ploto tinkleliai, ant vandens paviršiaus tolygiu greičiu paskleidžiama 10 ml žaliavinės naftos/dyzelino ir nedelsiant beriamas sorbentas arba sorbentų mišinys.

Po 30, 60 ir 90 min, atitinkamai iš kiekvieno indo yra ištraukiamas sorbentas su tinkleliu, vandens ir žaliavinės naftos/dyzelino perteklius varvinamas 2 min. Po to sorbentas sveriamas ir skaičiuojama vandens paviršiuje išsiliejusios žaliavinės naftos/dyzelino įgertis, t. y. sorbento sugertos žaliavinės naftos/dyzelino masės (g) ir sauso sorbento masės (g) santykis.

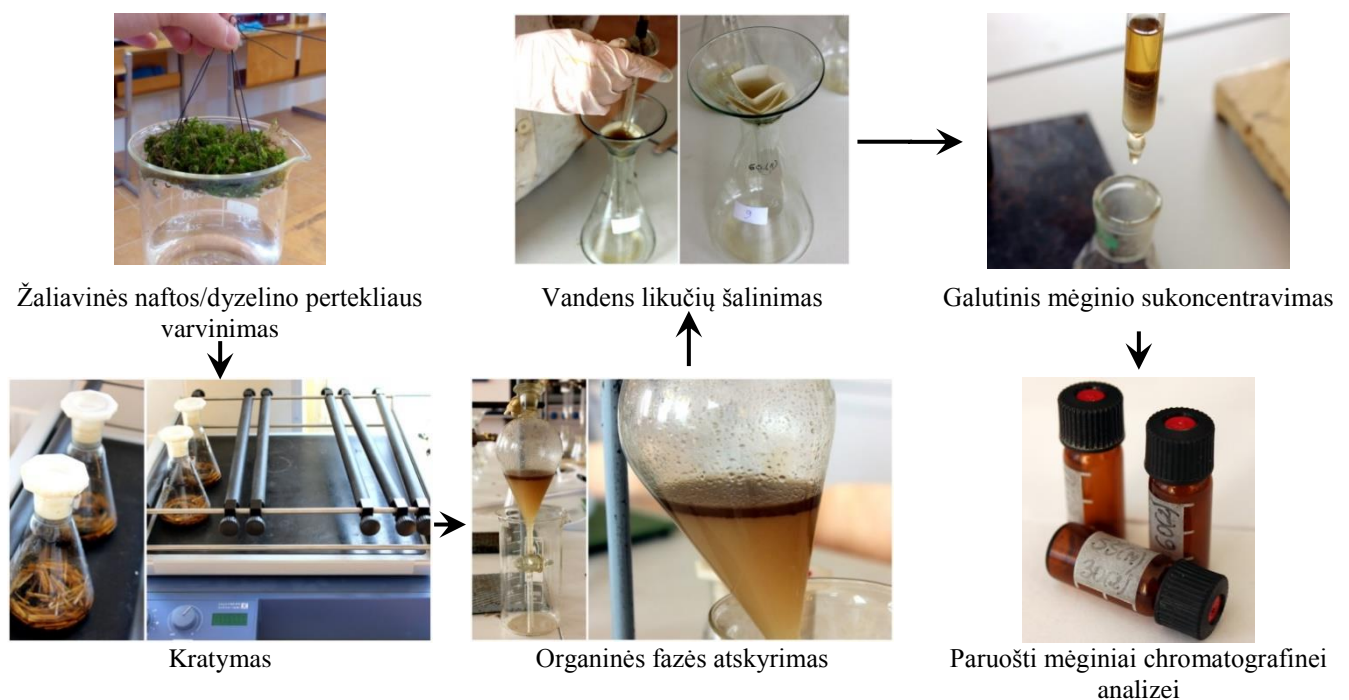
Dyzelino įgerties tyrimo standas pateiktas 17 paveiksle.



17 pav. Žaliavinės naftos/dyzelino įgerties tyrimo standas

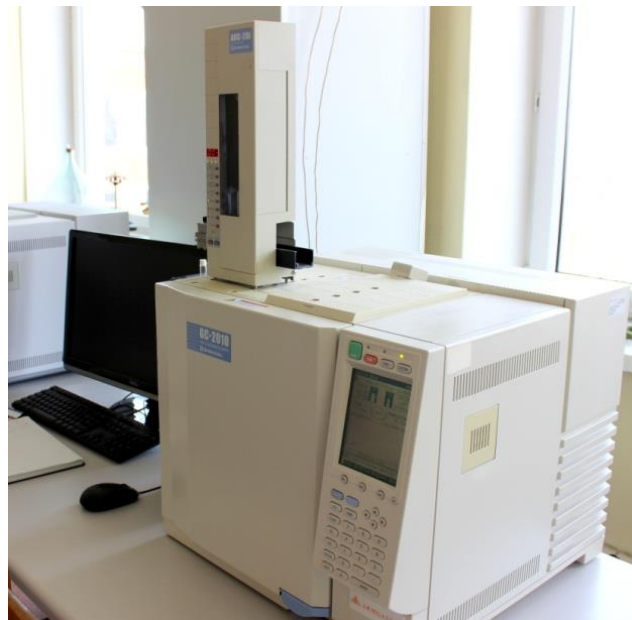
### 2.4.2 Chromatografijos metodas

Sorbentų ir jų mišinių sugertas žaliavinės naftos/dyzelino kiekis taip pat nustatomas pagal ISO 16703:2004 standartą „Soil quality - Determination of content of hydrocarbon in the range C10 to C40 by gas chromatography“ (ISO LST EN ISO 16703:2011 „Dirvožemio kokybė. Angliavandenilių nuo C10 iki C40 kiekio nustatymas naudojant dujų chromatografiją“).



18 pav. Chromatografinei analizei skirtos mėginio paruošimo eiga

Šio tyrimo metu po vandens paviršiuje pasklidusios žaliavinės naftos/dyzelino sorbcijos proceso sorbentas su tinkleliu pašalinamas iš indo ir žaliavinės naftos/dyzelino perteklius varvinamas 2 minutes. Po to, sorbentas patalpinamas į plokščiadugnę kolbą šlifuotu kakleliu, įpilama 40 ml acetono ir 20 ml heptano, užkemšama kamščiu ir įtvirtinama ant kratytuvo, kur vyksta 60 min, kratymas 120 apsisukimų per minutę greičiu. Po kratymo skystis iš kolbos perpilamas į dalomąjį piltuvą ir, siekiant atskirti organinę fazę, plaunamas du kart naudojant po 100 ml distiliuoto vandens. Po šios procedūros atskirta organinė fazė yra filtruojama per  $\text{NaSO}_4$  tam, kad būtų pašalintas likutinis vanduo. Tuomet filtratas yra supilamas į chromatografinę kolonėlę su  $\text{Al}_2\text{O}_3$  milteliais, kurioje vyksta galutinis mėginio sukonzentravimas (18 pav.). Koncentratas supilamas į chromatografinius buteliukus ir toliau analizuojamas dujų chromatografe su liepsnos jonizuojančiu detektoriumi GC-2010 (19 pav.).



19 pav. Dujų chromatografas

## 2.5 Vandens paviršiuje išsiliejusios žaliavinės naftos/dyzelino nugaravusio kiekio nustatymo metodika



20 pav. Vandens paviršiuje išlietos žaliavinės naftos/dyzelino nugaravusio kiekio tyrimo stendas

Vandens paviršiuje išsiliejusios žaliavinės naftos/dyzelino nugaravęs kiekis nustatomas svorio metodu. Indas su vandeniu ir žaliavinės naftos/dyzelino plėvele padedamas ant analitinių svarstyklių ir užfiksuojama jo masė (20 pav.). Masės kitimas yra fiksuojamas atitinkamai po 30, 60 ir 90 minučių. Nugaravusios naftos/dyzelino kiekis kiekvienu iš minėtų laiko momentų apskaičiuojamas iš pradinės masės atimant masės reikšmę užfiksuotą konkrečiu laiko momentu.

Analogiškas tyrimas atliekamas ir ant išlietos žaliavinės naftos/dyzelino plėvelės paskleidus sorbentus ir jų mišinius, siekiant išnagrinėti jų įtaką garavimo procesui. Tyrime naudojami sorbentų ir jų mišinių kiekiai yra analogiški kituose tyrimuose naudotiems kiekiams.

## 2.6 Sorbentų visuminės anglies kiekio nustatymo metodika

Visuminės anglies kiekis sorbentuose buvo nustatinėjamas visuminės anglies kiekio analizatoriaus TOC – V<sub>CSH/CSN</sub> kieto mėginio moduliu SSM-5000A (21 pav.). Šis prietaisas visuminės anglies kiekį nustatinėja „Oksiduojančio deginimo – infraraudonųjų spindulių analizės“ matavimo metodu, kurio taikymas šio parametro nustatymui nurodytas standarte DIN EN 13137:2001



**21 pav.** Visuminės anglies kieto mėginio modulis

„*Characterization of waste - Determination of total organic carbon (TOC) in waste, sludges and sediments*“.

Visi tryimai buvo atliekami esant pastovioms meteorologinėms sąlygoms.

### 3. TYRIMŲ REZULTATAI

Šiame skyriuje pateikti žaliavinės naftos/dyzelino kokybės rodiklių, Kuršių marių vandens fizikinių cheminių parametru, sorbentų mišinių distiliuoto ir Kuršių marių vandens sorbcinės gebos, sorbentų ir jų mišinių maksimalios žaliavinės naftos/dyzelino sorbcinės gebos, žaliavinės naftos/dyzelino sorbcijos nuo vandens paviršiaus bei sorbentų visuminės anglies tyrimų rezultatai.



22 pav. Tyrimų rezultatų analizės schema

Minėtų tyrimų rezultatų analizė atliekama pagal 22 paveiksle pateiktą schemą.

#### 3.1 Žaliavinės naftos ir dyzelino kokybės rodikliai

Žaliavinės naftos ir jos produktų transformacijos procesai ir sorbcija nuo vandens paviršiaus priklauso nuo šių produktų kokybės rodiklių.

4 lentelė. Žaliavinės naftos ir dyzelino kokybės rodikliai, jų reikšmės ir nustatymo prietaisais

Produktas	Parametras	Reikšmė	Prietaisas
<i>Žaliavinė nafta</i>	Tankis, 15 °C, kg·m <sup>-3</sup>	869	Tankio matuoklis Anton Paar
	API tankis	31	
	Tankis, 15 °C, kg·m <sup>-3</sup>	831	DMA 4100 M
	API tankis	39	
<i>Dyzelinas</i>	Cetatinis skaičius	49,7	PAC PetroSpec Turbine Diesel Portable Process Analyzer (TD PPA)
	Cetatinis indeksas	48,2	
	Cetatinį skaičių didinantis priedas, ppm	3528	
	Riebalų, rūgščių, metilesterių (RRME) kiekis, % (v/v)	0	
	Bendras aromatinių angliavandenilių kiekis, mas. %	24,95	
	Policiklinių aromatinių angliavandenilių kiekis, mas. %	4,70	
	Šilumingumas, MJ·Kg <sup>-1</sup>	44,86	

Literatūros apžvalgos dalyje 1.3-1.5 poskyriuose buvo išanalizuotos šios priklausomybės ir nustatyta, kad tiek žaliavinės naftos, tiek dyzelino transformacijos procesams patekus į vandenį įtakos turi klampis, tankis, takumo ir pliūpsnio temperatūros, aromatinių angliavandenilių kiekis, o sorbcijai pagrindinai įtakos turi klampis ir tankis. Tyrime naudotų produktų kokybės rodiklių reikšmės pateiktos 4 lentelėje.

Iš nustatytų žaliavinės naftos ir dyzelino kokybės rodiklių sorbcijos procesui svarbiausias yra tankis. Tyrimams naudotos žaliavinės naftos tankis siekia  $869 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  ir yra 5% didesnis lyginant su dyzelino tankiu –  $831 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ . Klampis yra tiesiogiai proporcingas tankiui, t. y. kuo tankis didesnis, tuo klampis taip pat didesnis. Šiuo atveju, remiantis literatūros apžvalgoje atlikta analize, galima prognozuoti, kad sorbentų ir sorbentų mišinių sorbcinė geba sorbuojant žaliavinę naftą turėtų būti didesnė, nei dyzelino sorbcijos metu. Esant mažesniai tankiui išsiliejusio produkto plėvelė lengviau išsilaiko vandens paviršiuje (yra plūdresnė).

### **3.2 Kuršių marių vandens parametrai**

Supančios aplinkos (vandens) parametrai – tai veiksniai taip pat turintys įtakos žaliavinės naftos/dyzelino sorbcijai nuo vandens paviršiaus naudojant sorbentus ir jų mišinius.

Kuršių marių vandens druskingumas (0,97‰) yra didesnis nei distiliuoto vandens (0‰). Dėl šios priežasties ir kietųjų dalelių esančių Kuršių marių vandenyje ( $\text{TDS}=13,62 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ), jo tankis yra didesnis nei distiliuoto vandens, dėl ko žaliavinė nafta, dyzelinas, sorbentai bei jų mišiniai geriau išsilaiko Kuršių marių vandens paviršiuje. Tai svarbu žaliavinės naftos/dyzelino šalinimui nuo vandens paviršiaus sorbcijos būdu, nes plūdresni sorbentai gali būti efektyviau naudojami išsiliejimų šalinimui vandeningoje aplinkoje. Kitas svarbus parametras sorbcijos procesui – tai vandens pH, kuris Kuršių marių vandenyje siekia 8,22. Literatūros apžvalgoje buvo išanalizuota, kad stipriai šarminėje ir stipriai rūgštinėje terpėse žaliavinės naftos ir jos produktų valymo efektyvumas yra didesnis. Taip pat nustatytas Kuršių marių vandens laidumas, kurio reikšmė lygi 2 mS, o temperatūra ir deguonies kiekis tiriamuoju momentu buvo atitinkamai lygūs  $18 \text{ }^\circ\text{C}$  ir  $7,29 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

### **3.3 Sorbentų mišinių vandens įgerties tyrimo rezultatai**

Sorbentų panaudojimo, vandens paviršiuje išsiliejusios naftos ir jos produktų šalinimui, procese jų masė didėja, ko pasekoje jie ima skęsti ir sorbuoti vandenį. Dėl šios priežasties labai svarbu ieškoti būdų sorbentų plūdrumui palaikyti. Vienas jų – sorbentų komponavimas į mišinius.

Sorbentų mišinių vandens įgerties tyrimas buvo atliktas siekiant išnagrinėti šių mišinių imlumą vandeniui, nes tai svarbus parametras visiems sorbentams naudojamiems išsiliejimų šalinimui vandeningoje aplinkoje – kuo daugiau vandens sorbentas sorbuoja, tuo jo efektyvaus panaudojimo galimybės šioje aplinkoje mažesnės.

**5 lentelė.** Sorbentų mišinių distiliuoto ir Kuršių marių vandens sorbcinė geba

Sorbentų mišinys	Sorbentų mišinių vandens sorbcinė geba, g·g <sup>-1</sup>			
	20 min	40 min	60 min	300 min
<i>Distiliuotas vanduo</i>				
<i>Šiaudai-Durpės (25-75%)</i>	3,766±0,225	4,569±0,170	4,855±0,213	8,187±0,583
<i>Šiaudai-Durpės (50-50%)</i>	4,704±0,472	4,164±0,347	6,897±0,616	6,499±0,458
<i>Kuršių marių vanduo</i>				
<i>Šiaudai-Durpės (25-75%)</i>	2,563±0,519	3,751±0,574	3,259±0,017	7,058±1,662
<i>Šiaudai-Durpės (50-50%)</i>	3,360±0,145	3,935±0,305	2,686±0,338	6,315±0,218

Tyrimui naudotas ne tik Kuršių marių, bet ir distiliuotas vanduo, siekiant įvertinti ar vandens fizikiniai cheminiai parametrai turi įtakos sorbentų mišinių vandens sorbcinei gebai. Tyrimo metu abu mišiniai demonstruoja mažesnę Kuršių marių vandens sorbcinę gebą lyginant su distiliuotu vandeniu (5 lentelė). Taip pat iki 60 tyrimo minutės Kuršių marių vandens įgertis naudojant mišinius yra stabilesnė nei distiliuoto vandens įgertis – tai svarbi sorbentų savybė, nes nedidelė ir stabili vandens įgertis sąlygoja geresnį išsilaikymą vandens paviršiuje ir tuo pačiu efektyvesnį panaudojimą išsiliejimų šalinime nuo vandens paviršiaus.

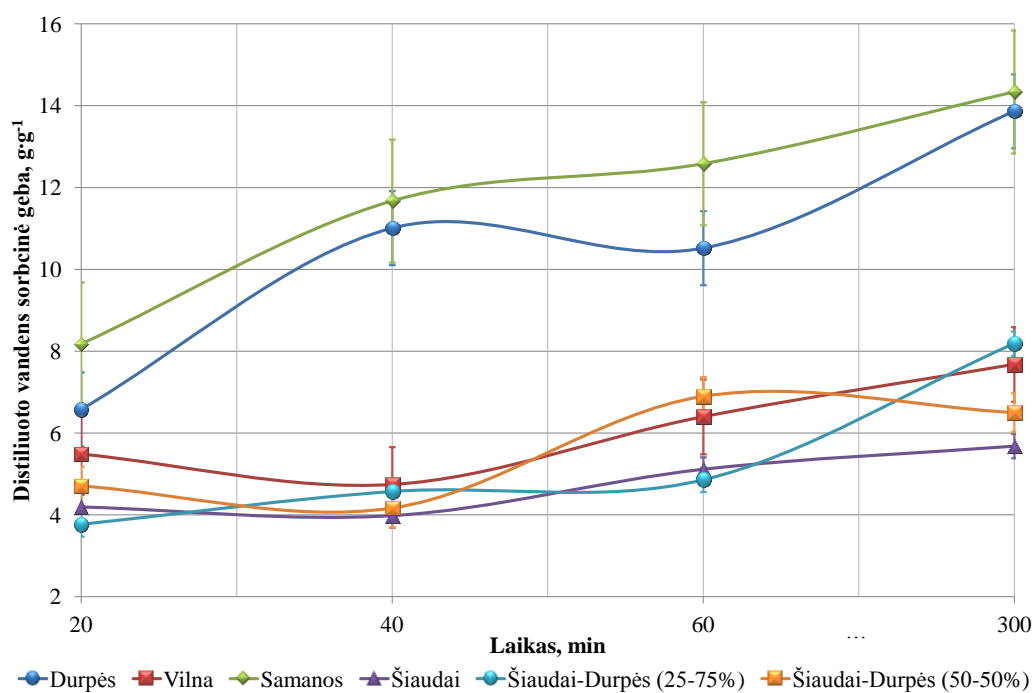
Pradiniu laiko momentu (po 20 min) mišinio, kurį sudarė 25% šiaudų ir 75% durpių (ŠD 1/3) Kuršių marių vandens įgertis buvo 2,563 g·g<sup>-1</sup> ir iki 40 tyrimo minutės padidėjo 46%. Nuo šio laiko momento buvo stebima Kuršių marių vandens desorbcija, nes ties 60 minute sorbcinė geba buvo sumažėjusi 43% lyginant su pastarąja reikšme. Po to, iki tyrimo pabaigos buvo stebimas Kuršių marių vandens sorbcinės gebos ženklus padidėjimas (padidėjo dvigubai lyginant su įgertimi ties 60 tyrimo minute), o tai reiškia, kad mišinio ŠD 1/3 panaudojimo metu po 60 tyrimo minutės prasidėjo Kuršių marių vandens resorbcija.

Distiliuoto vandens įgertis naudojant šį mišinį kito labai panašiai kaip ir Kuršių marių vandens, tačiau įgerties reikšmės buvo didesnės: pradiniu laiko momentu (po 20 min) distiliuoto vandens įgertis buvo 47% didesnė, po 40 min – 22%, po 60 min – 49%, o galutiniu tyrimo momentu (po 300 min) – 16% didesnė, lyginant su Kuršių marių vandens įgertimi tais pačiais laiko momentais.

Mišinio, kurį sudarė 50% šiaudų ir 50% durpių (ŠD 1/1), panaudojimo metu Kuršių marių vandens sorbcinė geba tyrimo metu kito pagal tą pačią tendenciją kaip ir naudojant mišinį ŠD 1/3: po 40 tyrimo minutės Kuršių marių vandens įgertis padidėjo 17% lyginant su įgerties reikšme tyrimo pradžioje (3,360 g·g<sup>-1</sup>), po 60 min – sumažėjo 32% lyginant su pastarąja reikšme, o nuo šio momento iki tyrimo pabaigos buvo stebimas ženklus Kuršių marių vandens įgerties didėjimas, nes po 300 min įgertis buvo 2,4 karto didesnė nei po 60 min.

Distiliuoto vandens įgertis naudojant sorbentų mišinį ŠD 1/1 buvo didesnė nei Kuršių marių vandens ir po pradinio tyrimo momento (20 min), kuomet įgertis siekė 4,704 g·g<sup>-1</sup>, ji pradėjo mažėti ir po 40 min šis sumažėjimas sudarė 12% pradinės įgerties reikšmės. Iki 60 tyrimo minutės buvo stebimas ženklus (66%) įgerties padidėjimas lyginant su pastarąja reikšme, tačiau nuo šio taško vėl pradėjo mažėti ir tyrimo pabaigoje buvo 6% mažesnė nei po pirmos tyrimo valandos.

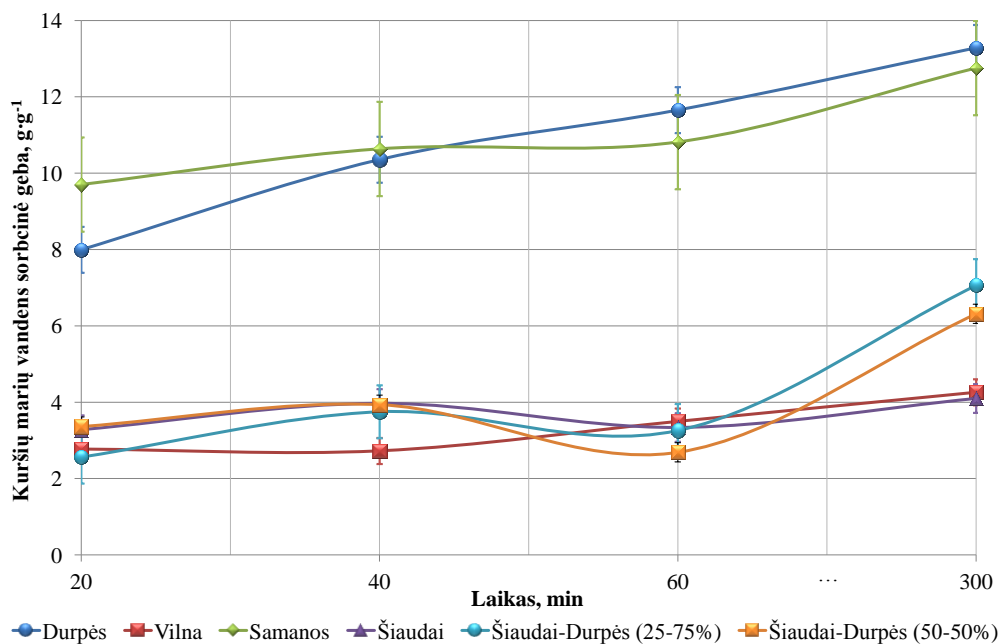
Iš 5 lentelėje pateiktų duomenų galima pastebėti, kad naudojant abu mišinius Kuršių marių vandens įgertis yra mažesnė: mišinio ŠD 1/3 – 29%, o mišinio ŠD 1/1 – 37% mažesnė, lyginant su šių mišinių distiliuoto vandens vidutine sorbcine geba. Tai reiškia, kad Kuršių marių vandens savybės turi įtakos mišinių vandens įgerčiai, t. y. dėl kietųjų dalelių ir didesnio druskingumo (lyginant su distiliuotu vandeniu) Kuršių marių vandens tankis yra didesnis, dėl ko sorbentų mišiniai geriau išsilaiko vandens paviršiuje ir jų panaudojimo Kuršių marių vandens aplinkoje galimybės yra didesnės nei esant distiliuoto vandens aplinkai.



**23 pav.** Sorbentų ir jų mišinių distiliuoto vandens sorbcinės gebos kitimas laike

Lyginant sorbentų mišinių ir pavienių sorbentų distiliuoto vandens sorbcinę gebą (23 pav.), nustatytą ankstesnių tyrimų metu, akivaizdu, kad sorbentų mišiniai šio vandens įgeria kur kas mažiau nei dauguma pavienių sorbentų. Pavyzdžiui, mišinio ŠD 1/3 distiliuoto vandens vidutinė sorbcinė geba yra atitinkamai 12, 49 ir 54% mažesnė nei vilnos, durpių ir samanų. Tuo tarpu mišinio ŠD 1/1 distiliuoto vandens vidutinė sorbcinė geba yra atitinkamai 8, 47 ir 52% mažesnė nei prieš tai išvardintų pavienių sorbentų. Tačiau tiek mišinio ŠD 1/3, tiek mišinio ŠD 1/1 distiliuoto vandens įgertis yra atitinkamai 13 ir 17% didesnė nei šiaudų.

Atliekant sorbentų ir jų mišinių Kuršių marių vandens sorbcinės gebos palyginimą (24 pav.), taip pat galima pastebėti, kad mišiniai šio vandens įgeria mažiau nei kai kurie pavieniai sorbentai. Mišinio ŠD 1/3 Kuršių marių vandens sorbcinė geba yra atitinkamai 62 ir 62%, o mišinio ŠD 1/1 – 62 ir 63% mažesnė nei durpių ir samanų, tačiau mišinys ŠD 1/3 Kuršių marių vandens įgeria atitinkamai 13 ir 26%, o mišinys ŠD 1/1 – 11 ir 23% daugiau nei šiaudai ir vilna.



**24 pav.** Sorbentų ir jų mišinių Kuršių marių vandens sorbcinės gebos kitimas laike

Remiantis 23-24 paveiksluose pateiktais rezultatais galima teigti, kad naudojant mišinius gaunamos vienos mažiausių sorbcinės gebos reikšmių tiek sorbuojant distiliuotą, tiek Kuršių marių vandenį, todėl sorbentų mišinių panaudojimas vandeningoje aplinkoje būtų kur kas efektyvesnis nei pavienių sorbentų. Taip pat matyti, kad sorbentų mišinių sudedamoji dalis durpės kaip pavienis sorbentas turi vienas didžiausių distiliuoto ir Kuršių marių vandens sorbcinės gebos reikšmių. Tai reiškia, kad sorbentų komponavimas į mišinius pagerina sorbentų savybes – šiuo atveju plūdrumą.

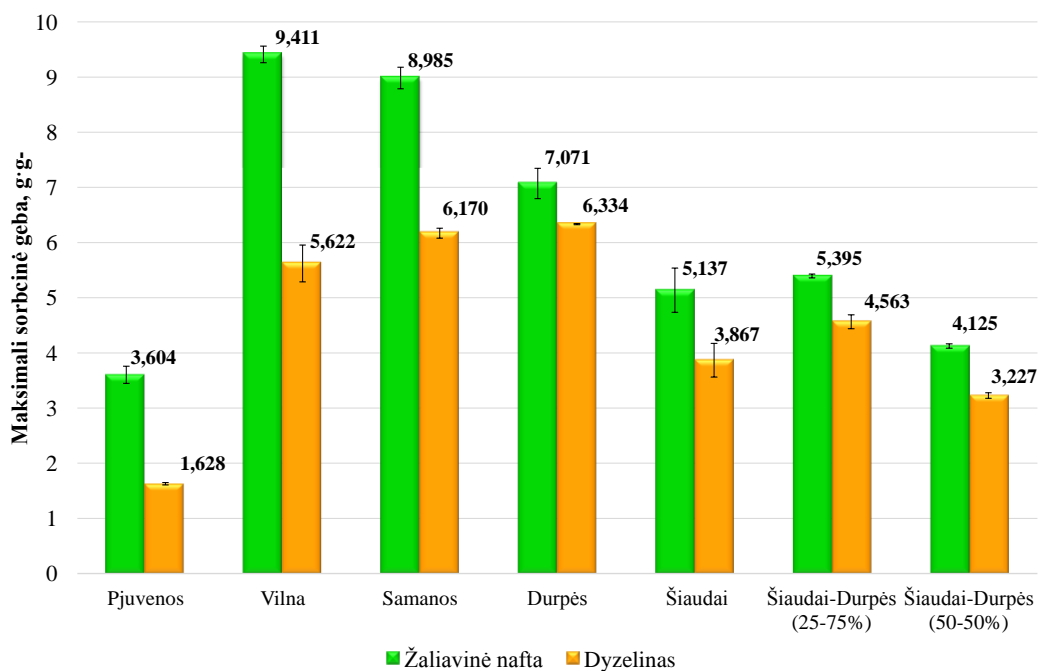
### 3.4 Sorbentų ir jų mišinių maksimalios sorbcinės gebos tyrimo rezultatai

Maksimali sorbcinė geba – tai didžiausias sorbato kiekis gramais, kurį gali sugerti ir savo struktūroje išlaikyti 1 gramas sorbento.

Analizuojant maksimalios sorbentų sorbcinės gebos tyrimo rezultatus (25 pav.) buvo pastebėta, kad sorbentai didesne sorbcine geba pasižymi žaliavinės naftos (tankis =  $869 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) sorbcijos metu lyginant su dyzelinu. Šio rodiklio reikšmė tyrimo metu svyravo nuo  $3,604 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$  naudojant pjuvenas iki  $9,411 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$  naudojant vilną. Tuo tarpu naudojant lengvesnį naftos produktą – dyzeliną (tankis =  $831 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ), maksimali sorbentų sorbcinė geba svyravo nuo  $1,628 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$  naudojant pjuvenas iki  $6,334 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$  naudojant durpės, t.y. buvo atitinkamai 55 ir 33% mažesnė lyginant su mažiausia ir didžiausia žaliavinės naftos įgerties reikšme, naudojant sorbentus ir jų mišinius. Kitas rezultatų analizės pjūvis – pavienių sorbentų palyginimas su mišiniais ir skirtingos sudėties mišinių tarpusavio lyginimas.

Matome, kad pjuvenos turi mažiausių tiek dyzelino, tiek naftos sorbcinę gebą – atitinkamai  $1,628$  ir  $3,604 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ . Todėl buvo nuspręsta, kad šio sorbento oleofilinės savybės yra per silpnos žaliavinės

naftos/dyzelino sorbcijai nuo vandens paviršiaus ir tolimesniuose tyrimuose pjuvenos nebuvo naudojamos.



**25 pav.** Maksimali sorbentų ir jų mišinių sorbcinė geba naudojant žaliavinę naftą/dyzeliną

Iš analizuojamų sorbentų didžiausia žaliavinės naftos sorbcinė geba pasižymi vilna – 9,411 g·g<sup>-1</sup>, o dyzelino – dūrpės – 6,334 g·g<sup>-1</sup> (25 pav.). Tai galima paaiškinti tuo, kad vilna yra labai puri ir turi didelį prieinamą paviršiaus plotą vykti sorbcijos procesui, o nafta yra kur kas klampesnė nei dyzelinas, todėl gerai prisitvirtina prie vilnos paviršiaus ir desorbcija varvinimo metu, manoma, yra nežymi. Tuo tarpu dūrpės gausiausiai sorbuoja dyzeliną, nes jų struktūra yra gana tanki, bet poringa, o dyzelinas kaip mažesnio klampio skystis gali lengviau ir greičiau adsorbuotis ne tik prie išorinio paviršiaus, bet ir įsiskverbti į durpių vidinę struktūrą – mezoporas, mikroporas. Dėl šios priežasties, nepaisant to, kad dyzelinas yra mažesnio klampio skystis nei žaliavinė nafta, dūrpės sugeba jį išlaikyti savo struktūroje.

Lyginant žaliavinės naftos sorbcinę gebą naudojant įvairius sorbentus pastebėta, kad samanos, dūrpės ir šiaudai pasižymi atitinkamai 5, 25 ir 45% mažesne žaliavinės naftos sorbcine geba nei vilna. Tuo tarpu lyginant dyzelino sorbcinę gebą naudojant įvairius sorbentus pastebėta, kad šiaudai, vilna ir samanos įgeria atitinkamai 39, 11 ir 3 % mažiau dyzelino negu dūrpės.

Lyginant pavienių sorbentų žaliavinės naftos/dyzelino sorbcinę gebą matyti, kad vilna dyzelino įgeria net 40% mažiau nei žaliavinės naftos. Tai galima aiškinti tuo, kad, kaip jau buvo minėta, vilna yra labai puri ir turi didelį prieinamą paviršiaus plotą, o dyzelinas yra mažesnio klampio nei žaliavinė nafta, todėl vilną sudrėkina greičiau. Tačiau dėl mažesnio klampio dyzelinas yra prastai sulaikomas vilnos struktūroje ir gali lengvai pasišalinti sorbento pakėlimo iš vandens metu. Samanos dėl tų pačių priežasčių dyzelino įgeria 31% mažiau nei žaliavinės naftos. Tuo tarpu dūrpės, nepaisant to, kad yra tankesnės struktūros, tačiau dyzelino taip pat įgeria mažiau (10%) nei žaliavinės naftos. Šiaudai dyzelino įgeria ketvirtadaliu mažiau nei žaliavinės naftos, nes jis silpnai laikosi sorbento paviršiuje ir

lengvai atpalaiduojamas iš šiaudų vamzdelių ertmės. Taip pat, šiaudai yra labai tankios struktūros, todėl poringumas nedidelis, o pačios poros labai mažos, dėl ko nėra galimybės dideliems dyzelino kiekiams įsigerti į vidinę šiaudų struktūrą.

Mišinių maksimalios sorbcinės gebos tyrimo rezultatai rodo, kad mišinio ŠD 1/3, žaliavinės naftos/dyzelino sorbcinė geba atitinkamai siekė 5,395 ir 4,563 g·g<sup>-1</sup>. Mažesnėmis sorbcinės gebos reikšmėmis pasižymėjo tik šiaudai ir pjuvenos. Tokie rezultatai gauti dėl šiaudų buvimo, kas neleido mišiniui pasiekti durpių maksimaliai sorbcinei gebai artimų reikšmių. Šiaudai kaip šio mišinio sudėtinė dalis parinkti dėl savo hidrofobiškumo ir plūdrumo savybių. Dėl šios priežasties nestebina tai, kad mišinys ŠD 1/1, pasižymėjo mažiausia tiek žaliavinės naftos (4,125 g g<sup>-1</sup>), tiek dyzelino (3,227 g g<sup>-1</sup>) sorbcine geba iš visų tolimesniems tyrimams atrinktų sorbentų.

### **3.5 Vandens paviršiuje išsiliejusios žaliavinės naftos įgerties sorbentuose ir nugaravusio kiekio tyrimo rezultatai**

Vandens paviršiuje pasklidusios žaliavinės naftos įgerties sorbentuose ir nugaravusio kiekio tyrimo metu buvo nustatinėjamas sorbentų ir jų mišinių sugertas žaliavinės naftos kiekis, vandenyje likusi ir nugaravusi žaliavinės naftos dalis. Garavimas tai tik vienas iš aštuonių literatūros apžvalgoje analizuotų išsiliejusios naftos ir jos produktų transformacijos procesų. Kitų septynių procesų vyksmas nebuvo tiriamas dėl sekančių priežasčių:

- plitimas nevyksta, nes tyrimams naudotuose induose esančio vandens paviršius akimirksniu padengiamas produkto plėvele;
- dispersijos ir emulsijos susidarymui reikalingas fizinis vandens maišymasis, kurio nebuvo tyrimą atliekant laboratorinėmis sąlygomis, be to, šių procesų kaip ir tirpimo bei sedimentacijos metu produktas pereina į vandenį (vandens storymę), o šis kiekis buvo apskaičiuojamas;
- fotooksidacijos vyksmui reikalingas ne tik deguonis, bet ir tiesioginė saulės spinduliuotė, kuri tyrimo stendo nepasiekė, todėl šiam procesui vykti sąlygos buvo nepalankios;
- biodegradacija – tai labai lėtas mikroorganizmų sąlygotas procesas, kuris dėl trumpo tyrimo (90 min) ir galimo mikrobu nebuvimo taip pat buvo atmestas.

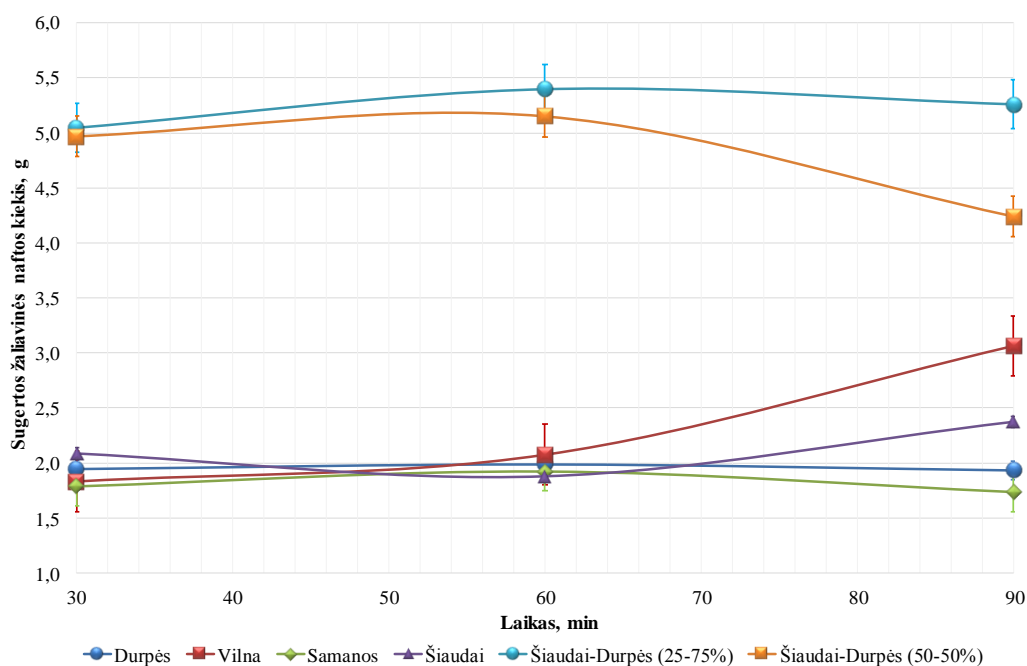
Atliekant tyrimą vandens paviršiuje buvo išlieta 10 ml (8,694 g) žaliavinės naftos (tankis 869 kg·m<sup>-3</sup>) ir tam tikrais laiko momentais (po 30, 60, 90 min) imami mėginiai žaliavinės naftos kiekio sorbente ir sorbentų mišiniuose nustatymui. Išgaravusios naftos kiekis apskaičiuojamas svorio metodu, o vandenyje likęs žaliavinės naftos kiekis – pagal bendrą masių balansą.

Gauti rezultatai su procentinėmis jų išraiškomis pateikti 6 lentelėje.

**6 lentelė.** Vandens paviršiuje išsiliejusios žaliavinės naftos kiekis sorbentuose ir jų mišiniuose, vandenyje bei atmosferoje

Sorbentas/ sorbentų mišinys	Mėginys	Naftos kiekis sorbente		Išgaravusios naftos kiekis		Naftos kiekis vandenyje	
		gramais nuo išlieto kiekio	% nuo išlieto kiekio	gramais nuo išlieto kiekio	% nuo išlieto kiekio	gramais nuo išlieto kiekio	% nuo išlieto kiekio
<i>Durpės</i>	po 30 min	1,945±0,095	22	0,177	2	6,572	76
	po 60 min	1,987±0,134	23	0,297	3	6,410	74
	po 90 min	1,932±0,017	22	0,410	5	6,352	73
<i>Vilna</i>	po 30 min	1,832±0,039	21	0,211	2	6,651	77
	po 60 min	2,075±0,543	24	0,316	4	6,303	72
	po 90 min	3,064±0,245	35	0,417	5	5,213	60
<i>Samanos</i>	po 30 min	1,787±0,163	21	0,121	1	6,786	78
	po 60 min	1,922±0,173	22	0,200	2	6,572	76
	po 90 min	1,736±0,197	20	0,285	3	6,673	77
<i>Šiaudai</i>	po 30 min	2,086±0,060	24	0,266	3	6,342	73
	po 60 min	1,879±0,057	21	0,418	5	6,397	74
	po 90 min	2,375±0,035	27	0,501	6	5,818	67
<i>Šiaudai- Durpės (25-75%)</i>	po 30 min	5,046±0,275	58	0,148	2	3,500	40
	po 60 min	5,397±0,158	62	0,300	3	2,997	34
	po 90 min	5,260±0,239	61	0,374	4	3,060	35
<i>Šiaudai- Durpės (50-50%)</i>	po 30 min	4,968±0,171	57	0,171	2	3,555	41
	po 60 min	5,150±0,278	59	0,278	3	3,266	38
	po 90 min	4,240±0,394	49	0,394	5	4,060	47

Svarbiausias šiame tyrime nustatinėjamas parametras – tai sorbentų ir jų mišinių sugertos žaliavinės naftos kiekis, kuris tyrimo pradžioje (po 30 min) kito nuo 1,787 g naudojant samanas iki 5,046 g naudojant mišinį ŠD 1/3. Tyrimo pabaigoje (po 90 min) sugertos žaliavinės naftos kiekis svyravo nuo 1,736 g iki 5,260 g, atitinkamai naudojant tas pačias medžiagas – samanas ir sorbentų mišinį ŠD 1/3. Tuo tarpu išgaravusios žaliavinės naftos dalis tyrimo pradžioje kito nuo 1% naudojant samanas iki 3% šiaudų panaudojimo metu, o tyrimo pabaigoje –3-6% intervale, naudojant tuos pačius sorbentus – samanas ir šiaudus.



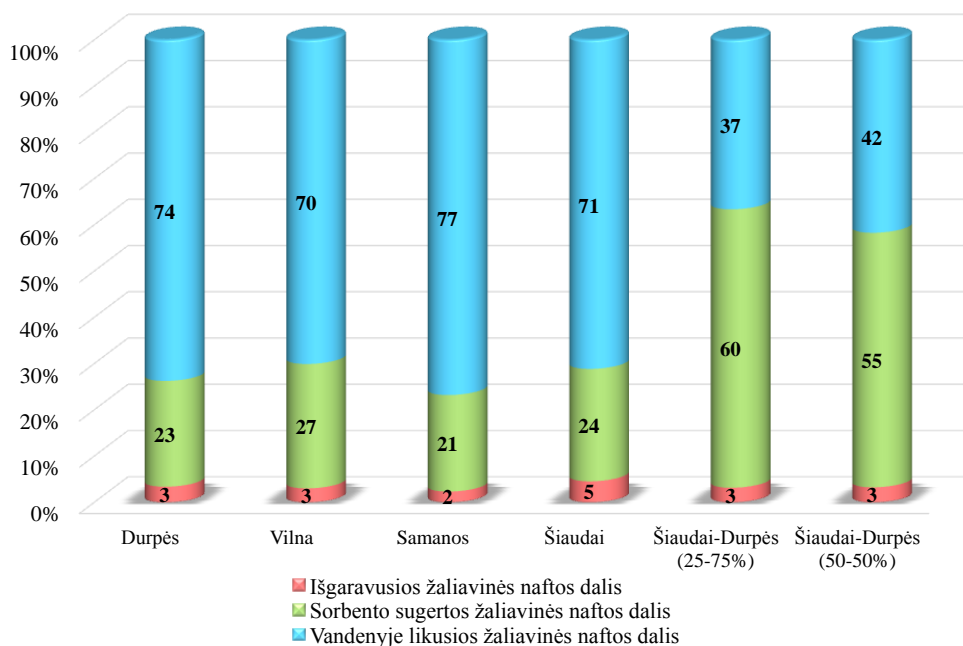
**26 pav.** Sorbentų ir jų mišinių sugerto žaliavinės naftos kiekio kitimas laike

26 paveiksle pateiktas sorbentų ir sorbentų mišinių sugertos žaliavinės naftos kiekio kitimas laike. Pradiniu laiko momentu (po 30 min) pavienių sorbentų – durpių, vilnos, samanų ir šiaudų – vandens paviršiuje išlietos žaliavinės naftos sugertas kiekis svyravo nedideliame intervale nuo 1,787 iki 2,086 g. Po 60 min buvo stebimas sugertos naftos kiekio padidėjimas, naudojant durpes, vilną ir samanas, atitinkamai 2, 13 ir 8%. Tuo tarpu naudojant šiaudus, po 60 min buvo stebimas 10% sugertos naftos kiekio sumažėjimas. Tai galima paaiškinti žaliavinės naftos desorbcija nuo išorinio šiaudų paviršiaus ploto ir vamzdelių ertmių. Tyrimo pabaigoje (po 90 min) šiaudų sugertos žaliavinės naftos kiekis padidėjo net 26% lyginant su reikšme nustatyta po 60 min. To priežastimi yra prasidėjusi naftos įgertis į vidinę šiaudų struktūrą, kuriai pasireikšti reikia daugiau laiko nei sorbcijai ant išorinio šio sorbento paviršiaus ploto. Vilnos sugertos žaliavinės naftos kiekis padidėjo 48% lyginant su kiekiu sugertu po 60 min. Priešingas efektas buvo pastebėtas naudojant durpes ir samanas, nes po 90 tyrimo minutės šių sorbentų sugertos naftos kiekis sumažėjo atitinkamai 3 ir 10%. Tai reiškia, kad po 60 tyrimo minutės prasidėjo šių sorbentų sugertos žaliavinės naftos desorbcija ir realaus išsiliejimo atveju, siekiant maksimaliai surinkti naftą nuo vandens paviršiaus, šiuos sorbentus užterštame vandenyje derėtų laikyti ne ilgiau kaip 60 minučių.

Tyrimo metu sorbentų mišiniai pasižymėjo kur kas didesniu sugertos žaliavinės naftos kiekiu. Mišiniai ŠD 1/1 ir ŠD 1/3 pradiniu laiko momentu (po 30 min) buvo sugėrę 2,4 karto daugiau žaliavinės naftos, lyginant su daugiausiai žaliavinės naftos sugėrusiu pavieniu sorbentu – šiaudais. Po 60 tyrimo minutės ŠD 1/1 mišinio sugertos naftos kiekis padidėjo dar 4%, nuo šio laiko momento pradėjo mažėti ir po 90 minutės sugertos naftos kiekis buvo 18% mažesnis lyginant su 60 minutės kiekiu. ŠD 1/3 mišinio sugertos naftos kiekis po 60 tyrimo minutės buvo 7% didesnis ir nuo šio laiko momento iki tyrimo pabaigos sumažėjo 3%. Remiantis šiais rezultatais galima daryti išvadą, kad realaus naftos išsiliejimo likvidavimo atveju abu mišiniai vandenyje turėtų būti laikomi ne ilgiau kaip 60 min. Tokiu būdu gali būti pasiektas didžiausias naftos šalinimo nuo vandens paviršiaus laipsnis. Esant ilgesniam sorbento buvimui vandenyje laikui sorbcijos procesas sulėtėja, pradeda vykti šalutinės reakcijos (desorbcija).

Apibendrinant šiuos rezultatus, galima teigti, kad nepaisant tokių sorbentų kaip vilnos ir šiaudų sugerto naftos kiekio didėjimo visą tyrimo laikotarpį, jų didžiausias sugertas kiekis yra apie du kartus mažesnis nei sorbentų mišinių maksimali sugertos žaliavinės naftos kiekio reikšmė šiame tyrime.

27 paveiksle pateiktas procentais išreikštas išsilietos žaliavinės naftos pasiskirstymas sorbente, vandenyje ir atmosferoje, naudojant sorbentus ir jų mišinius. Durpių, vilnos, samanų ir šiaudų panaudojimo metu, žaliavinė nafta pasiskirsto gana panašiai: vidutinis sorbentų sugertas kiekis svyruoja nuo 21 iki 27%, vidutinis vandenyje likęs kiekis – nuo 70 iki 77%, o vidutinis išgaravę kiekis – 2-5% intervale. Mišinių panaudojimo metu naftos pasiskirstymas yra kitoks: vidutinis sorbentų mišinių sugertas naftos kiekis svyruoja 55-60% intervale, vidutinis vandenyje likęs kiekis – 37-42% intervale, o vidutinis išgaravęs kiekis vienodas – 3%.



**27 pav.** Žaliavinės naftos pasiskirstymas sorbentuose ir jų mišiniuose, vandenyje bei atmosferoje

Remiantis šiais rezultatais galima teigti, kad naudoti sorbentų mišinius yra naudingiau, dėl didesnio sugeriamos žaliavinės naftos ir dėl žymiai mažesnių sugeriamo vandens kiekių, lyginant su pavieniais sorbentais.

**7 lentelė.** Žaliavinės naftos ir dyzelino kontrolinio nugaravimo tyrimo rezultatai

Produktas	Mėginys	Išgaravusio produkto kiekis	
		gramais nuo išlieto kiekio	% nuo išlieto kiekio
Žaliavinė nafta	po 30 min	0,317	4
	po 60 min	0,503	6
	po 90 min	0,641	7
Dyzelinas	po 30 min	0,013	0
	po 60 min	0,050	1
	po 90 min	0,099	1

Kontrolinis nugaravusios žaliavinės naftos/dyzelino kiekio tyrimas buvo atliekamas siekiant įvertinti, kaip nugaravęs kiekis kinta sorbentų ir jų mišinių panaudojimo metu. Nugaravusios žaliavinės naftos/dyzelino kiekio tyrimas, sorbentų ir jų mišinių panaudojimo minėtų produktų sorbcijos nuo vandens paviršiaus metu, buvo atliekamas siekiant nustatyti vandenyje likusį žaliavinės naftos/dyzelino kiekį.

Lyginant išlietos naftos nugaravusį kiekį naudojant įvairius sorbentus arba jų mišinius matyti, kad tiek pavienių sorbentų, tiek jų mišinių panaudojimo metu nugaravęs kiekis kinta nežymiai - 2-5% intervale, ir yra artimas nugaravusios žaliavinės naftos kiekiui kontrolinio tyrimo metu (7 lentelė).

Kontrolinio tyrimo metu gauti rezultatai rodo, kad žaliavinės naftos nugaruoja vidutiniškai 6 kartus daugiau nei dyzelino. Tyrimo eigoje žaliavinės naftos nugaravęs kiekis kinta 4-6% intervale, o dyzelino nugaruoja tik iki 1% nuo bendro išlieto kiekio. Tai siejama su šių produktų savybėmis, kurios plačiau buvo aptartos 8 priede ir 4 lentelėje.

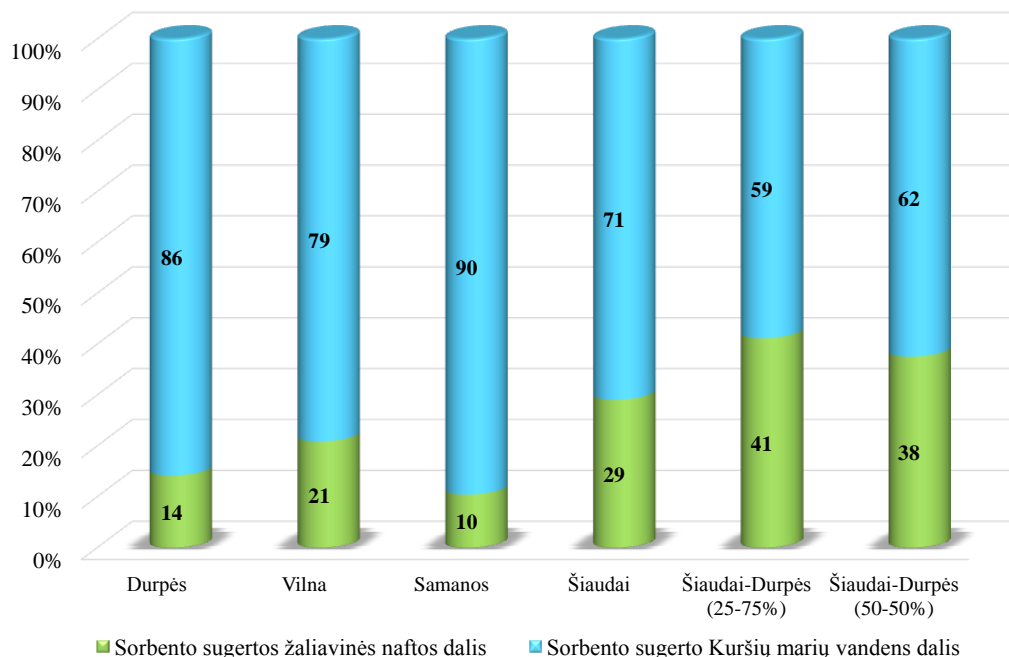
**8 lentelė.** Sorbentų ir jų mišinių sugerto Kuršių marių vandens kiekis žaliavinės naftos sorbcijos metu

Sorbentas/ Sorbentų mišinys	Sugerto Kuršių marių vandens kiekis, g		
	30 min	60 min	90 min
<i>Durpės</i>	11,188±2,125	9,918±0,153	14,340±2,192
<i>Vilna</i>	8,791±0,402	8,043±0,362	9,565±0,424
<i>Samanos</i>	13,360±1,037	16,249±1,585	17,081±0,372
<i>Šiaudai</i>	4,580±0,027	5,486±0,183	5,392±0,164
<i>Šiaudai-Durpės (25-75%)</i>	6,943± 0,649	7,888± 1,335	7,574± 1,203
<i>Šiaudai-Durpės (50-50%)</i>	6,420± 0,170	8,032± 0,410	9,397± 0,395

Žaliavinės naftos įgertis naudojant sorbentus ir jų mišinius buvo tiriama lygiagrečiai dviem metodais: svorio ir chromatografiniu. Kadangi svorio metodas nėra pakankamai tikslus nustatant įgertos žaliavinės naftos kiekį, nes iš bendros masės neaišku, kurią jos dalį sudaro žaliavinė nafta, o kurią Kuršių marių vanduo. Todėl svorio metodu gauta sugerto skysčio masė buvo panaudota kaip pagalbinis parametras nustatant kiek žaliavinės naftos sorbcijos nuo vandens paviršiaus metu sorbentas sorbavo naftos, o kiek vandens.

6 lentelėje pateikti sorbentų sugertos žaliavinės naftos kiekiai, nustatyti chromatografiniu metodu, o 8 lentelėje – sorbentų sugerto vandens kiekiai, gauti iš svorio metodu apskaičiuoto sugerto skysčio kiekio atėmus chromatografiniu metodu apskaičiuotą sugertos žaliavinės naftos kiekį. Tokiu būdu gauti rezultatai leidžia daryti tam tikras išvadas apie sorbentų ir jų mišinių selektyvumą žaliavinei naftai ir Kuršių marių vandeniui.

Durpių ir samanų sugerto Kuršių marių vandens kiekis tyrimo laikotarpiu buvo didžiausias ir kito nuo 11,188 g tyrimo pradžioje naudojant durpes iki 17,081 g tyrimo pabaigoje naudojant samanas (8 lentelė). Vilnos panaudojimo metu taip pat sugeriamas vienas didžiausių vandens kiekių, tačiau sugerto kiekio didėjimas yra kur kas stabilesnis t. y. kinta 8,791-9,565 g intervale. Naudojant mišinius sugerto Kuršių marių vandens kiekis buvo mažesnis ir kito ne taip dinamiškai: 6,943-7,574 g intervale naudojant mišinį ŠD 1/3 ir 6,420-9,397 g intervale naudojant mišinį ŠD 1/1, t. y. tyrimo laikotarpiu mišinių sugerto vandens kiekis kito tik 2-3 g intervale, ką galima laikyti teigiamu požymiu, nes staigiai kintant sugerto vandens kiekiui sorbente - jis pradeda greičiau skęsti. Tuo tarpu šiaudų sugerto vandens kiekis buvo mažiausias ir stabiliausias tyrimo eigoje, t. y. kito 4,580-5,392 g intervale. Toks stabilumas sąlygoja šiaudų plūdrumą, kas yra teigiama savybė naudojant šį sorbentą kaip sudedamąją dalį mišiniuose.



**28 pav.** Sorbentų ir jų mišinių įgertų žaliavinės naftos ir Kuršių marių vandens kiekių procentinės dalys

28 paveiksle pavaizduotas kiekvieno sorbento ir sorbentų mišinių įgertos žaliavinės naftos ir Kuršių marių vandens vidutinių kiekių procentinės dalys. Akivaizdu, kad vyrauja visų sorbentų ir sorbentų mišinių hidrofilišės savybės, nes jų visų selektyvumas naftai yra mažesnis nei 50%. Mažiausiu giminingumu naftai pasižymi samanos ir dūrpės, kurių vidutinis įgertos žaliavinės naftos kiekis sudaro atitinkamai 10 ir 14% nuo bendros įgerto skysčio masės. Tai galima paaiškinti tuo, kad samanos iš prigimties yra linkusios kaupti vandenį tam specialiai skirtuose dariniuose – negyvosiose ląstelėse, o dūrpės turi didesnę tankį, dėl ko ima skęsti ir tuo pačiu sorbuoti vandenį.

Kiek didesnę sugertos naftos procentinę dalį turi vilna ir šiaudai, atitinkamai 21 ir 29%. Taip yra todėl, kad vilna yra puri ir gerai išsilaiko vandens paviršiuje, o šiaudai yra vamzdelių formos, kas taip pat padidina jų plūdrumą. Didžiausią dalį nuo bendros sugerto skysčio masės žaliavinė nafta sudarė mišiniuose, tai nulėmė mišinius sudarantys sorbentai – šiaudai turi gerą plūdrumą, o dūrpės – vieną didžiausių žaliavinės naftos įgerties reikšmių, nustatytą maksimalios įgerties tyrimo metu. Pagal abiejų mišinių sugertos žaliavinės naftos dalis galima spręsti, kad mišinio plūdrumui palaikyti užtenka 25% šiaudų, nes mišinio ŠD 1/3 bendroje sugerto skysčio masėje nafta sudarė 44%, o tuo tarpu mišinio ŠD 1/1 – 6% mažiau.

### 3.6 Vandens paviršiuje išsiliejusio dyzelino įgerties sorbentuose ir nugaravusio kiekio tyrimo rezultatai

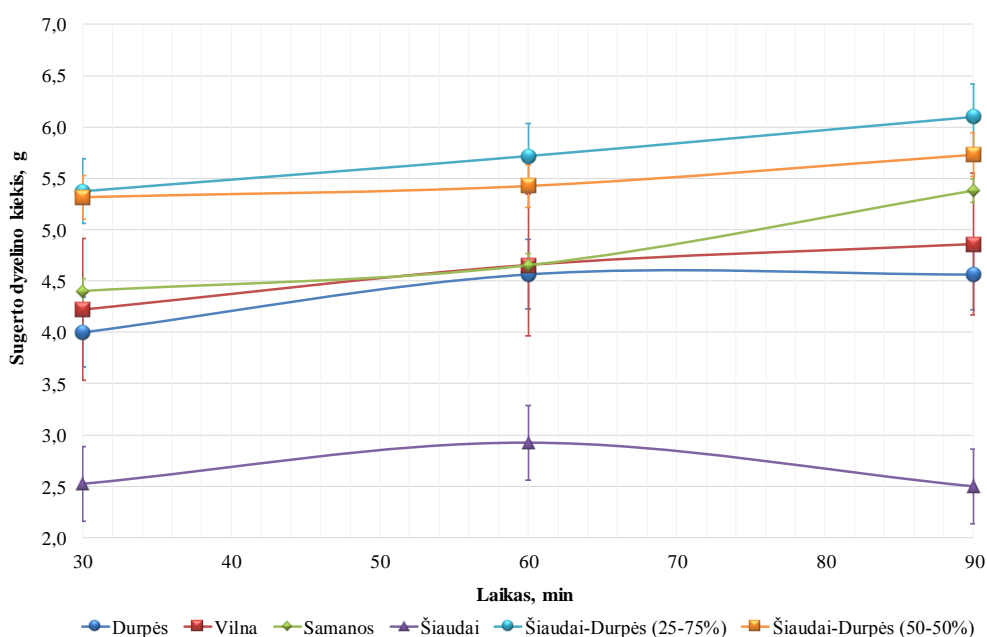
Šio tyrimo metu vandens paviršiuje buvo išlieta 10 ml (8,312 g) dyzelino (tankis  $831 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) ir tam tikrais laiko momentais (30, 60, 90 min) imami mėginiai dyzelino kiekio sorbente nustatymui. Išgaravusio dyzelino kiekis apskaičiuojamas svorio metodu, o vandenyje likęs dyzelino kiekis – pagal bendrą masių balansą.

**9 lentelė.** Vandens paviršiuje išsiliejusio dyzelino kiekis sorbentuose ir jų mišiniuose, vandenyje bei atmosferoje

Sorbentas/ sorbentų mišinys	Mėginys	Dyzelino kiekis sorbente		Išgaravusio dyzelino kiekis		Dyzelino kiekis vandenyje	
		gramais nuo išlieto kiekio	% nuo išlieto kiekio	gramais nuo išlieto kiekio	% nuo išlieto kiekio	gramais nuo išlieto kiekio	% nuo išlieto kiekio
<i>Durpės</i>	po 30 min	3,999±0,354	<b>48</b>	0,178	<b>2</b>	4,136	<b>50</b>
	po 60 min	4,564±0,389	<b>55</b>	0,482	<b>6</b>	3,266	<b>39</b>
	po 90 min	4,563±0,275	<b>55</b>	0,885	<b>11</b>	2,865	<b>34</b>
<i>Vilna</i>	po 30 min	4,221±0,741	<b>51</b>	0,149	<b>2</b>	3,942	<b>47</b>
	po 60 min	4,656±0,688	<b>56</b>	0,328	<b>4</b>	3,328	<b>40</b>
	po 90 min	4,860±0,644	<b>58</b>	0,506	<b>6</b>	2,946	<b>35</b>
<i>Samanos</i>	po 30 min	4,403±0,113	<b>53</b>	0,063	<b>1</b>	3,846	<b>46</b>
	po 60 min	4,654±0,107	<b>56</b>	0,342	<b>4</b>	3,316	<b>40</b>
	po 90 min	5,381±0,132	<b>65</b>	0,588	<b>7</b>	2,343	<b>28</b>
<i>Šiaudai</i>	po 30 min	2,524±0,688	<b>30</b>	0,104	<b>1</b>	5,684	<b>68</b>
	po 60 min	2,925±0,041	<b>35</b>	0,239	<b>3</b>	5,148	<b>62</b>
	po 90 min	2,499±0,369	<b>30</b>	0,294	<b>4</b>	5,519	<b>66</b>
<i>Šiaudai- Durpės (25-75%)</i>	po 30 min	5,375±0,156	<b>65</b>	0,275	<b>3</b>	2,662	<b>32</b>
	po 60 min	5,717±0,012	<b>69</b>	0,485	<b>6</b>	2,110	<b>25</b>
	po 90 min	6,099±0,781	<b>73</b>	0,714	<b>9</b>	1,499	<b>18</b>
<i>Šiaudai- Durpės (50-50%)</i>	po 30 min	5,317±0,032	<b>64</b>	0,156	<b>2</b>	2,839	<b>34</b>
	po 60 min	5,426±0,076	<b>65</b>	0,381	<b>5</b>	2,505	<b>30</b>
	po 90 min	5,730±0,527	<b>69</b>	0,580	<b>7</b>	2,002	<b>24</b>

Gauti rezultatai su procentinėmis jų išraiškomis pateikti 9 lentelėje.

Svarbiausias nustatinėjamas parametras – tai sorbentų ir jų mišinių sugerto dyzelino kiekis, kuris tiek tyrimo pradžioje (po 30 min), tiek tyrimo pabaigoje (po 90 min) mažiausias reikšmes turėjo naudojant šiaudus – kito nuo 2,524 iki 2,499 g. Tuo tarpu didžiausias sugerto dyzelino kiekio reikšmes tyrimo eigoje turėjo mišinys ŠD 1/3 – nuo 5,375 iki 6,099 g. Nugaravusio dyzelino kiekis jo sorbcijos nuo vandens paviršiaus metu svyravo nuo 1% naudojant šiaudus ir samanas iki 11% naudojant durpes.

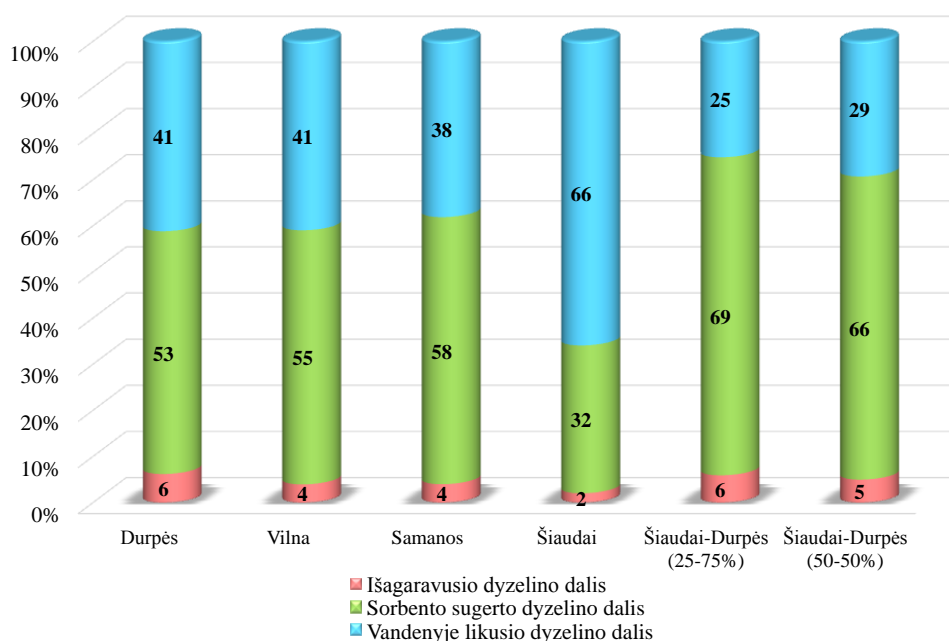


**29 pav.** Sorbentų ir jų mišinių sugerto dyzelino kiekio kitimas laike

29 paveiksle pateiktas sorbentų ir jų mišinių sugerto dyzelino kiekio kitimas laike. Aiškiai matosi, kad *šiaudai* pasižymi mažiausiu sugerto dyzelino kiekiu, kuris pradiniu laiko momentu (po 30

min) siekė 2,524 g, po 60 tyrimo minutės šis kiekis padidėjo 16%, o tyrimo pabaigoje – sumažėjo 15% lyginant su pastarąja reikšme. Tai reiškia, kad naudojant šiaudus dyzelino išsiliejimo atveju, šis šviesusis mažesnio klampio naftos produktas sparčiai difunduoja tiek ant šiaudų paviršiaus, tiek į vidinę jų struktūrą. Kadangi šiaudų struktūra yra tanki, dėl ko šiaudų poringumas mažas, dyzelinas greitai pripildo prieinamas poras šiauduose ir pasiekama dyzelino sorbcijos pusiausvyra, dėl kurios prasideda atvirkštinis sorbcijai procesas – desorbcija. Todėl šis sorbentas vandenyje turėtų būti laikomi ne ilgiau kaip 60 minučių. Durpės, vilna ir samanos pasižymi labai panašiu sugerto dyzelino kiekiu, kuris po 30 minutės buvo atitinkamai 37, 40 ir 43% didesnis, lyginant su šiaudų sugerto dyzelino kiekiu tuo pačiu laiko momentu. Įpusėjus tyrimo laikui (po 60 min) minėtų trijų sorbentų sugerto dyzelino kiekiai beveik susilygino ir svyravo 4,564-4,656 g intervale, o tyrimo pabaigoje (po 90 min) durpių sugerto dyzelino kiekis galima sakyti išliko toks pats, vilnos – padidėjo 4%, o samanų – padidėjo net 16%.

Naudojant ŠD 1/3 ir ŠD 1/1 mišinius dyzelino surinkimui nuo vandens paviršiaus, matyti, kad jų sugerto dyzelino kiekiai yra didesni nei pavienių sorbentų. Pradiniu laiko momentu mišinių sugerto dyzelino kiekis kito paklaidų ribose nuo 5,317 iki 5,375 g ir buvo apie 22% didesnis, lyginant su samanų sugerto dyzelino kiekiu, kuris buvo didžiausias iš pavienių sorbentų sugerto dyzelino kiekių tuo pačiu laiko momentu. Toks sugerto dyzelino kiekio padidėjimas naudojant mišinius galimas dėl juos sudarančių sorbentų sąveikos: šiaudai yra plūdresni nei durpės, todėl jie pastarosioms padeda ilgesnį laiką išlikti vandens paviršiuje, dėl ko dyzelinas turi daugiau laiko difunduoti į durpių poras be (lygiagrečiai vykstančio) vandens skverbimosi. Tyrimo eigoje mišinio ŠD 1/1 sugerto dyzelino kiekis didėjo nedaug: po 60 tyrimo minutės buvo 2%, o po 90 min – 8% didesnis lyginant su pradiniu laiko momentu. Mišinio ŠD 1/3 sugerto dyzelino kiekis didėjo kiek sparčiau: po 60 min buvo 6%, o po 90 min – 13% didesnis nei tyrimo pradžioje (po 30 min).



30 pav. Dyzelino pasiskirstymas sorbentuose ir jų mišiniuose, vandenyje bei atmosferoje

Iš 30 paveiksle pavaizduotų vidutinių sugerto dyzelino procentinių reikšmių galima matyti, kad šiaudai sugeria mažiausiai dyzelino (32%), durpės, vilna ir samanos kiek daugiau ir labai panašius kiekius, kurių procentinė dalis svyruoja 53-58% intervale. Mišiniai pasižymi didžiausiu sugerto dyzelino kiekiu, kuris kinta nuo 66 iki 69% naudojant skirtingos kiekybinės sudėties mišinius.

Lyginant nugaravusio dyzelino kiekį matyti, kad jis gana panašus naudojant tiek pavienius sorbentus, tiek jų mišinius ir kinta 2-6% intervale nuo bendro išlieto kiekio. Tuo tarpu lyginant šias reikšmes su kontrolinio dyzelino nugaravimo tyrimo reikšmėmis, pateiktomis 7 lentelėje, akivaizdu, kad sorbentų ir jų mišinių panaudojimo metu nugaravimas ženkliai padidėja.

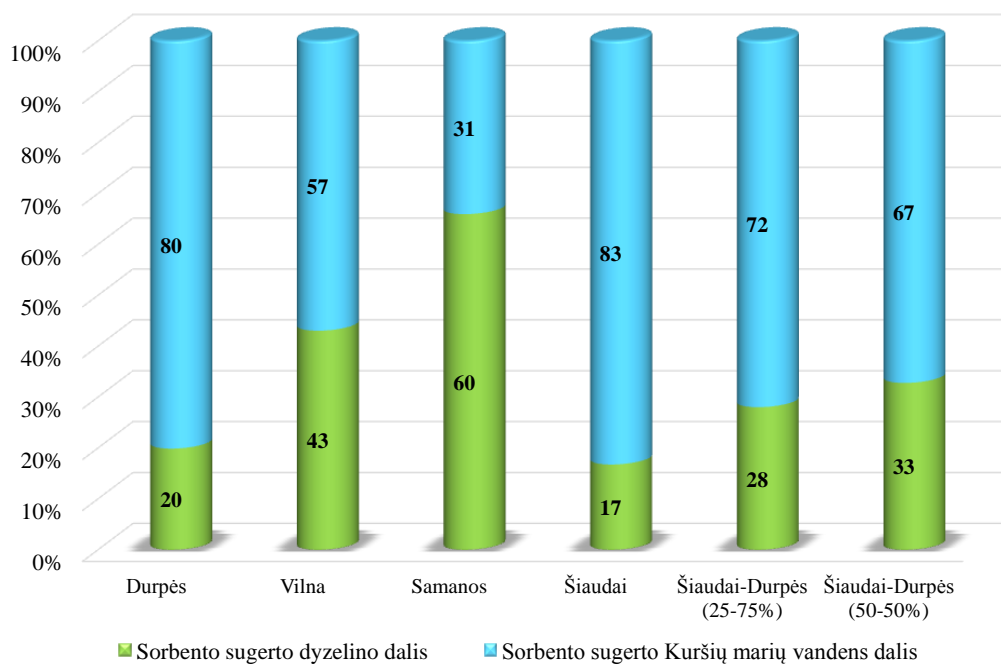
Apibendrinant, galima teigti, kad sorbentai ir jų mišiniai dyzelino sugeria kur kas daugiau nei žaliavinės naftos. Naudojant mišinį ŠD 1/3 sugerama didžiausia išlieto dyzelino dalis ir nors nugaravusio dyzelino dalis šio mišinio panaudojimo metu yra viena didžiausių, tačiau sugertas kiekis yra prioritetas parametras sorbentus ir jų mišinius naudojant realių išsiliejimų atveju.

Išanalizavus sorbentų ir jų mišinių sugertos žaliavinės naftos/dyzelino kiekius (6 ir 9 lentelės), pastebėta, kad durpės sugeria vienus mažiausių žaliavinės naftos kiekių ir vidutinius dyzelino kiekius lyginant su kitais sorbentais ir jų mišiniais. Tuo tarpu ankstesniuose žaliavinės naftos/dyzelino sorbcijos nuo vandens paviršiaus tyrimuose šis sorbentas demonstravo geriausias minėtų produktų sorbcijos savybes (pašalinus durpes iš tyrimo indo, vandens paviršiuje nebuvo žaliavinės naftos/dyzelino pėdsakų). Dėl šios priežasties buvo atliktas papildomas durpių maksimalios sorbcinės gebos tyrimas, naudojant žaliavinę naftą/dyzeliną, svorio ir chromatografiniu metodais. Gauti rezultatai parodė, kad durpės iš savo struktūros ekstrakcijos metu neatpalaiduoja 42% žaliavinės naftos (maksimali sorbcinė geba nustatyta svorio metodu siekė  $5,155 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ , o chromatografiniu metodu –  $3,003 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) ir 34% dyzelino (maksimali sorbcinė geba nustatyta svorio metodu siekė  $4,880 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ , o chromatografiniu metodu –  $3,215 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ ). Tai reiškia, kad durpės realiai sugeria kur kas didesnius žaliavinės naftos/dyzelino kiekius, o tai ir lėmė šio sorbento naudojimą sorbentų mišiniuose.

**10 lentelė.** Sorbentų sugerto Kuršių marių vandens kiekis dyzelino sorbcijos metu

Sorbentas/sorbentų mišinys	Įgerto Kuršių marių vandens kiekis, g		
	30 min	60 min	90 min
<i>Durpės</i>	17,431±0,284	17,866±0,033	17,550±1,106
<i>Vilna</i>	5,983±1,213	5,911±0,720	6,275±1,371
<i>Samosos</i>	2,997±0,147	2,444±0,306	2,010±0,187
<i>Šiaudai</i>	12,420±1,178	12,243±0,171	14,800±0,765
<i>Šiaudai-Durpės (25-75%)</i>	15,000±0,343	14,859±0,102	14,284±1,949
<i>Šiaudai-Durpės (50-50%)</i>	10,150±0,448	12,364±0,023	11,234±0,257

9 lentelėje pateikti sorbentų sugerto dyzelino kiekiai, nustatyti chromatografiniu metodu, o 10 lentelėje – sorbentų sugerto vandens kiekiai. Pastarieji rezultatai, gauti iš svorio metodu apskaičiuoto sugerto skysčio kiekio atėmus chromatografiniu metodu nustatytą sugerto dyzelino kiekio reikšmę, leidžia daryti išvadas apie sorbentų ir jų mišinių selektyvumą dyzelinui ir Kuršių marių vandeniui.



**31 pav.** Sorbentų ir jų mišinių įgertos žaliavinės naftos ir Kuršių marių vandens procentinės dalys

Dyzelino sorbcijos metu didžiausias sugerto Kuršių marių vandens kiekio reikšmes turi durpės, kurios tyrimo metu kito 17,431-17,866 g intervale. Siaura reikšmių kitimo intervalo apimtis šio ir kitų sorbentų bei jų mišinių panaudojimo metu rodo sugerto vandens kiekio stabilumą tyrimo eigoje. Šiaudų sugerto Kuršių marių vandens vidutinis kiekis yra 25% mažesnis nei durpių, o vilnos ir samanų – atitinkamai 3 ir 7 kartus mažesnis nei durpių. Tuo tarpu naudojant mišinius sugerto vandens vidutinis kiekis svyravo nuo 11,249 g iki 14,714 g. Tai reiškia, kad komponuojant sorbentus į mišinius galima sumažinti jų sugeriamo vandens kiekį dyzelino sorbcijos nuo vandens paviršiaus metu. Šiuo atveju mišinių sudedamoji dalis durpės vidutiniškai sugeria 17,616 g vandens tyrimo metu, o šis kiekis yra 16% didesnis nei naudojant mišinį ŠD 1/3 ir 36% didesnis nei naudojant mišinį ŠD 1/1.

31 paveiksle pavaizduotas kiekvieno sorbento ir sorbentų mišinių įgerto dyzelino ir Kuršių marių vandens vidutinių kiekių procentinės dalys.

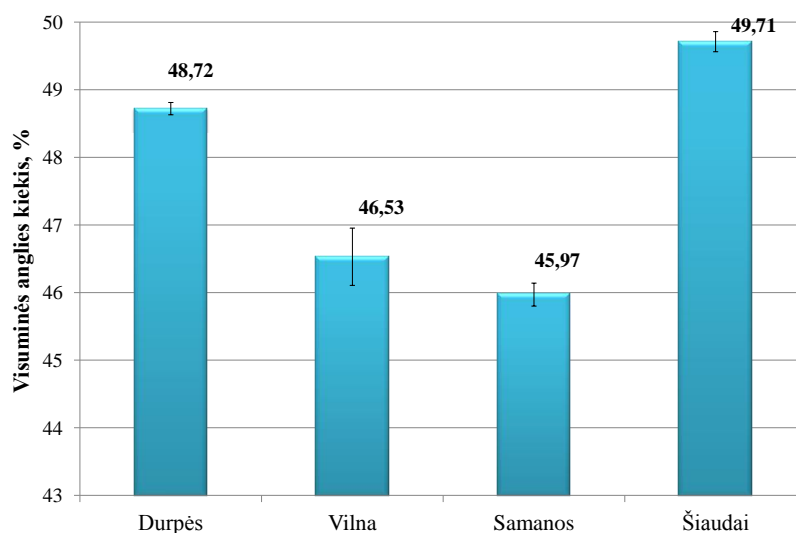
Dyzelino ir vandens pasiskirstymas sorbentuose ir jų mišiniuose labai skiriasi lyginant su pasiskirstymu žaliavinės naftos sorbcijos tyrimo metu. Šiaudų ir durpių bendroje sugerto skysčio masėje dyzelinas sudaro atitinkamai 17 ir 20%. Tai rodo, kad šie sorbentai yra kur kas selektyvesni vandeniui, o ne dyzelinui. Kiek didesnę dalį dyzelinas sudaro mišinių sugertame skysčio kiekyje – 28 ir 33%. Nedidelės procentinės dalys mišiniuose nestebina, turint omenyje, kad jie sudaryti iš sorbentų, turinčių mažiausias dyzelino kiekio dalis bendroje sugerto skysčio masėje. Tuo tarpu vilnos sugerto dyzelino dalis jau sudaro daugiau – net 43%. Tai galima paaiškinti jos purumo sąlygotu plūdrumu, dėl kurio ji ilgesnį laiką išlieka vandens paviršiuje. Nors tyrimo eigoje šio sorbento sugerto vandens kiekis didėjo, tačiau ne šuoliškai (10 lentelė). Didžiausia sugerto dyzelino dalis užfiksuota samanosose – net 60%, priešingai nei žaliavinės naftos sorbcijos metu, kuomet šiame sorbente žaliavinė nafta sudarė mažiausią dalį – tik 12%. Tai reiškia, kad samanos selektyvios dyzelinui, nes, nepaisant šio sorbento

prigimties kaupti vandenį savo ląstelėse, tyrimo eigoje sugerto vandens kiekis mažėjo, o ne didėjo kaip daugumos sorbentų (10 lentelė).

Apibendrinant atliktų tyrimų rezultatus galima teigti, kad sorbentų komponavimas į mišinius sustiprina jų hidrofobines ir oleofilines savybes, dėl ko pasiekiamas efektyvesnis naftos ir jo produktų šalinimas nuo vandens paviršiaus sorbentų mišinių panaudojimo metu.

### 3.7 Visuminės anglies kiekio sorbentuose tyrimo rezultatai

Visuminės anglies kiekio tyrimas buvo atliekamas, siekiant nustatyti sorbentų biologinio skaidumo galimybes.



32 pav. Visuminės anglies kiekis sorbentuose

Tyrimo metu gauti visuminės anglies kiekio rezultatai pateikti 32 paveiksle, iš kurių matyti, kad visuose sorbentuose visuminės anglies kiekis daug nesiskiria, t. y. kinta 46-50% intervale, todėl šis kriterijus nėra lemiantis sorbento parinkimo procese.

Medžiagos, paprastai utilizuojamos biodegradacijos būdu (kompostuojant), apima laikraščius, žolę, lapus, šakas ir pan. Visuminės anglies kiekis šiose medžiagose atitinkamai sudaro 49, 45, 46 ir 49% (Landfilling 2012). Tai reiškia, kad šiame darbe analizuojami sorbentai ir jų mišiniai yra tinkami utilizavimui biodegradacijos metodu.

Detalūs visų atliktų tyrimų rezultatai pateikti 13-20 prieduose.

### 3.8 Rezultatų apibendrinimas

Daugelio gamtinių sorbentų, tokių kaip medvilnės, vilnos, žievės, pianažolės, kapokos, ryžių šiaudų ir kt. panaudojimas naftos ir jos produktų surinkimui yra ištirtas (Suni *et al.* 2004). Tyrimai parodė, kad nevalyti ir nebalinti natūralūs pluoštai, tokie kaip pianažolė, kapoka ir medvilnė turi didelį potencialą kaip sorbentai naftos išsiliejimų valymui, lyginant su komerciškai prieinamomis sintetinėmis medžiagomis (Khan *et al.* 2004). Natūralaus pluošto panaudojimas sąlygoja 1,5-3,0 kartus didesnę naftos sorbciją, priklausomai nuo tyrimų pobūdžio, lyginant su komerciniu polipropileno

pluoštu arba kilimėliais, kurie yra dažniausiai naudojami naftos sorbcijos procese (Karan *et al.* 2011). Taigi, dauguma biosorbentų turi didesnę sorbcinę gebą nei sintetiniai sorbentai, tačiau dažniausiai jie taip pat gerai sorbuoja ir vandenį, o tai yra didžiulis trūkumas naudojant sorbentus naftos ir jos produktų surinkimui nuo vandens paviršiaus. Gamtinių sorbentų hidrofobiškumą galima sustiprinti įvairiomis priemonėmis (pvz., terminis apdorojimas), tačiau tuomet labai išauga sorbentų kaina (Suni *et al.* 2004; Moriwaki *et al.* 2009).

Tarp išvardintų medžiagų, naftos išsiliejimų sulaikymui ir likvidavimui dažniau nei kitos medžiagos naudojami šiaudai. Šiaudų paviršiaus savybės vaidina lemiamą vaidmenį. Plonas vaško sluoksnis dengiantis javų stiebus ir lapus yra sudarytas iš esterių, ilgos grandinės riebalų rūgščių ir monohidroksilių alkoholių, dėl ko šiaudai turėtų palankiai adsorbuoti hidrofobinius skysčius. Vietinė vaško danga suteikia šiaudo paviršiui hidrofobiškumą, taip kaip ir kapiliarinės jėgos lemia naftos pašalinimo/sorbcijos našumą (Wisniewska *et al.* 2003). Adsorbcinė geba priklauso pirmiausiai nuo cheminės šiaudų audinio, kuris tiesiogiai kontaktuoja su nafta, struktūros. Nafta daugiausiai yra sulaikoma dėl šiaudų audinio kapiliariškumo ir vidinės stiebų dalies. Daugelio tyrimų metu įrodyta, kad šiaudų adsorbcijos geba svyruoja dėl šiaudų paviršiaus savybių, formos skirtumų ir skirtingų tankių (Witka-Jezewska *et al.* 2003; Sidiras *et al.* 2014).

Taip pat, atlikti tyrimai rodo, kad kaip adsorbentai išsiliejusios naftos valymui gali būti naudojama dar daugiau neapdorotų ir apdorotų lignoceliuliozinių medžiagų. Kai kurios iš neapdorotų medžiagų – tai cukranendrių išspaudos (Said *et al.* 2009), miežių šiaudai (Husseien *et al.* 2009; Witka-Jezewska *et al.* 2003), medvilnės žolės pluoštas (Suni *et al.* 2004), medvilnės žolės kilimėliai (Suni *et al.* 2004), česnakų/svogūnų lukštai (Sayed and Zayed 2006), žemės riešutų lukštai (Nwokoma and Anene 2010), durpės (Suni *et al.* 2004; Viraraghavan and Mathavan 1988), ryžių luobelės (Khan *et al.* 2004) ir graikinių riešutų kevalai (Srinivasan and Viraraghavan 2008; Srinivasan and Viraraghavan 2010). Kai kurios apdorotos medžiagos – tai acetilinti kviečių šiaudai (Sun *et al.* 2004a), acetilinti ryžių šiaudai (Sun *et al.* 2002), acetilintos cukranendrių išspaudos (Sun *et al.* 2004b), karbonizuotas eglės pluoštas (Inagaki *et al.* 2002), karbonizuotos palmės šerdžių atliekos (Husseien *et al.* 2008), karbonizuotos ryžių luobelės (Angelova *et al.* 2011; Kumagai *et al.* 2007; Uzunov *et al.* 2012), riebalų rūgštimis įskiepytos pjuvenos (Banerjee *et al.* 2006), atkaitinti miežių šiaudai (Husseien *et al.* 2008), NaOH apdoroti miežių šiaudai (Ibrahim *et al.* 2009; Ibrahim *et al.* 2010), riebalų rūgštimis modifikuotas bananų kamieno pluoštas (Sathasivam and Haris 2010), lauro rūgštimi modifikuoti aliejinių palmių lapai (Sidik *et al.* 2012) ir termiškai apdorotos ryžių luobelės (Kenes *et al.* 2012; Sidiras *et al.* 2014).

**11 lentelė.** Natūralių organinių pluoštinių naftos sorbentų sorbcinės gebos tyrimai

Sorbentas	Sorbento apdorojimas	Vandens įgertis, g·g <sup>-1</sup>	Sorbato sorbcinė geba, g·g <sup>-1</sup>	Tyrėjai
Miežių šiaudai	Džiovinimas	3	Gazolinas: 7-8,5	Husseien <i>et al.</i> 2008
	Karbonizavimas (t=400 °C, 0,5-3 h)	1,9-3,5	Gazolinas: 8,5-9	
	Cheminis apdorojimas NaOH ir <i>hexadecylpyridinium</i> chlorido monohidratu (CPC)	-	Mineralinė alyva: 0,584	Ibrahim <i>et al.</i> 2009
Medvilnės žolė	Žaliavinis pluoštas	-	Benzinas: 14-20 Dyzelinas: 9-20,5 Variklinė alyva: 12-22 Mineralinė alyva: 15-18	Suni <i>et al.</i> 2004
	Sumaišyta su 20% poliesterio	-	Benzinas: 17 Dyzelinas: 20 Variklinė alyva: 21,5 Mineralinė alyva: 16,5	
	Sumaišyta su 20% poliesterio ir pakaitinta	-	Benzinas: 16,5 Dyzelinas: 19 Variklinė alyva: 15,5 Mineralinė alyva: 18	
Kapoka	Žaliavinis pluoštas	-	Dyzelinas: 36,7 Variklinė alyva: 47,4 Panaudota variklinė alyva: 50,8	Abdullah <i>et al.</i> 2010
	Džiovinta saulėje	0,3	Dyzelinas: 19,35 Žaliavinė nafta: 25,71 Variklinė alyva: 60,51 Panaudota variklinė alyva: 49,94	Ali <i>et al.</i> 2012
	Džiovinimas krosnyje prie 60 °C temperatūros, 24 h	-	Variklinė alyva: 0,827	Khan <i>et al.</i> 2004
	Šiluminis surišimas prie 200 °C temperatūros, 36 s, 10-50 bar slėgis	-	HD alyva: 12-12,6 Dyzelinas: 10,6-11,8	Rengasamy <i>et al.</i> 2011
	Sumaišymas su 30% polipropileno, šiluminis surišimas prie 200 °C temperatūros, 36 s, 10-50 bar slėgis	-	HD alyva: 10,2-26 Dyzelinas: 9,6-10,4	
	Žaliavinis pluoštas	0-1,9	Dyzelinas: 2,5-9	Lim and Huang 2006
Ryžių lukštai	Džiovinti saulėje	3,44	Dyzelinas: 2,60 Žaliavinė nafta: 2,56 Variklinė alyva: 9,26 Panaudota variklinė alyva: 7,59	Ali <i>et al.</i> 2012
	Džiovinimas krosnyje prie 60 °C temperatūros, 24 h	-	Variklinė alyva: 0,298	Khan <i>et al.</i> 2004
	Pirolizė (t=480 °C, 3 h, vakuume)	-	Benzinas: 3,7 Dyzelinas: 5,5 Lengvoji žaliavinė nafta: 6,0 Variklinė alyva: 7,5 Sunkioji žaliavinė nafta: 9,2	Angelova <i>et al.</i> 2011
Kokoso lukštas	Džiovinimas krosnyje prie 60 °C temperatūros, 24 h	-	Variklinė alyva: 0,058	Khan <i>et al.</i> 2004
Salvinia cucullata Roxb.		-	Variklinė alyva: 0,944	
Šilkaverpių kokonų liekanos	Džiovinimas krosnyje mažinant nuo 100 iki 60 °C temperatūros,	-	Variklinė alyva: 42-52	Moriwaki <i>et al.</i> 2009

11 lentelės tęsinys.

Sorbentas	Sorbento apdorojimas	Vandens įgertis, g·g <sup>-1</sup>	Sorbato sorbcinė geba, g·g <sup>-1</sup>	Tyrėjai
	frezavimas			
Cukranendrių išspaudos	Džiovinimas saulėje	8,45	Dyzelinas: 10,51 Žaliavinė nafta: 13,27 Variklinė alyva: 19,95 Panaudota variklinė alyva: 18,01	Ali <i>et al.</i> 2012
	Džiovinimas krosnyje prie 60 °C temperatūros, 24 h	-	Variklinė alyva: 0,019	Khan <i>et al.</i> 2004
	Džiovinimas krosnyje	3,8	Variklinė alyva: 3,2-5,3	Said <i>et al.</i> 2009
	Esterifikacija su stearino rūgštimi	0	Variklinė alyva: 1,3-3,2	Sun 2004
	Esterifikacija su N-bromsukcinimidu	-	Mašininė alyva: 20,2	Sun 2004
Mišrios pjuvenos	Džiovinimas	21-27%	Žaliavinė nafta: 5-6	Annunciado <i>et al.</i> 2005
Medienos skiedros	Džiovinimas krosnyje prie 60 °C temperatūros, 24 h	-	Variklinė alyva: 0,343	Khan <i>et al.</i> 2004
Graikinių riešutų lukštai	Džiovinimas	-	Mineralinė alyva: 0,6 Pjovimo alyva: 0,8	Srinivasan and Viraraghavan 2008
Sizalio lapai ( <i>Agave sisalana</i> )	Džiovinimas	27-31%	Mineralinė alyva: 6-7	Annunciado <i>et al.</i> 2005
Kokoso riešutai ( <i>Cocos nucifera</i> )	Džiovinimas	42-45%	Mineralinė alyva: 3,5-6	
Akytasis moliūgas ( <i>Luffa cylindrica</i> )	Džiovinimas	50-51%	Mineralinė alyva: 3,5-4	
Šilko siūlų puoštas ( <i>Chorisia speciosa</i> )	Džiovinimas	2,5-5%	Mineralinė alyva: 68-85	
Nendrinės dryžės ( <i>Phalaris arundinacea</i> )	Frezavimas ir atranka su linų ir kanapių pluoštu	3-11	Variklinė alyva: 1	Pasila 2004
Perdirbtos vilnos pagrindo neaustinės medžiagos	Džiovinimas	-	Dyzelinas: 9,6-10,6 Žaliavinė nafta: 11,1-12,5 Bazinė alyva: 13-14,5 Variklinė alyva: 15,8 Mašininė alyva: 5,56	Radetic <i>et al.</i> 2008
Vilnos pluoštas	Džiovinimas	-	Mašininė alyva (natūrali): a) 0,225 b) 5,56	Rajakovic <i>et al.</i> 2007
			Mašininė alyva (sintetinė): 33-43	Rajakovic-Ognjanovic <i>et al.</i> 2008

Daugelis tyrimų buvo atlikta su natūraliais pluoštiniais sorbentais, siekiant įvertinti naftos ir jos produktų šalinimo efektyvumą jų panaudojimo metu. Šiuose tyrimuose naudoti sorbentai, jų apdorojimo būdai bei nustatyta žaliavinės naftos, dyzelino ir daugelio kitų produktų sorbcinė geba pateikta 11 lentelėje. Lyginant skirtingų autorių gautus rezultatus matyti, kad įvairių produktų sorbcinė geba naudojant įvairius sorbentus svyruoja plačiuose intervaluose. Net naudojant tą patį sorbentą, apdorotą skirtingais būdais, gaunama skirtinga sorbcinė geba. Todėl galima teigti, kad sorbcinė geba priklauso ne tik nuo naudojamo sorbento ir sorbuojamo produkto, bet ir nuo sorbento apdorojimo būdo.

Lyginant šiame darbe nustatytas sorbentų ir jų mišinių sorbcines gebas naudojant žaliavinę naftą/dyzeliną (12 lentelė) su kitų autorių rezultatais, patektais 11 lentelėje galima pastebėti, kad

naudojant miežių šiaudus Husseien *et al.* (2008) nustatė sorbcinę gebą kintančią 7-9 g·g<sup>-1</sup> intervale sorbuojant gazoliną ir 0,584 g·g<sup>-1</sup> siekiančią sorbcinę gebą sorbuojant mineralinę alyva. Tuo tarpu šiame darbe buvo naudojami mišrūs šiaudai sorbuojant žaliavinę naftą/dyzeliną, o nustatyta vidutinė sorbcinė geba atitinkamai lygi 1,409 ir 1,766 g·g<sup>-1</sup>. Toks ryškus skirtumas gazolino panaudojimo metu galimas dėl skirtingo sorbuojamo produkto, ne visiškai tokios pat sudėties sorbento bei dėl skirtingų sorbento apdorojimo būdų. Tuo tarpu sorbuojant mineralinę alyvą gauta sorbcinė geba yra apie 3 kartus mažesnė nei šiame tyrime nustatyta šiaudų sorbcinė geba sorbuojant žaliavinę naftą. Toks skirtumas taip pat galimas dėl prieš tai išvardintų priežasčių.

**12 lentelė.** Vandens paviršiuje išlietos žaliavinės naftos ir dyzelino sorbcinė geba, naudojant sorbentus ir jų mišinius

Sorbentas/ sorbentų mišinys	Sorbcinė geba, g·g <sup>-1</sup>		
	30 min	60 min	90 min
<i>Žaliavinė nafta</i>			
<i>Durpės</i>	1,391±0,032	1,253±0,045	1,583±0,006
<i>Vilna</i>	1,221±0,026	1,383±0,362	2,043±0,163
<i>Samanos</i>	1,191±0,108	1,282±0,115	1,157±0,131
<i>Šiaudai</i>	1,391±0,040	1,253±0,038	1,583±0,023
<i>Šiaudai-Durpės (25-75%)</i>	1,792±0,092	1,906±0,053	2,033±0,080
<i>Šiaudai-Durpės (50-50%)</i>	1,772±0,007	1,809±0,157	1,910±0,022
<i>Dyzelinas</i>			
<i>Durpės</i>	1,333±0,118	1,521±0,130	1,521±0,092
<i>Vilna</i>	2,814±0,494	3,104±0,459	3,240±0,429
<i>Samanos</i>	2,935±0,076	3,102±0,071	3,587±0,088
<i>Šiaudai</i>	1,683±0,458	1,950±0,027	1,666±0,246
<i>Šiaudai-Durpės (25-75%)</i>	1,792±0,052	1,906±0,004	2,033±0,260
<i>Šiaudai-Durpės (50-50%)</i>	1,772±0,011	1,809±0,025	1,910±0,176

Rajakovic *et al.* (2007) ir Rajakovic-Ognjanovic *et al.* (2008) atliktuose tyrimuose naudojant vilnos pluoštą gaunama sorbcinė geba kinta 0,225-5,56 g·g<sup>-1</sup> intervale sorbuojant natūralią mašininę alyvą bei 33-43 g·g<sup>-1</sup> intervale sorbuojant sintetinę mašininę alyvą. Tuo tarpu šiame darbe atliktais tyrimais nustatyta, kad vilnos sorbcinė geba sorbuojant žaliavinę naftą kinta 1,221-2,043 g·g<sup>-1</sup> intervale, o dyzelino sorbcijos metu – nuo 2,814 g·g<sup>-1</sup> iki 3,240 g·g<sup>-1</sup>. Tokie skirtumai galimi dėl tų pačių priežasčių kaip ir šiaudų panaudojimo metu. Nors tiek šiame darbe, tiek minėtų autorių atliktiems tyrimams naudota vilna buvo džiovinama, tačiau šių autorių tyrimų aprašuose džiovinimas nebuvo detalizuotas, todėl tai ir skirtingi sorbcijai naudoti produktai gali būti labai svarbūs veiksniai lemiantys sorbcinės gebos reikšmes.

Apibendrinant galima teigti, kad dauguma autorių dideles sorbentų sorbcines gebas sorbuojant įvairius produktus gauna džiovinant sorbentus įvairiais būdais, apdorojant juos tirpikliais arba maišant su sintetiniais sorbentais, tačiau nė vienas iš 11 lentelėje pateiktų autorių, siekdamį pagerinti sorbentų sorbcines savybes, nekomponavo gamtinių sorbentų mišinių. Šiame darbe naudoti gamtinių sorbentų mišiniai turi didžiausią žaliavinės naftos ir vienas didžiausių dyzelino sorbcinių gebų lyginant su tyrime naudotų pavienių sorbentų sorbcinėmis gebomis gautomis šių produktų sorbcijos metu.

#### 4. REKOMENDACIJOS

Atlikus sorbentų ir jų mišinių maksimalios sorbcinės gebos, vandens įgerties, žaliavinės naftos/dyzelino kiekio sorbentuose, jų mišiniuose, vandenyje bei nugaravusio kiekio rezultatų analizę galima pastebėti, kad *vilna* pasižymi maksimalia žaliavinės naftos, o *durpės* – dyzelino įgertimi. Tačiau šių produktų sorbcijos nuo vandens paviršiaus metu mišinys šiaudai-durpės (25-75%) sugeria didžiausius tiek naftos, tiek dyzelino kiekius. Tuo tarpu *samanos* pademonstravo didžiausią selektyvumą dyzelinui (60%), tačiau jų sugertas dyzelino kiekis buvo 37% mažesnis nei mišinio šiaudai-durpės (25-75%).

Remiantis šiais pastebėjimais, žaliavinės naftos/dyzelino išsiliejimų Kuršių mariose atveju, jų šalinimui nuo vandens paviršiaus rekomenduojama naudoti sorbentų mišinį šiaudai-durpės (25-75%).

Taip pat rekomenduojama šį mišinį žaliavine nafta/dyzelinu užteršto vandens paviršiuje laikyti ne ilgiau 60 min, nes nuo šio laiko prasideda žaliavinės naftos desorbcija bei suintensyvėja vandens įgertis, dėl ko sorbentų mišinys gali nuskęsti.

Atsižvelgiant į sugertos žaliavinės naftos/dyzelino kiekį, naudojant sorbentų mišinį šiaudai-durpės (25-75%), rekomenduojama, kad žaliavinės naftos/dyzelino išsiliejimo atveju, sorbentų mišinio ir išsiliejusios naftos/dyzelino masių santykis būtų 1:2.

## 5. IŠVADOS

1. Atlikus sorbentų ir jų mišinių Kuršių marių ir distiliuoto vandens įgerties lyginamąją analizę nustatyta, kad Kuršių marių vandens fizikinės cheminės savybės lemia mažesnę sorbentų ir jų mišinių vandens sorbcinę gebą. Kuršių marių vandens įgertis sorbentų mišinių panaudojimo metu buvo viena iš mažiausių, lyginant su pavienių sorbentų vandens sorbcine geba, dėl padidinto plūdrumo komponuojant sorbentus į mišinius.
2. Įvertinus maksimalios žaliavinės naftos/dyzelino sorbcinės gebos tyrimų rezultatus nustatyta, kad stipriausias oleofilines savybes sorbuojant naftą turi vilna (maksimali sorbcinė geba lygi  $9,411 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ ), o sorbuojant dyzeliną – durpės ( $6,334 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ ). Tuo tarpu mišinių šiaudai-durpės (25-75%) ir šiaudai-durpės (50-50%) maksimali sorbcinė geba sorbuojant žaliavinę naftą yra atitinkamai 43 ir 56 % mažesnė lyginant su vilna, o dyzelino sorbcijos metu – atitinkamai 28 ir 49 % mažesnė nei durpių.
3. Ištyrus sorbentų ir jų mišinių sugertos žaliavinės naftos/dyzelino kiekį jų sorbcijos nuo vandens paviršiaus metu, nustatyta, kad sorbentų mišinys šiaudai-durpės (25-75%) sugeria didžiausius tiek naftos (60% nuo išlieto kiekio), tiek dyzelino (69%) kiekius, lyginant su pavieniais sorbentais ir sorbentų mišiniu šiaudai-durpės (50-50%). Nugaravusios žaliavinės naftos/dyzelino kiekis jų sorbcijos nuo vandens paviršiaus metu svyravo atitinkamai 2-5% ir 2-6% intervaluose.
4. Įvertinus atliktų tyrimų rezultatus žaliavinės naftos/dyzelino surinkimui nuo Kuršių marių vandens paviršiaus rekomenduojama naudoti mišinį šiaudai-durpės (25-75%).

## LITERATŪROS SĄRAŠAS

- Abdullah, M. A.; Rahmah, A. U.; Man, Z. 2010. Physicochemical and sorption characteristics of Malaysian *Ceiba pentandra* (L.) Gaertn. as natural oil sorbent. *Journal of Hazardous Materials* 177:683-691.
- Abd-Elnaby, A. M.; Egorov, M. A. 2012. Efficiency of Different Particle Sizes of dried *Salvinia natans* in the Removing of Cu(II) and Oil Pollutions from Water. *Journal of Water Chemistry and Technology* 34:143-146.
- Ahmad, T.; Danish, M.; Rafatullah, M.; Ghazali, A.; Sulaiman, O.; Hashim, R.; Nasir, M.; Ibrahim, M. 2012. The use of date palm as a potential adsorbent for wastewater treatment: a review. *Environ Sci Pollut Res* 19:1464-1484.
- Ali, I.; Asim, M.; Khan, T. A. 2012. Low cost adsorbents for removal of organic pollutants from wastewater. *Journal of Environmental Management* 113:170-183.
- Ali, N.; El-harbawi, M.; Jabal, A. A.; Yin, C. 2012. Characteristics and oil sorption effectiveness of kapok fibre, sugarcane bagasse and rice husks: oil removal suitability matrix. *Environmental Technology* 33(4):481-486.
- Al-Majed, A. A.; Adebayo, A. R.; Hossain, E. 2012. A sustainable approach to controlling oil spills. *Journal of Environmental Management* 113:213-227.
- Ambrazevičius, A. 2008. *Lietuvos transporto sistema. Mokomoji knyga*. Vilnius: Krašto apsaugos ministerijos leidybos ir informacinio aprūpinimo tarnyba. 191 p.
- American Petroleum Institut (API). 1999. Fate of Spilled Oil in Marine Waters: Where Does It Go? What Does It Do? How Do Dispersants Affect It? An Information Booklet for Decision-Markets
- Angelova, D.; Uzunov, I.; Uzunova, S.; Grigova, A.; Minchev. 2011. Kinetics of oil and oil products adsorption by carbonized rice husks. *Chemical Engineering Journal* 172:306-311.
- Anisuddin, S.; Al Hashar, N.; Tahseen, S. 2005. Prevention of oil spill pollution in seawater using locally available materials. *The Arabian Journal for Science and Engineering* 30 (2B).
- Annunciado, T. R.; Sydenstricker, T. H. D.; Amico, S. C. 2005. Experimental investigation of various vegetable fibers as sorbent materials for oil spills. *Marine Pollution Bulletin* 50:1340-1346.
- Ansari, I. A.; East, G. C.; Johnson, D. J. 2003. Structure-Property relationships in Natural Cellulosic Fibres: Part III: Flax – an Oil Sorbent. *Journal of the Textile institute* 94:1-15.
- ASTM F726-99. Standard Method of Testing – Sorbent Performance of Adsorbents. ASTM International, 1999.
- Baltrėnas, P.; Vaišis, V. 2005. Experimental investigation of thermal modification influence on sorption qualities of biosorbents. *Environmental Engineering and Landscape Management* 13(1): 3-8.
- Baltrėnas, P.; Vaišis, V. 2007. *Naftos produktų sorbentai aplinkosaugoje. Monografija*. Vilnius: Technika. 163 p.
- Banerjee, S.S.; Joshi, M.V.; Jayaram, R.V. 2006. Treatment of oil spill by sorption technique using fatty acid grafted sawdust. *Chemosphere* 64 (6): 1026-1031.
- Barka, N.; Ouzaouit, K.; Abdennouri, M.; El Makhfouk, M. 2013. Dried prickly pear cactus (*Opuntia ficus indica*) cladodes as a low-cost and eco-friendly biosorbent for dyes removal from aqueous solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineering* 44:52-60.

- Bassey, K. J. 2012. A theoretical framework for optimal observability and detectability of spilled oil in aquatic environment. *OPSEARCH* 49(4):430-441.
- Berry, A.; Dabrowski, T.; Lyons, K. 2012. The oil spill model OILTRANS and its application to the Celtic Sea. *Marine Pollution Bulletin* 64:2489-2501.
- Bhatnagar, A.; Vilar, V. J. P.; Botelho, C. M. S.; Boaventura, R. A. R. 2010. Coconut-based biosorbents for water treatment – A review of recent literature. *Advances in Colloid and Interface Science* 160:1-15.
- Brandao, P. C.; Souza, T. C.; Ferreira, C. A.; Hori, C. E.; Romanielo, L. L. 2010. Removal of petroleum hydrocarbons from aqueous solution using sugarcane bagasse as adsorbent. *Journal of Hazardous Materials* 175:1106-1112.
- Bulletin 1724E-302. Design Guide for Oil Spill Prevention and Control at Substrations [online]. 2008. Blackburg: [cited 3 May 2012]. Available from internet: <<http://www.usda.gov/rus/electric/bulletins.htm>>.
- Carmody, O.; Frost, R.; Xi, Y.; Kokot, S. 2007. Adsorption of hydrocarbons on organo-clays – Implications for oil spill remediation. *Colloid and Interface Science* 305:17-24.
- Chung, S.; Suidan, M. T.; Venosa, A. D. 2012. Effectiveness of Plant-Derived Sorbents for the Remediation of Low-Energy Intertidal Wetlands Contaminated by Oil Spills. *Water Air Soil Pollut* 223:3137-3144.
- Cojocar, C.; Macoveanu, M.; Cretescu, I. 2011. Peat-based sorbents for the removal of oil spills from water surface: Application of artificial neural network modeling. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 384:675-684.
- Černiauskaitė, I. 2009. Ekologinio saugumo Baltijos jūros regione užtikrinimas: HELCOM vaidmens Švedijoje ir Lietuvoje palyginimas. Magistro baigiamasis darbas [interaktyvus]. 2012. Žiūrėta 2013 m. kovo 10 d. Prieiga per internetą: <[http://vddb.library.lt/fedora/get/LT-eLABa-0001:E.02~2009~D\\_20090612\\_102122-21907/DS.005.0.01.ETD](http://vddb.library.lt/fedora/get/LT-eLABa-0001:E.02~2009~D_20090612_102122-21907/DS.005.0.01.ETD)>.
- Daling, P. S.; Aamo, O. M.; Lewis, A.; Strom-Kristiansen, T. 2013. Sintef/Iku Oil-Weathering Model: Predicting Oils' Properties at Sea [online]. Blackburg: [cited 3 May 2013]. Available from internet: <<http://ioscproceedings.org/doi/pdf/10.7901/2169-3358-1997-1-297>>.
- Dimitrov, A.; Genieva, S.; Petkov, P.; Vlaev, L. 2012. Using Pyrolyzed Rice Husks as an Adsorbent for Purification of Water basins Polluted with Diesel Fuel. *Water Air Soil Pollut* 223:5087-5095.
- DIN EN 13137:2001. Characterization of waste - Determination of total organic carbon (TOC) in waste, sludges and sediments. American National Standards Institute, 2001.
- Dispersants for Crude Oil Spills: Dispersants Behavior Studies. A Major Qualifying Project [online]. 2011. Blackburg: [cited 15 April 2013]. Available from internet: <[http://www.wpi.edu/Pubs/E-project/Available/E-project-042811\\_162920/unrestricted/MQP\\_Final\\_Document.pdf](http://www.wpi.edu/Pubs/E-project/Available/E-project-042811_162920/unrestricted/MQP_Final_Document.pdf)>.
- Fingas, M. F. 2013. Modeling Oil and Petroleum Evaporation. *Journal of Petroleum Science Research*, 2(3), 104-115.
- Gertler, C.; Gerds, G.; Timmis, K. N.; Yakimov, M. M.; Golyshin, P. N. 2009. Polutions of heavy fuel oil-degrading marine microbial community in presence of oil sorbent materials. *Journal of Applied Microbiology* 107:590-605.
- Ghannam, M. T.; Chaalal, O. 2003. Oil spill cleanup using vacuum technigue. *Fuel* 82:789-797.

- Grockis, J. 2006. Sorbcijos procesų panaudojimas, šalinant nepageidaujamas medžiagas iš vandens ir nuotekų. 9-osios Lietuvos jaunųjų mokslininkų konferencijos „Mokslas–Lietuvos ateitis“, įvykusios Vilniuje 2006 m. kovo 30d., pranešimų medžiaga. Vilnius: Technika, 58-63.
- HELCOM. 2006. Maritime transport in the Baltic Sea [online]. Blackburg: [cited 30 January 2013]. Available from internet: <<http://helcom.navigo.fi/stc/files/BSAP/FINAL%20Maritime.pdf>>.
- Helsinki Commission (HELCOM). Baltic Marine Environment Protection Commission [online]. 2010. Maritime Activities in the Baltic Sea – An integrated thematic assessment on maritime activities and response to pollution at sea in the Baltic Sea Region. Baltic Sea Environment Proceedings 123. Blackburg: [cited 21 April 2013]. Available from internet: <<http://www.helcom.fi/Lists/Publications/BSEP123.pdf>>.
- Helsinki Commission (HELCOM). Baltic Marine Environment Protection Commission [online]. 2012. Report on shipping accidents in the Baltic Sea area during 2011. Blackburg: [cited 21 April 2013]. Available from internet: <[http://helcom.fi/Lists/Publications/Shipping\\_accidents\\_2011.pdf](http://helcom.fi/Lists/Publications/Shipping_accidents_2011.pdf)>.
- Himanka, K. 2006. The cost-effectiveness and usability of oil spill absorbents in rescue operations [online]. 2012. Blackburg: [cited 26 April 2014]. Available from internet: <[http://www.greenoil-europe.com/wp-content/uploads/2010/05/Himanka-Oil-study-ENGL\\_2006\\_.pdf](http://www.greenoil-europe.com/wp-content/uploads/2010/05/Himanka-Oil-study-ENGL_2006_.pdf)>.
- Howard, J. O. 2000. Mechanical Containment and recovery of Oil Following A Spill. *Slick science* 27 (2).
- Hussein, M.; Amer, A.A.; El-Maghraby, A.; Taha, N.A. 2009. Availability of barley straw application on oil spill cleanup. *International Journal of Environmental Science and Technology* 6 (1):123–130.
- Hussein, M.; Amer, A. A.; El-maghraby, A. 2008. Experimental investigation of thermal modification influence on sorption qualities of barley straw. *Journal of Applied Sciences Research* 4(6):652–657.
- Hussein, M.; Amer, A. A.; Sawsan, I. I. 2008. Oil spill sorption using carbonized pith bagasse. 1. Preparation and characterization of carbonized pith bagasse. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 82: 205-211.
- Hussein, M.; Amer, A. A.; Sawsan, I. I. 2011. Heavy oil spill cleanup using low grade raw cotton fibers: Trial for practical application. *Journal of Petroleum Technology and Alternative Fuels* 2(8): 132-140.
- Ibrahim, S.; Ang, H.M.; Wang, S. 2009. Removal of emulsified food and mineral oils from wastewater using surfactant modified barley straw. *Bioresource Technology* 100:5744–5749.
- Ibrahim, S.; Wang, S.; Ang, H.M. 2010. Removal of emulsified oil from oily wastewater using agricultural waste barley straw. *Biochemical Engineering Journal* 49:78–83.
- Inagaki, M.; Kawahara, A.; Konno, H. 2002. Sorption and recovery of heavy oils using carbonized fir fibers and recycling. *Carbon* 40(1):105–111.
- Iqbal, M. Z.; Abdala, A. A. 2012. Oil spill cleanup using graphene. *Environmental Science and Pollution Research* DOI 10.1007/s11356-012-1257-6.
- Islam, M.R.; Chhetri, A.B.; Khan, M.M. 2010. *The greening of petroleum operations: The Science of Sustainable Energy Production*. Scrivener Publishing and John Wiley & Sons, 3 Winter Street, Salem, MA 01970, USA.
- ISO LST EN ISO 16703:2011. Dirvožemio kokybė. Angliavandenilių nuo C10 iki C40 kiekio nustatymas naudojant dujų chromatografiją. Lietuvos standartizacijos departamentas, 2011.

- ITOPF. 2002. Fate of Marine Oil Spills. Technical information paper [online]. Blackburg: [cited 30 April 2013]. Available from internet: < [http://www.cleancaribbean.org/download\\_pdf.cfm?cF=ITOPF Technical Information Papers \(TIPS\)&fN=Fate-of-Marine-Oil-Spills.pdf](http://www.cleancaribbean.org/download_pdf.cfm?cF=ITOPF%20Technical%20Information%20Papers%20(TIPS)&fN=Fate-of-Marine-Oil-Spills.pdf)>.
- ITOPF. 2013. Oil Tanker Spill Statistics [online]. Blackburg: [cited 30 April 2014]. Available from internet:<[http://www.itopf.com/information-services/ data-and statistics/statistics/ documents/ OilSpillstats\\_2013.pdf](http://www.itopf.com/information-services/data-and-statistics/statistics/documents/OilSpillstats_2013.pdf)>.
- Yang, L.; Lai, Ch.; Shieh, . K. 2000. Biodegradation of dispersed diesel fuel under high salinity conditions. Pergamon 34 (13): 3303-3314.
- Jančiauskienė, V.; Jokūbauskaitė, R. 2003. Naftos teršalai Baltijos jūroje. Baltijos jūros aplinkos būklė. Kaunas: Aušra, 55-59.
- Jankevičius, K.; Liužinas, R. 2003. *Aplinkos biologinis valymas. Vši Grunto valymo technologijos*. Vilnius: Apyaušris. 343 p.
- Karan, C. P.; Rengasamy, R. S.; Das, D. 2011. Oil spill cleanup by structured fibre assembly. Indian Journal of Fibre & Textile Research 36:190-200.
- Kenes, K.; Yerdos, O.; Zulkhair, M.; Yerlan, D. 2012. Study on the effectiveness of thermally treated rice husks for petroleum adsorption. Journal of Non-Crystalline Solids 358:2964-2969
- Khan, E.; Virojnagud, W.; Ratpukdi, T. 2004. Use of biomass sorbents for oil removal from gas station runoff. Chemosphere 57:681-689.
- Kingston, P. F. 2002. Long-term Environmental Impact of Oil Spills. Spill Science & technology Bulletin 7 (1-2):53-61.
- Kirby, M. F.; Law, R. J. 2008. Oil spill treatment products approval: The UK approach and potential application to the Gulf region. Marine Pollution Bulletin 56:1243-1247.
- Kirby, M. F.; Law, R. J. 2010. Accidental spills at sea – Risk, impact, mitigation and the need for coordinated post-incident monitoring. Marine Pollution Bulletin 60:797-803.
- Klavins, M.; Porshnov, D. 2012. Development of a new peat based oil sorbent using peat pyrolysis. Environmental Technology 34(9-12):1577-82.
- Kumagai, S.; Noguchi, Y.; Kurimoto, Y.; Takeda, K. 2007. Oil adsorbent produced by the carbonization of rice husks. Waste Management 27(4), 554–561.
- Landfilling [online]. 2012. Blackburg: [cited 30 April 2014]. Available from internet: < <http://epa.gov/epawaste/conservation/tools/warm/pdfs/Landfilling.pdf>>.
- LAND 89-2010. Dirvožemio kokybė. Naftos angliavandenilių C10-C40 kiekio nustatymas dujų chromatografijos metodu. Valstybės žinios 19-904.
- Lehr, W. J. 1980. Review of modeling procedures for oil spill weathering behavior [online]. Blackburg: [cited 30 April 2013]. Available from internet: <[http://www.usgs.gov/foia/FRTG\\_emails/05-31-2010...Oil%20Spill%20Background.pdf](http://www.usgs.gov/foia/FRTG_emails/05-31-2010...Oil%20Spill%20Background.pdf)>.
- Levickaitė, G. 2011. Sorbentų panaudojimo paviršinėms nuotekoms valyti tyrimai ir analizė. Baigiamasis magistro darbas [interaktyvus]. 2012. Žiūrėta 2013 m. vasario 27 d. Prieiga per internetą: <[http://vddb.laba.lt/fedora/get/LT-eLABa-0001:E.02~2011~D\\_20110620\\_141622-97641/DS.005.0.01.ETD](http://vddb.laba.lt/fedora/get/LT-eLABa-0001:E.02~2011~D_20110620_141622-97641/DS.005.0.01.ETD)>.
- Li, J.; Luo, M.; Zhao, Ch.; Li, Ch.; Wang, W.; Zu, Y.; Fu, Y. 2013. Oil removal from water with yellow horn shell residues treated by ionic liquid. Bioresources Technology 128:673-678.

- Likon, M.; Remškar, M.; Ducman, V.; Švegl, F. 2012. *Populus* seed fibers as a natural source for production of super absorbents. *Journal of Environmental Management*.
- Lim, T.; Huang, X. 2006. In situ oil/water separation using hydrophobic–oleophilic fibrous wall: a lab-scale feasibility study for groundwater cleanup. *Journal of Hazardous Materials* 137(2),820–826.
- Lim, T.; Huang, X. 2007. Evaluation of kapok (*Ceiba oentandra* (L.) Gaertn.) as a natural hollow hydrophobic-oleophilic fibrous sorbent for oil spill cleanup. *Chemosphere* 66:955-963.
- Lobao, M. M.; Cardoso, J. N.; Mello, M. R.; Brooks, P. W.; Lopes, C. C. 2010. Identification of source of marine oil-spill using geochemical and chemometric techniques. *Marine Pollution Bulletin* 60:2263-2274.
- Merlin, F. X.; Le Guerroué, P. 2009. Use of Sorbents for Spill Response. Operational guide [online]. Blackburn: [cited 25 April 2012]. Available from internet: <<http://www.cedre.fr/en/publication/sorbent/sorbent.pdf>>.
- Mishra, P. K.; Mukherji, S. 2012. Biosorption of diesel and lubricating oil on algal biomass. *3 Biotech* 2:301-310.
- Moriwaki, H.; Kitajima, Sh.; Kurashima, M.; Hagiwara, A.; Haraguchi, K.; Shirai, K.; Kanekatsu, R.; Kiguchi. 2009. Utilization of silkworm cocoon waste as a sorbent for the removal of oil from water. *Journal of Hazardous Materials* 165:266-270.
- Mowla, D.; Karimi, G.; Salehi, K. 2012. Modeling of the adsorption breakthrough behaviors of oil from salty water in a fixed bed of commercial organoclay/sand mixture. *Chemical Engineering Journal*.
- Mullin, J. V.; Champ, M. A. 2003. Introduction/Overview to In Situ Burning of Oil Spills. *Spill science & Technology Bulletin* 8 (4):323-330.
- Nwokoma, D.B.; Anene, U. 2010. Adsorption of crude oil using meshed ground nut husk. *Chemical Product and Process Modeling* 5 (1):1–21.
- Patel, S. 2012. Potential of fruit and vegetable wastes as novel biosorbents: summarizing the recent studies. *Rev Environ Sci Biotechnol* 11:365-380.
- Pintor, A. M. A.; Ferreira, C. I. A.; Pereira, J. C.; Correia, P.; Silva, S. P.; Vilar, V. J. P.; Botelho, C.M.S.; Boaventura, R.A.R. 2012. Use of cork powder and granules for the adsorption of pollutants: A review. *Water Research* 46:3152-3166.
- Qi, X.; Jia, Z.; Yang, Y.; Liu, H. 2011. Sorption Capacity of New Type Oil Absorption Felt for Potential Application to Ocean Oil Spill. *Procedia Environmental Science* 10:849-853.
- Radetic, M.; Ilic, V.; Radojevic, D.; Miladinovic, R.; Jovic, D.; Jovancic, P. 2008. Efficiency of recycled wool-based nanowoven material for the removal of oils from water. *Chemosphere* 70:525-530.
- Rajakovic-Ognjanovic, V.; Aleksic, G.; Rajakovic, L. 2008. Governing factors for motor oil removal from water with different sorption materials. *Journal of Hazardous Materials* 154:558-563.
- Rajakovic, V.; Aleksic, G.; Radetic, M.; Rajakovic, L. 2007. Efficiency of oil removal from real wastewater with different sorbent materials, *Journal of Hazardous Materials* 143(1–2):494–499.
- Ramseur, J. L. 2010. Deepwater Horizon Oil Spill: The Fate of the Oil. Congressional Research Service [online]. Blackburn: [cited 30 April 2013]. Available from internet: <<http://www.fas.org/sgp/crs/misc/R41531.pdf>>.

- Rengasamy, R. S.; Das, D.; Karan, C. P. 2011. Study of oil sorption behavior of filled and structured fiber assemblies made from polypropylene, kapok and milkweed fibers. *Journal of Hazardous Materials* 186:526-532.
- Ruskule, A.; Kuris, M.; Leiputė, G.; Vetemaa, M.; Zableckis, Š. 2009. Atrask Baltijos jūrą. Spalvingas ir verdantis jūros gyvenimas. See the Baltic Sea: unique assets we share [interaktyvus]. Žiūrėta 2012 m. vasario 3d. Prieiga per internetą: <[http://www.visitbalticsea.net/download/Book\\_LT.pdf](http://www.visitbalticsea.net/download/Book_LT.pdf)>.
- Rutkoviėnė, V. M.; Sabienė, N. 2008. *Aplinkos tarša. Mokomoji knyga*. Lietuvos žemės ūkio universitetas: Akademija. 204 p.
- Said, A.E.-A.A.; Ludwick, A.G.; Aglan, H.A. 2009. Usefulness of raw bagasse for oil absorption: a comparison of raw and acylated bagasse and their components. *Bioresource Technology* 100 (7):2219–2222.
- Sayed, S. A.; Zayed, A. M. 2006, Investigation of the effectiveness of some adsorbent materials in oil spill clean-ups. *Desalination* 194:90-100.
- Salehi, K.; Mowla, D.; Karimi, G. 2012. Comparison between Long- and Short-Chain Organoclays for Oil Removal from Salty Waters. *Journal of Dispersion Science and Technology*.
- Sanchez-Galvan, G.; Mercado F. J.; Olguin, E. J. 2013. Leaves and Roots of *Pistia stratiotes* as Sorbent Materials for the Removal of Crude Oil from Saline Solutions. *Water Air Soil Pollut* 224:1421.
- Sathasivam, K.; Haris, M.R.H.M. 2010. Adsorption kinetics and capacity of fatty acid modified banana trunk fibers for oil in water. *Water, Air and Soil Pollution* 213:413–423.
- Sebastiao, P.; Soares, C. G. 1995. Modeling the Fate of Oil Spills at Sea. *Spill Science & Technology Bulletin* 2:121-131.
- Shedid, A. Sh.; Abou-Kassem, J. H.; Zekri, A. Y. 2005. Mechanical Cleaning of Oil Spills in Seawater Using Circular Conduits. *Energy Sources* 27 (13):1257-1268.
- Sidik, S. M.; Jalil, A. A.; Triwahyono, S.; Adam, S. H.; Satar, M. A. H.; Hameed, B. H. 2012. Modified oil palm leaves adsorbent with enhanced hydrophobicity for crude oil removal. *Chemical Engineering Journal* 203:9-18.
- Sidiras, D.; Batzias, F.; Konstantinou, I.; Tsapatsis, M. 2014. Simulation of autohydrolysis effect on adsorptivity of wheat straw in the case of oil spill cleaning. *Chemical Engineering Research and Design* <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2013.12.013>.
- Smailys, V.; Strazdauskienė, R.; Breišienė, K. 2012. *Laivy aplinkos apsauga*. Vadovėlis. Klaipėda: Klaipėdos universiteto leidykla. 262 p.
- Song, C.; Ding, L.; Yao, F.; Deng, J.; Yang, W. 2013.  $\beta$ -Cyclodextrin-based oil-absorbent microspheres; Preparation and high oil absorbency. *Carbohydrate Polymers* 91:217-223.
- Srinivasan, A.; Viraraghavan, T. 2008. Removal of oil by walnut shell media. *Bioresource Technology* 99:8217-8220.
- Srinivasan, A.; Viraraghavan, T. 2010. Oil removal from water using biomaterials. *Bioresource Technology* 101:6594-6600.
- Styra, D. 2009. Baltijos jūros ekologinės problemos. *MG* 9 (610).
- Suni, S.; Kosunen, A. L.; Hautala, M.; Pasila, A.; Romantschuk, M. 2004. Use of a by-product of peat excavation, cotton grass fibre, as a sorbent for oil-spills. *Marine Pollution Bulletin* 49:916-921.

- Suni, S.; Kosunen, A. L.; Romantschuk, M. 2006. Microbially treated Peat-Cellulose Fabric as a Biodegradable Oil-Collection Cloth. *Journal of Environmental Science and Health Part A* 41 (6):999-1007.
- Sun, X.F.; Sun, R.C.; Sun, J.X. 2002. Acetylation of rice straw with or without catalysts and its characterization as a natural sorbent in oil spill cleanup. *Journal of Agriculture and Food Chemistry* 50 (22):6428–6433.
- Sun, X.F.; Sun, R.C.; Sun, J.X. 2004b. Acetylation of sugarcane bagasse using NBS as a catalyst under mild reaction conditions for the production of oil sorption-active materials. *Bioresource Technology* 95 (3):343–350.
- Sun, R.C.; Sun, X.F.; Sun, J.X.; Zhu, Q.K. 2004a. Effect of tertiary amine catalysts on the acetylation of wheat straw for the production of oil sorption-active materials. *Comptes Rendus Chimie* 7:125–134.
- Tamis, J. E.; Jongbloed, R. H.; Karman, C. C.; Koops, W.; Murk, A. J. 2011. Rational application of chemicals in response to oil spills may reduce environmental damage. Netherlands: SETAC. 2-19 p.
- Tan, C.; Li, G.; Lu, X. Q.; Chen, Z. 2010. Biosorption of Basic Orange using dried *A. filiculoides*. *Ecological Engineering*, 36:1333-1340.
- Teas, Ch.; Kalligeros, S.; Zanicos, F.; Stournas, S.; Lois, E. 2001. Investigation of the effectiveness of absorbent materials in oil spill clean up. *Desalination* 140:259-264.
- Teli, M. D.; Valia, S. P. 2013. Acetylation of banana fibre to improve oil absorbency. *Carbohydrate Polymers* 92:328-333.
- The International Tanker Owners Pollution Federation (ITOPF) Limited [online]. 2012. Blackburn: [cited 20 January 2012]. Available from internet: <<http://www.itopf.com/information-services/data-and-statistics/statistics/>>.
- Use of sorbent materials in oil spill response. Technical information paper [online]. 2012. Blackburn: [cited 3 May 2014]. Available from internet: <<http://www.itopf.com/information-services/publications/documents/TIP8UseofSorbentMaterialsinOilSpillResponse.pdf>>.
- Uzunov, I.; Uzunova, S.; Angelova, D.; Grigova, A. 2012. Effects of the pyrolysis process on the oil sorption capacity of rice husk. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 98:166-176.
- Ventikos, N. P.; Vergetis, E.; Psaraftis, H. N.; Triantafyllou, G. 2004. A high-level synthesis of oil spill response equipment and countermeasures. *Journal of Hazardous Materials* 107:51-58.
- Vičkačkaitė, V. 2008. Ekstrakciniai mėginio paruošimo dujų chromatografinėi analizei metodai [interaktyvus]. Žiūrėta 2014 m. gegužės 4 d. Prieiga per internetą: <[www.chf.vu.lt/siuntiniai/ekstrakciniai\\_meginio\\_paruosimo\\_budai.pdf](http://www.chf.vu.lt/siuntiniai/ekstrakciniai_meginio_paruosimo_budai.pdf)>.
- Vieites, D. R.; Nieto-Roman, S.; Palanca, A.; Ferrer, X.; Vences, M. 2004. European Atlantic: the hottest oil spill hotspot worldwide. *Naturwissenschaften* 91:535-538.
- Viraraghavan, T.; Mathavan, G.N. 1988. Treatment of oil-in-water emulsions using peat. *Oil and Chemical Pollution* 4 (4):261–280.
- VĮ Klaipėdos valstybinio jūrų uosto direkcija. 2014. 2013 metų veiklos ataskaita [interaktyvus]. Žiūrėta 2014 m. balandžio 16 d. Prieiga per internetą: <<http://www.portofklaipeda.lt/uploads/ATASKAITOS/2014/2013%20m.%20veiklos%20ataskaita.pdf>>.

- Vlaev, L.; Petkov, P.; Dimitrov, A.; Genieva, S. 2011. Cleanup of water polluted with crude oil or diesel fuel using rice husks ash. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 42:957-964.
- Wahi, R.; Chuah, L. A.; Choong, T. S. Y.; Ngaini, Z.; Nourouzi, M. M. 2013. Oil removal from aqueous state by natural fibrous sorbent: An overview. *Separation and Purification Technology* 113: 51-63
- Wang, J.; Zheng, Y.; Wang, A. 2012. Effect of kapok fiber treated with various solvents on oil absorbency. *Industrial Crops and Products* 40:178-184.
- Wang, J.; Zheng, Y.; Wang, A. 2012. Superhydrophobic kapok fiber oil-absorbent; Preparation and high oil absorbency. *Chemical Engineering Journal* 213:1-7.
- Wang, Zh.; Fingas, M.; Page, D. S. 1999. Oil spill identification. Review. *Chromatography A* 843:369-411.
- Wei, Q. F.; Mather, R. R.; Fotheringham, A. F. 2005. Oil removal from used sorbents using a biosurfactant. *Bioresource Technology* 96:331-334.
- Wilkinson, J.; Ulrich-Evers, K.; Hughes, N.; Reed, M.; Lewis, A.; Wadhams, P. 2011. Task 4.4.1 Assessment and recommendations regarding oil spill response capabilities and technologies in ice-covered waters [online]. Blackburg: [cited 25 May 2014]. Available from internet: <<http://www.access-eu.org/modules/resources/download/access/Deliverables/D4-41-SAMS-public.pdf>>.
- Wisniewska, S.K.; Nalaskowski, J.; Witka-Jezewska, E.; Hupka, J.; Miller, J.D. 2003. Surface properties of barley straw. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 29:131-142.
- Witka-Jezewska, E.; Hupka, J.; Pieniazek, P. 2003. Investigation of oleophilic nature of straw sorbent conditioned in water. *Spill Science Technology Bulletin* 8 (5-6):561-564.
- Wolfe, D.; Michel, J.; Hameedi, M.J.; Payne, Jr.; Galt, J.A.; Watabayashi, G.; Braddock, J.; Short, J.; O'Claire, C.; Rice S. 1994. The Fate of the Oil Spilled from the Exxon Valdez. *Environmental Science & Technology* 28(13):560-568.
- Zadaka-Amir, D.; Bleiman, N.; Mishael, Y. G. 2013. Sepiolite as an effective natural porous adsorbent for surface oil-spill. *Microporous and Mesoporous Materials* 169:153-159.
- Zabukas, V.; Paulauskienė, T. 2011. Jūrinio ūkio darnios plėtros technologiniai ir aplinkosauginiai aspektai. Dėstymo metodinė medžiaga [interaktyvus]. Žiūrėta 2012 m. balandžio 20 d. Prieiga per internetą: <<http://www.ku.lt/jtf/tech-procesai/doc/METODIKA.pdf>>.
- Zahugi, E. M. H.; Shanta, M. M.; Prasad, T. V. 2012. Design of Multi-Robot System for Cleaning up Marine Oil Spill. *International Journal of Advanced Information Technology* 2(4):33-43.
- Zhao, J.; Xiao, Ch.; Xu, N. 2012. Evaluation of polypropylene and poly (butylmethacrylate-co-hydroxyethylmethacrylate) nonwoven material as oil absorbent. *Environmental Science and Pollution Research* DOI 10.1007/s11356-012-1397-8.
- Zhong, Zh.; You, F. 2011. Oil spill response planning with consideration of physicochemical evolution of the oil slick: A multiobjective optimization approach. *Computers and Chemical Engineering* 35:1614-1630.
- 2010 metų veiklos ataskaita [interaktyvus]. 2011. Žiūrėta 2014 m. balandžio 25 d. Prieiga per internetą: <[http://www.portofklaipeda.lt/uploads/veiklos\\_ataskaita\\_1.pdf](http://www.portofklaipeda.lt/uploads/veiklos_ataskaita_1.pdf)>.

## SUMMARY

### THE USE OF NATURAL SORBENTS FOR SPILLED CRUDE OIL AND DIESEL FUEL CLEANUP FROM THE WATER SURFACE

#### I. Jucikė

##### Summary

One of the most popular transportation ways of oil and petroleum products is water transport. The Baltic Sea is one of the busiest shipping areas in the world. This is the reason why oil and its products spills are one of the major environmental problems in the Baltic Sea. These pollutants are known to be especially dangerous to the Baltic Sea, where the biological self-purification processes are slower than in warmer waters. Recently, great attention is given to researches of natural organic sorbents usage for oil and petroleum products spill response opportunities.

This work was aimed to evaluate the sorption capacity of natural sorbents (wool, moss, straw, peat) and their composites during the sorption process of crude oil and diesel fuel spread on the Curonian Lagoon water surface. Experiments were carried out at Marine Engineering Faculty laboratories of Klaipėda University. The Curonian Lagoon water, crude oil from terminal of Būtingė and 2<sup>nd</sup> class arctic diesel fuel from AB „ORLEN Lietuva“ were used for the researches.

The Curonian Lagoon and distilled water sorption capacity comparative analysis showed that sorbents and their composites has lower sorption capacity of Curonian Lagoon water due to its physical chemical properties. Sorption capacity of Curonian Lagoon water when using sorbents' composites was less than most of the single sorbents' due to increased buoyancy when composing sorbents to composites. The evaluation of the maximum crude oil and diesel fuel sorption capacity studies showed that the strongest oleophilic properties has wool (the maximum sorption capacity equal to 99,411 g·g<sup>-1</sup>), while sorbing crude oil, and peat (maximum sorption capacity equal to 6,334 g·g<sup>-1</sup>), while sorbing diesel fuel. Meanwhile, the maximum sorption capacity of composites straw-peat (25-75 %) and straw-peat (50-50 %), while sorbing crude oil, were respectively 43 and 56 % lower compared to wool, and respectively 28 and 49 % less than using peat, during the sorption of diesel fuel. The investigation of absorbed amount of crude oil and diesel fuel spilled on the water surface, while using sorbents and their composites, determined that sorbents' composit straw-peat (25-75 %) absorbs the major amount of both – crude oil (60% of the spilled volume) and diesel fuel (69% of the spilled volume) comparing to single sorbents and sorbents' composit straw-peat (50-50 %). Evaporation of crude oil and diesel fuel during their sorption from the water surface ranged 2-5% and 2-6%. The evaluation of the results of all investigations showed that for spilled crude oil and diesel fuel cleanup from the lagoon water surface is recommended to use a composit straw-peat (25-75%).

**Keywords:** oil and its products spills, crude oil and diesel fuel cleanup, natural sorbents, sorbents' composites, Curonian lagoon, maximum sorption capacity, sorption capacity, sorption, evaporation

## **PRIEDAI**

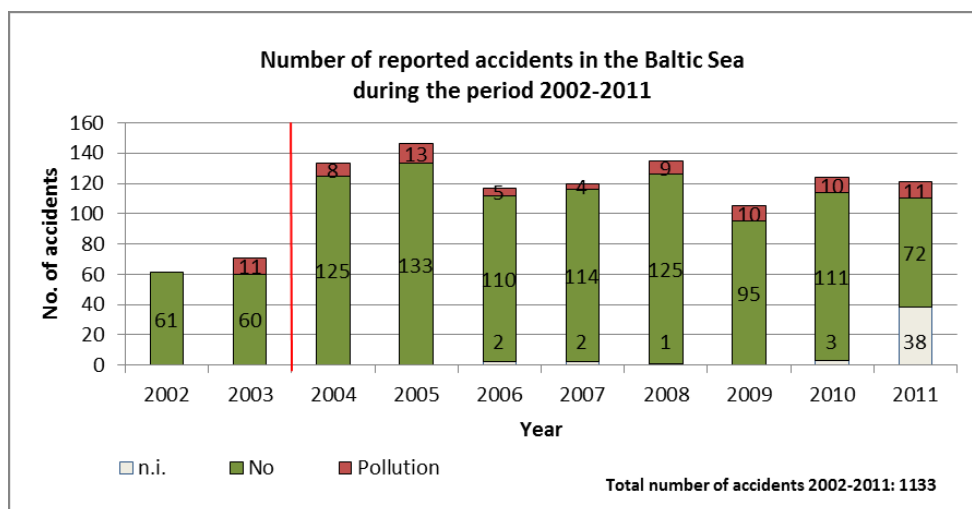
**1 priedas.** Išsiliejimų priežastys ir kiekiai 1970-2011 m. laikotarpiu (ITOPF 2012; Smailys ir kt. 2012)

PRIEŽASTIS	<7 tonų	7-700 tonų	>700 tonų	VISO	
<b>OPERACIJOS</b>					
Pakrovimas/Iškrovimas	3157	385	37	<b>3579</b>	<b>37,1%</b>
Bunkeravimas	562	33	1	<b>596</b>	<b>6,2%</b>
Kitos operacijos	1250	61	15	<b>1326</b>	<b>13,8%</b>
<b>NELAIMINGI ATŠITIKIMAI</b>					
Susidūrimai	180	337	132	<b>649</b>	<b>6,7%</b>
Užplaukimas ant seklos	237	269	160	<b>666</b>	<b>6,9%</b>
Korpuso pažeidimai	198	57	55	<b>310</b>	<b>3,2%</b>
Įrangos pažeidimai	202	39	4	<b>245</b>	<b>2,5%</b>
Gaisrai ir sproginiai	84	33	34	<b>151</b>	<b>1,6%</b>
Kita	1975	121	22	<b>2118</b>	<b>22,0%</b>
<b>VISO:</b>	<b>7845</b>	<b>1335</b>	<b>460</b>	<b>9640</b>	
	<b>81,4%</b>	<b>13,8%</b>	<b>4,8%</b>		

**2 priedas.** Didžiausi naftos ar jos produktų išsiliejimai pasaulyje (ITOPF 2013; Ventikos *et al.* 2004)

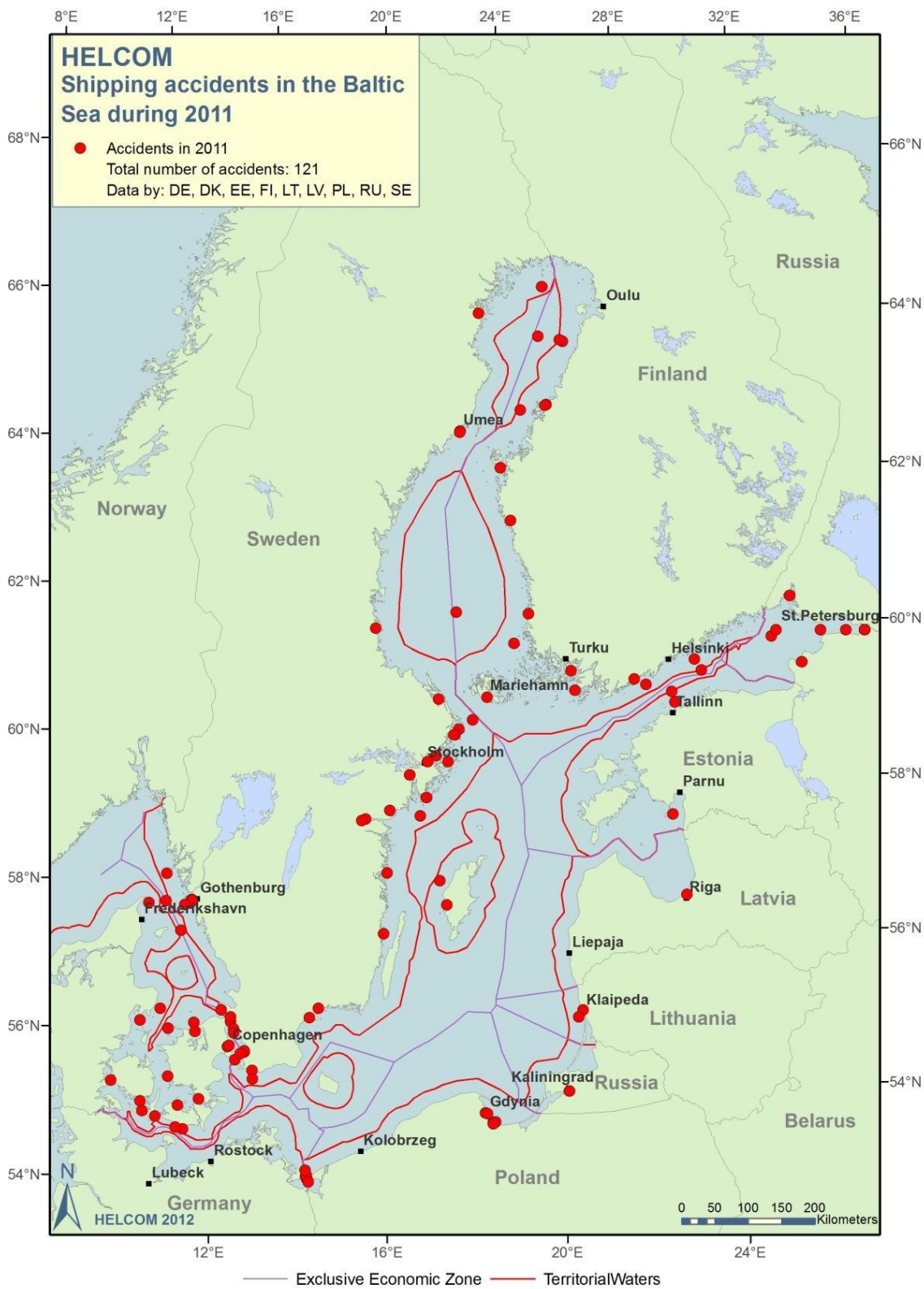
Nr.	Laivo pavadinimas	Metai	Vieta	Išsiliejimo dydis, t
1	Atlantic Empress	1979	Off Tobago, Vakarų Indijos	287 000
2	ABT Summer	1991	700 jūrmylių nuo Angolos	260 000
3	Castillo de Bellver	1983	Off Saldanha Bay, Pietų Afrika	252 000
4	Amoco Cadiz	1978	Off Brittany, Prancūzija	223 000
5	Haven	1991	Genoa, Italija	144 000
6	Odyseus	1988	700 jūrmylių nuo Naujosios Škotijos, Kanada	132 000
7	Torrey Canyon	1967	Scilly Isles, UK	119 000
8	Sea Star	1972	Gulf of Oman	115 000
9	Irenes Serenade	1980	Navarino Bay, Graikija	100 000
10	Hawaiian Patriot	1977	300 jūrmylių nuo Honolulu	95 000
11	Independenta	1979	Bosphorus, Turkija	95 000
12	Jakob Maersk	1975	Oporto, Portugalija	88 000
13	Braer	1993	Shetland Islands, UK	85 000
14	Khark 5	1989	120 jūrmylių off Atlantic coast of Morocco	80 000
15	Aegean Sea	1992	La Coruna, Ispanija	74 000
16	Sea Empress	1996	Milford Haven, UK	72 000
17	Nova	1985	Off Kharg Island, Gulf of Iran	70 000
18	Katina P	1992	Off Maputo, Mozambikas	66 700
19	Prestige	2002	Off Galicia, Ispanija	63 000
35	Exxon Valdez	1989	Prince William Sound, Aliaska, JAV	37 000

**3 priedas.** 2002-2011 m. laikotarpiu Baltijos jūroje užfiksuoti incidentai (HELCOM 2012)



PASTABA: dėl 2004 m. atsiradusios naujos ataskaitų teikimo formos, 2002-2003 m. duomenys negali būti pilnai prilyginami 2004-2011 m. laikotarpio duomenims.

4 priedas. 2011 m. Baltijos jūroje įvykusių incidentų žemėlapis (HELCOM 2012)



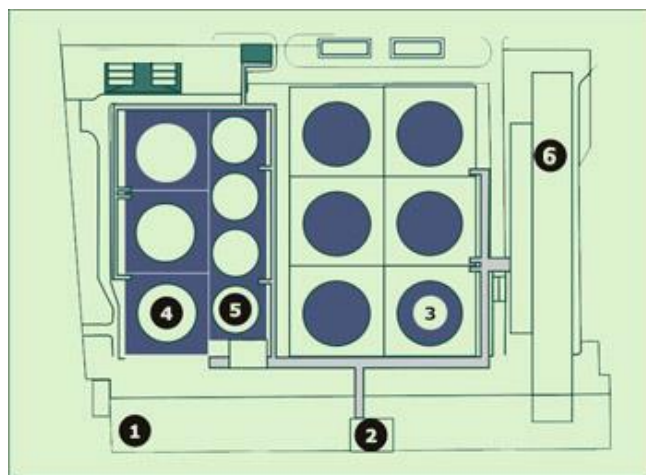
5 priedas. AB „Klaipėdos nafta“ terminalo principinė technologinė schema (Klaipėdos nafta 2012)



6 priedas. UAB „Krovinių terminalas“ kompleksas (Krovinių terminalas 2012): 1 – realus vaizdas, 2 – schema



1



2

**7 priedas.** Išsiliejusios naftos ir jos produktų būvį išsiliejimo metu lemiantys parametrai (Bulletin 1724E-302 2008; API 1999)

Parametras	Apibūdinimas	Vidutinė žaliavinė nafta	Benzinas	Dyzelinas	Mazutas	Mašininės alyvos (tepalai)	Izoliacinė alyva	Parametro poveikis išsiliejimui
<i>Klampus (prie 38 °C), cSt</i>	Pasipriešinimas tekėti	Gali svyruoti nuo mažo iki didelio	Mažas	Mažas (1,4-3,0)	Didelis (75)	Vidutinis-didelis	Vidutinis (60)	Mažo klampio medžiagos lengvai sklinda paviršiumi.
<i>Paviršiaus įtempimas</i>	Pasipriešinimas sklisti kito skysčio paviršiumi	Didelis	Mažas	Didelis	Didelis	Didelis	Vidutinis (46)	Medžiagos, turinčios mažą paviršiaus įtempimą plinta greičiau
<i>Lakumas</i>	Polinkis garuoti	Mažas – (kai kurių komponentų)	Didelis	Mažas	Labai mažas	Labai mažas	Mažas	Didelio lakumas lemia garavimą; jei šią savybę papildoma žema pliūpsnio temp., tai tuomet gali iškilti sprogimo pavojus.
<i>Santykinis tirpumas</i>	Polinkis tirpti vandenyje	Labai mažas	Labai mažas	Labai mažas	Labai mažas	Emulsuojasi	Mažas	Dauguma naftos produktų turi šiek tiek lengvai tirpstančių komponentų (įskaitant priedus), kurie gali būti nuodingi vandens organizmams.
<i>Tankis, g/cm<sup>3</sup></i>	Tūrio vieneto masė. Polinkis skęsti vandenyje	Vidutinis-didelis (0,85-0,95)	Mažas (0,73)	Mažas (0,82-0,85)	Vidutinis-didelis (0,86-0,96)	Vidutinis (0,85)	Vidutinis (0,89)	Medžiagos sunkesnės už vandenį (tankis lygus 1,0) paprastai skęsta. Medžiagos, kurių tankis 0,9-1,0 gali būti linkusios „plūduriuoti“ po žemiau vandens paviršiaus.
<i>Emulsiškumas</i>	Polinkis formuoti stabilias suspensijas su vandeniu	Nuo mažo iki didelio	Labai mažas	Mažas	Didelis	Didelis	Mažas	Dėl didelio emulsiškumo medžiagos pasklinda per visą vandens storumą; padidina galimos taršos galimybes.
<i>Takumo temperatūra</i>	Žemiausia temperatūra, kuriai esant nafta ar jos produktas teka	Žema	Žema	Žema (-7 °C)	Gali būti žema arba aukšta (16 °C)	Žema (-12°C)	Aukšta (19 °C)	Priartėjus prie stingimo temperatūros, išsiliejimo sklidimo greitis sumažėja.
<i>Pliūpsnio temperatūra</i>	Temperatūra, kuriai esant įvyksta užsiliepsnojimas	Vidutinė	Labai žema (-40 °C)	Vidutinė (38 °C)	Aukšta (54-66 °C)	Labai aukšta (177 °C)	Labai aukšta (149 °C)	Žema pliūpsnio temperatūra kartu su dideliu lakumu izoliuotame plote gali sukelti sprogimo pavojų.

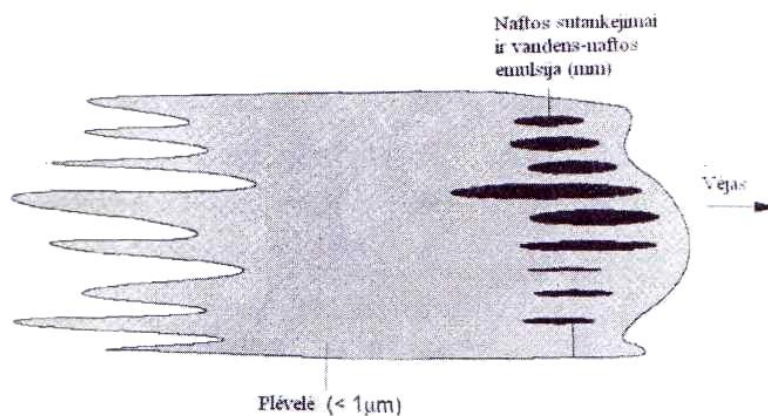
**8 priedas.** Išsiliejusios naftos ir jos produktų „dūlėjimo“ procesus veikiantys veiksniai

Procesas	Parametras	Priklausomybės aprašymas
<i>Plitimas ir advekcija</i>	Savitasis tankis	Sunkesni naftos produktai, turintys didelį savitąjį tankį ir mažą API tankį, plinta lėčiau negu lengvesnieji naftos produktai.
	Naftos klampis	Mažą klampį turintys naftos produktai pasklinda vandens paviršiuje daug greičiau nei didesnio klampio produktai (Smailys ir kt. 2012; ITOPF 2002; API 1999).
	Vėjo greitis	Paprastai, naftos dėmė dreifuoja vėjo kryptimi greičiu, kuris siekia 3,5% vėjo greičio. Kadangi jūros būklė yra vėjo greičio funkcija, todėl didėjant vėjo greičiui – didėja ir jūros bangavimas (API 1999).
	Bangavimas ir turbulencija	Bangavimas ir aktyvi turbulencija paspartina naftos dėmės ir jos fragmentų dispersiją. Didelė naftos dalis išsisklaido vandenyje į smulkius lašelius, kurie gali būti pernešti dideliais atstumais nuo išsiliejimo vietos.
	Srovės	Srovės vaidina svarbų vaidmenį, kuomet kalbama apie naftos judėjimą vandens paviršiumi: kartu su vėju ir bangomis jos ardo naftos dėmę į seriją lygiagrečiai pagal vėjo kryptį išsidėsčiusių siaurų naftos ruožų, vadinamų „pradalėmis“ (Smailys ir kt. 2012; API 1999).
	Naftos stingimo temperatūra	Šis parametras yra laikomas darančiu įtaką veiksniumi tik tuomet, kai išsiliejęs produktas turi aukštą stingimo temperatūrą. Jei vandens temperatūra žemesnė negu išsiliejusio produkto stingimo temperatūra, tai tokiu atveju plitimas sulėtėja arba visiškai nevyksta.
	Vandens temperatūra	Vandens temperatūra gali turėti įtakos išsiliejusio produkto klampai ir stingimo temperatūrai. Šio parametro svarba yra minimali, išskyrus atvejus, kuomet turi įtakos stingimo temperatūrai, pavyzdžiui., kai vandens temperatūra yra tokia pati arba artima išsiliejusio produkto stingimo temperatūrai.
	Druskingumas	Druskingumas yra mažą reikšmę turintis parametras plitimo ir advekcijos atžvilgiu. Kadangi druskingumas turi įtakos jūros vandens tankiui, t. y. druskingumui didėjant – tankis didėja, todėl jis veikia išsiliejusios naftos arba jos produkto plūdumą. Jei išsiliejusios naftos tankis yra artimas vandens tankiui, tai ji gali užimti neutralią plūdumo padėtį vandens stovymėje - nei skęsti, nei plūduriuoti paviršiuje - dėl ko sumažėja galimybė išsiliejusios naftos plitimui.
<i>Garavimas</i>	Išsiliejusios naftos sudėtis ir lakumas	Kuo didesnė dalis komponentų su žemomis virimo temperatūromis yra išsiliejusioje naftoje, tuo sparčiau jie garuoja, tuo didesnis garavimo laipsnis, tuo daugiau jų išgaruoja į atmosferą (ITOPF 2002; API 1999; Smailys ir kt. 2012). Tie naftos komponentai, kurių virimo temperatūra yra žemesnė kaip 200 °C, vidutinio klimato sąlygomis išgaruoja per 24 valandas (ITOPF 2002).
	Dėmės užimamas paviršiaus plotas	Pradinis naftos sklidimo greitis veikia garavimo procesą, nes didėjant paviršiaus plotui, ima greičiau garuoti lengvieji komponentai, t. y. plitimas sustiprina garavimo procesą. Plonesnės, didesnės naftos dėmės garuoja geriau nei storos, mažos tos pačios rūšies ir vienodo tūrio naftos dėmės (ITOPF 2002, API 1999).
	Saulės spinduliuotė	Saulės spindulių energija padidina naftos dėmės paviršiaus temperatūrą, todėl padidėja garavimo proceso mastas ir išgaruoja daugiau komponentų. Esant debesuotumui ir naktį garavimas tęsiasi, tačiau jo greitis yra mažesnis.
	Vėjo greitis ir jūros būklė	Vėjas, pučiantis virš naftos dėmės paviršiaus, paspartina garavimą. Didėjant vėjo greičiui, jūra tampa audringesnė ir gali sukelti pūslų formavimąsi, kas taip pat paspartina garavimą.
	Vandens temperatūra	Analogiškai saulės radiacijai, garavimas didėja didėjant vandens temperatūrai. Jei vandens temperatūra yra aukštesnė nei naftos stingimo temperatūra, tai tuomet išsiliejusi nafta išlieka taki, ko pasekoje plinta ir tuo pačiu garavimo procesas tęsiasi (API 1999).
<i>Dispersija</i>	Naftos klampis	Lengviausiai disperguojasi lengvoji žaliavinė nafta ir šviesieji produktai, kurių klampis mažesnis nei 2000 cSt (1 cSt=0.01 St). Klampesnė nafta disperguojasi lėčiau, bet kokios rūšies nafta ar jos produktai, turintys didesnę nei 20000 cSt klampį (pvz., mazutas prieš transportavimą ir pumpavimą turi būti pašildomas), natūraliai nesidisperguoja. Naftai garuojant arba eroduojant, jos klampis didėja, o natūralios dispersijos mastai mažėja (API 1999; ITOPF 2002).
	Jūros būklė	Naftos sumaišymui su jūros vandeniu reikalinga energija. Dėl stiprių vėjų susidarantių bangų energija yra pagrindinė natūralios dispersijos varomoji jėga. Šiam procesui reikalingas vėjo greitis turi būti didesnis kaip 10 mazgų

Procesas	Parametras	Priklausomybės aprašymas
		(5,14 m/s). Taigi, kuo audringesnė jūra, tuo didesnė galimybė pasireikšti natūralios dispersijos procesui.
	Dėmės storis	Didėjant naftos dėmės storiui, didėja ir naftos kohezija. Be to, kuo storesnė naftos dėmė, tuo sunkiau natūralios dispersijos būdu suskaidyti naftą į mažus lašelius taip, kad jie išliktų suspenduoti vandens storumėje. Esant plonesnei naftos dėmei natūrali dispersija pasireiškia dažniau, nes reikalingas mažesnis turbulencijos (vėjo ir bangų poveikis) kiekis.
	Naftos-vandens kontaktinio paviršiaus įtempimas	Kontaktinio paviršiaus įtempimas veikia naftos gebėjimą skaidytis į mažesnius lašelius bei persiformuoti į dėmę.
	Natūraliai susidarančių paviršiaus veikliųjų medžiagų buvimas	Daugelis naftos rūšių turi natūraliai jų sudėtyje esančių paviršiaus veikliųjų medžiagų, kurios padeda naftai disperguotis vandens storumėje. Šios medžiagos natūraliai prisijungia prie naftos tam, kad palengvintų lašelių formavimąsi ir apsugotų nuo rekoalescencijos.
<i>Tirpimas</i>	Tirpumas vandenyje	Sunkieji žaliavines naftos komponentai yra praktiškai netirpūs jūros vandenyje, o lengvesnieji junginiai, ypač aromatiniai angliavandeniliai, tokie kaip benzenas ir toluenas, yra tirpūs (ITOPF 2002; Smailys ir kt. 2012). Taigi, dauguma ištirpusių angliavandenilių – tai geriau tirpstantys aromatiniai angliavandeniliai (C1-C10). Tirpimo procesas pirmiausiai apima lengvuosius komponentus, savo sudėtyje turinčius žemos virimo temperatūros aromatinių angliavandenilių, dėl jų didesnio tirpumo vandenyje. Dėl šios priežasties nafta, turinti didesnes aromatinių angliavandenilių koncentracijas, tirpimo proceso metu netenka didesnio tūrio (API 1999).
	Vandens temperatūra	Junginiai, kurie ištirpsta šaltame vandenyje arba ledo sąlygomis, tirpale išlieka ilgesnį laiko periodą dėl sulėtėjusio garavimo.
<i>Emulgavimas</i>	Naftos sudėtis ir klampis	Paprastai klampesnė ir sunkesnė nafta, savo sudėtyje turinti didelius asfaltenų ir vašku kiekius (pvz., daugiau nei 0,5 mas. % asfaltenų), yra linkusi formuoti stabilias vandens naftoje emulsijas. Šios emulsijos išlieka stabilios keletą mėnesių po naftos išsiliejimo, net jas apdorojant nusistovėjimo, kaitinimo ar cheminiais metodais. Tačiau mažiau klampios naftos (turinčios mažiau asfaltenų) disperguojasi lengviau ir suformuoja silpnas emulsijas, kurios lengvai išardomos į vandenį ir naftos likučius, esant saulėtam ir ramiam orui arba išmetimo į krantą atveju. Emulsijos labiau linkusios formotis iš naftos, savo sudėtyje turinčios natūralių paviršiaus veikliųjų medžiagų. Išsiliejus benzinui, kerosinui ir dyzeliniam kurui emulsijos beveik niekada nesiformuoja, išskyrus atvejus, kai yra labai žemos temperatūros.
	Jūros būklė	Emulsijų formavimuisi yra būtina natūrali maišymo energija. Kuo ši energija didesnė, tuo emulsija greičiau susiformuoja ir tuo didesnis vandens kiekis gali įeiti į emulsijos sudėtį. Emulsijų formavimasis yra mažiau tikėtinas, esant ramioms jūros sąlygoms (API 1999).
<i>Sedimentacija</i>	Skendinčių dalelių kiekis vandens storumėje	Suspenduotų dalelių kiekiui įtakos turi vandens gylis ir fizinė energija. Sedimentacija yra labai svarbus procesas sekliose, audringose jūros sąlygose, kur dugno nuosėdos yra nuolat resuspenduojamos. Kuo didesnė suspenduotų nuosėdų apkrova, tuo daugiau naftos gali būti adsorbuota ir nusėsti į dugną. Apie 12-300 mg naftos gali adsorbuotis ant vieno kilogramo suspenduotų molio dalelių. Atviroje jūroje (giliavandenėje aplinkoje) suspenduotų dalelių apkrova, 10 metrų gylyje nuo vandens paviršiaus, yra žymiai mažesnė lyginant su netoli kranto esančia aplinka, todėl tokiu atveju sedimentacija dėl adsorbicijos ant suspenduotų dalelių mažai tikėtina. Didelės energijos priekrantės aplinkoje paprastai yra reikiama suspenduotų dalelių kombinacija (nuosėdos ir mikroorganizmai) ir bangų poveikis, kurie sukelia naftos sedimentaciją, kol ji nėra labai paveikta. Tačiau, srityse, kuriose dažni potvyniai, nafta gali būti išmetama į krantą ir palaidojama dėl paplūdimyje vykstančiu ciklu. Įvairių procesų paveikta naftos sedimentacija dėl padidėjusio tankio, kuris tampa artimas supančio vandens tankiui, yra labai retas reiškinys. Kitas veiksnys, kuris gali ženkliai paveikti sedimentacijos greitį, yra naftos išsiliejimas zonose, esančiose arti vandenyno dugno (pvz., per skylę, atsiradusią nuskendusiam arba ant seklumos užplaukusiam laive). Šiuo atveju, nafta kildama į vandens paviršių, su savimi gali neštis suspenduotas nuosėdas.

Procesas	Parametras	Priklausomybės aprašymas
	Savitasis tankis	Kuo didesnis išsiliejusios naftos tankis, tuo mažiau nuosėdų reikia tam, kad nafta pradėtų skęsti. Daugybė sunkiųjų naftos rūšių neplūduriuoja gėlame vandenyje.
<b>Fotooksidacija</b>	Šviesos intensyvumas	Fotooksidacija yra ribojama aukštose platumose, kur yra mažiau saulės šviesos, ypač žiemą. Kaitri vasaros saulė padidina fotooksidacijos greitį, o debesuotumas ir krituliai stabdo paviršinės dėmės fotooksidacijos procesą.
	Fizinė, vandens paviršiuje esančios naftos būklė	Esant audringai jūrai, nafta susimaišo su vandens storumu. Kuo daugiau naftos įmaišoma į vandens storumą, tuo mažesni fotooksidacijos mastai. Taip pat, einant gilyn nuo vandens paviršiaus, šviesos intensyvumas mažėja, ko pasėkoje fotooksidacijos greitis taip pat mažėja. Nafta, kuri buvo veikiamą garavimo ir emulgavimo procesų, gali turėti mažesnį prieinamumą fotooksidacijos procesui.
	Naftos ir saulės šviesos kontaktinis paviršiaus plotas	Kuo didesnis išsiliejusios naftos paviršiaus plotas yra prieinamas saulės spinduliams, tuo didesnė tikimybė, kad naftą veiks fotooksidacijos procesas. Tai galioja tiek naftai, esančiai vandens paviršiuje, tiek disperguotai ar ištirpusiai naftai, kurią saulės šviesa pasiekia vandens storumėje.
<b>Biodegradacija</b>	Naftą skaidančių mikroorganizmų gausa ir įvairovė	Kiekvienas šiame procese dalyvaujantis mikroorganizmas skaido tam tikrą angliavandeniliu grupę, todėl naftos skaidymui reikalingas platus šių organizmų spektras. Didesnėsnaftą skaidančių mikroorganizmų populiacijos dažniausiai būna užterštuose pakrančių vandenyse, kaip antai tuose, kurie yra teršiami reguliaraus laivų eismo arba į kuriuos išleidžiamos pramoninės nuotekos ir neapdorotas dumblas. Plotuose, kurių neveikia antropogeninė tarša, šių mikroorganizmų yra mažiau.
	Vandens temperatūra	Šaltame vandenyje to paties naftos tūrio biodegradacija sulėtėja ir trunka 4 kartus ilgiau esant 4 °C temperatūrai, lyginant su šios naftos biodegradacijos trukme 18 °C temperatūroje. Taip yra todėl, kad esant žemesnėms temperatūroms sulėtėja mikrobų metabolizmo procesai. Taip pat, aukštų temperatūrų ir sekliuose vandenyse, biodegradacija gali sulėtėti dėl streso karščiui.
	Maistinių medžiagų kiekis	Mikroorganizmų augimui reikalingos medžiagos apima vandenį, azotą ir fosforą. Esant ribotam šių medžiagų kiekiui, mikrobų populiacijos augimas taip pat yra ribotas.
	Deguonies kiekis	Dauguma mikrobų gyvena aerobinėje aplinkoje. Naftos angliavandenilių skaidymui labai svarbus deguonies prieinamumas, dėl to biologinis skaidymas greičiau vyksta naftos plėvelėje, kontaktuojančioje su atmosfera ir vandenyje, kuriame daugiau ištirpusio deguonies. Srityse, kuriose yra deguonies stygius, taip pat vyksta naftos biodegradacija, tačiau labai mažu greičiu. Anaerobinėje aplinkoje biodegradacijos metu suardomas naftos kiekis yra labai mažas (API 1999). Biocheminės aerobinės oksidacijos greitis eksperimentuose, modeliuojančiuose natūralios aplinkos sąlygas, sudarė 50-100 g·m <sup>-3</sup> per dieną. Realiuose procesuose jis mažesnis ir priklausimai nuo naftos sudėties ir aplinkos sąlygų būna intervale nuo 0,001 iki 60 g/m <sup>3</sup> per dieną (Smailys ir kt. 2012).
	Naftos sudėtis	Tam tikros naftos ir jos produktų rūšys yra tinkamesnės mikrobinei degradacijai. Nafta ir jos produktai, savo sudėtyje turintys didelius kiekius sunkiųjų komponentų, gali būti netinkami biodegradacijos procesui, dėl per didelių ir kompleksinių molekulių buvimo.
	Vandens druskingumas	Vandens druskingumas turi nedidelę įtaką biodegradacijos procesui, tačiau srityse, su ypač dideliu druskingumu, biodegradacija gali būti slopinama.

**9 priedas.** Naftos dėmės tankesnių darinių išsidėstymas plonoje plėvelėje (Smayls ir kt. 2012)



**10 priedas.** Naftos „dūlėjimo“ procesų sąveika (API 1999; ITOPF 2002)

Procesai	Sąveikos aprašymas
<i>Plitimas, garavimas, tirpimas, dispersija, emulgavimas, fotooksidacija, biodegradacija</i>	Išsiliejusios naftos plitimas sustiprina garavimo, tirpimo, dispersijos, emulgavimo, fotooksidacijos ir biodegradacijos procesus.
<i>Garavimas, fotooksidacija</i>	Didelis kiekis išgaravusios naftos atmosferoje yra veikiamas fotooksidacijos proceso.
<i>Garavimas, emulgavimas</i>	Vykstant garavimui, sustiprėja naftos dėmės emulgavimas, formuojantis storam dumblo sluoksniui ir dervų rutuliukams.
<i>Tirpimas, garavimas, biodegradacija</i>	Dauguma vandenyje ištirpusių naftos komponentų, akimirksniu palieka vandens terpę ir patenka į atmosferą dėl garavimo proceso arba biodegradoja.
<i>Dispersija, garavimas</i>	Natūralios dispersijos procesas sumažina vandens paviršiuje esančios naftos dėmės tūrį, tuo pačiu sumažinant garavimo mastą.
<i>Dispersija, sedimentacija</i>	Dėl natūralios dispersijos, nafta tampa prieinama vandens storumėje esantiems organizmams, ko pasekoje nafta gali nusėsti, nes yra suvartojama ir išskiriama fekalijųpavidalu. Natūraliai disperguoti naftos lašeliai gali prisijungti prie vandenyje suspenduotų nuosėdų, ko pasekoje vyksta sedimentacija.
<i>Dispersija, biodegradacija</i>	Natūraliai disperguota nafta biodegradoja.
<i>Emulgavimas, garavimas</i>	Naftai emulguojantis ir tirštėjant, sumažėja naftos paviršiaus plotas ir tuo pačiu sumažėja garavimo proceso apimtis.
<i>Emulgavimas, plitimas, garavimas, dispersija, fotooksidacija, biodegradacija</i>	Emulsijos susidarymas slopina plitimą, garavimą ir natūralią dispersiją bei lėtina fotooksidaciją ir biodegradaciją.

•

## 11 priedas. Išsiliejusios naftos ir jos produktų šalinimo iš vandens metodai ir priemonės

<b>Metodas, priemonė</b>	<b>Apibūdinimas, taikymas</b>
<b><i>Bonos</i></b>	Bonų panaudojimas, siekiant sulaikyti ir sutelkti plūduriuojančią naftą prieš jos pašalinimą, laikomas idealiu sprendimu, nes jei šių priemonių taikymas konkrečiu atveju yra veiksmingas – tai tuomet nafta būtų nesudėtingai pašalinta iš jūrinės aplinkos.
<b><i>In situ kontroliuojamas deginimas</i></b>	Tai alternatyvus metodas naftos šalinimui. Dėl logistinių sunkumų paimant naftą nuo jūros paviršiaus ir sandėliuojant ją prieš galutinį utilizavimą sausumoje, alternatyvus būdas apima naftos koncentravimą specialiomis ugniai atspariomis bonomis ir padegimą (Karan et al. 2011). Kontroliuojamas deginimas gali efektyviai sumažinti naftos kiekį vandenyje, jei atliekamas tinkamai, tačiau jis gali būti taikomas tik esant silpnam vėjui ir gali sukelti oro taršą (Zahugi et al. 2012).
<b><i>Dispersija</i></b>	Naftos dispersija yra laikoma antru geriausiu sprendimu išsiliejusios naftos šalinimui po bonų panaudojimo. Šiam procesui paprastai naudojami dispergentai. Disperguotos naftos lašeliai lieka vandenyje ir yra išskaidomi bakterijų, saulės šviesos arba abiejų poveikyje. Tačiau dispergentai gali tapti kitų problemų priežastimi, nes jie yra nuodingi (Karan et al. 2011). Taip pat, dauguma dispergentų yra užsiliepsnojančios ir sukelia pavojų sveikatai operatoriams ir potencialią žalą paukščiams, žuvims ir jūrų žinduoliams. Taip pat jie gali užteršti pakrantes ir geriamojo vandens šaltinius (Hussein et al. 2011). Dispergentų veikimas pagrįstas natūralios jūroje esančios naftos dispersijos sustiprinimu (Karan et al. 2011).
<b><i>Biologinis valymas</i></b>	Naftą skaidančių bakterijų (mikroorganizmų), biologinių agentų ir maistinių medžiagų panaudojimasis išsiliejusia nafta užterštam vandeniui arba pakrantėms valyti, siekiant sustiprinti natūralų biodegradacijos procesą, sukėlė ilgalaikį, jau porą dešimtmečių trunkantį, susidomėjimą (Karan et al. 2011; Zahugi et al. 2012).
<b><i>Sorbentai</i></b>	Vienas dažniausiai naudojamų sintetinių sorbentų – tai polipropilenas, kuris pasižymi, didele naftos ir jos produktų sorbcine geba, mažu tankiu, stipriomis hidrofobinėmis savybėmis bei puikiu fiziniu ir cheminiu atsparumu. Dėl šių priežasčių šis sorbentas yra tinkamiausia medžiaga naftos ir jos produktų surinkimui nuo vandens paviršiaus (Wei et al. 2003; Annunciado et al. 2005; Karan et al. 2011). Kitas, taip pat dažnai naudojamas ir panašiomis savybėmis pasižymintis sintetinis sorbentas – tai poliuretanas (Bulletin 1724E-302 2008; Karan et al. 2011). Neorganinių (mineralinių) naftos ir jos produktų sorbentų pavyzdžiai – tai perlitas, aktyvusis grafitas, vermikulitas, organinis molis, ceolotas, silicio aerogelis ir žvyras. Dauguma jų pasižymi silpnu plūdrumu ir maža naftos sorbcijos geba. Apie 6,35 kg molio absorbuoja 3,78 litro naftos. Molis nėra hidrofobiškas, skęsta vandenyje ir reikalauja didelių transportavimo tūrių.

**12 priedas.** Skirtingų formų sorbentų privalumai ir trūkumai (Use of sorbent... 2012)

Sorbentai	Medžiagos	Privalumai	Trūkumai
<b>Birūs</b>	Organinės – įskaitant žieves, durpes, pjuvenas, popieriaus plaušieną, kamštieną, plunksnas, šiaudus, vilną ir žmonių plaukus; Neorganinės – vermikulitas, pemza; Sintetinės – dažniausiai polipropilenas.	Dažnai būna natūraliai gausios arba plačiai prieinamos kaip pramoninių procesų atliekos ar šalutiniai produktai; Gali būti žemesnės kainos.	Sorbentus sunku kontroliuoti, jie gali būti išnešioti vėjo; Sunku regeneruoti ir utilizuoti; Sorbentų ir naftos ar jos produktų mišinį gali būti sunku surinkti nuo vandens;
<b>Uždari</b>	Visos viršuje paminėtos medžiagos gali būti patalpintos į tinklus arba audinius (apvalkalus).	Lengviau pritaikyti ir regeneruoti negu birius sorbentus; Uždaros užtvoros – „bumai“ turi didesnę paviršiaus plotą negu vientisos.	Struktūrinis stiprumas priklauso nuo tinklo ar audinio tvirtumo; Organiniai „bumai“ greitai įmirksta ir skęsta, o naftos ar jos produktų išlaikymas – ribotas.
<b>Vientisi</b>	Sintetinės – dažniausiai polipropilenas.	Galimas ilgalaikis saugojimas; Gana paprasta taikyti ir regeneruoti; Galimas aukštas naftos ar jos produktų regeneravimo iš sorbentų laipsnis, jei naudojama maksimali sorbento sorbcinė geba..	Ribotas efektyvumas sudulėjusiai ir didesnė klampos naftai ar jos produktams; Lėtai degraduoja, o utilizavimo galimybės – ribotos.
<b>Pluoštiniai</b>	Sintetinės – dažniausiai polipropilenas.	Efektyvūs sorbuojant sudulėjusių ir didesnės klampos naftą ar jos produktus.	Mažiau veiksmingi sorbuojant ką tik išsiliejusius mažo ir vidutinio klampumo naftos produktus.

**13 priedas.** Sorbentų mišinių distiliuoto ir Kuršių marių vandens sorbcinė geba

Sorbentų mišinys	Mėginys	Sorbentų mišinių vandens sorbcinė geba, g·g <sup>-1</sup>			
		20 min	40 min	60 min	300 min
<i>Distiliuotas vanduo</i>					
<i>Šiaudai-Durpės (25-75%)</i>	1	3,925	4,689	5,006	8,599
	2	3,607	4,449	4,704	7,775
	<b>Vidurkis</b>	<b>3,766</b>	<b>4,569</b>	<b>4,855</b>	<b>8,187</b>
<i>Šiaudai-Durpės (50-50%)</i>	1	5,038	3,918	7,333	6,175
	2	4,370	4,409	6,462	6,823
	<b>Vidurkis</b>	<b>4,704</b>	<b>4,164</b>	<b>6,897</b>	<b>6,499</b>
<i>Kuršių marių vanduo</i>					
<i>Šiaudai-Durpės (25-75%)</i>	1	2,196	4,156	3,271	8,234
	2	2,930	3,345	3,248	5,883
	<b>Vidurkis</b>	<b>2,563</b>	<b>3,751</b>	<b>3,259</b>	<b>7,058</b>
<i>Šiaudai-Durpės (50-50%)</i>	1	3,257	4,150	2,446	6,161
	2	3,462	3,719	2,925	6,469
	<b>Vidurkis</b>	<b>3,360</b>	<b>3,935</b>	<b>2,686</b>	<b>6,315</b>

**14 priedas.** Maksimali sorbentų sorbcinė geba naudojant žaliavinę naftą ir dyzeliną

Sorbentas/Sorbentų mišinys	Žaliavinės naftos maksimali sorbcinė geba, g·g <sup>-1</sup>	Dyzelino maksimali sorbcinė geba, g·g <sup>-1</sup>
Pjuvenos	3,604±0,155	1,628±0,022
Vilna	9,411±1,264	5,622±0,335
Samanos	8,985±0,196	6,170±0,089
Durpės	7,071±0,274	6,334±0,012
Šiaudai	5,137±0,402	3,867±0,305
Šiaudai-Durpės (25-75%)	5,395±0,035	4,563±0,126
Šiaudai-Durpės (50-50%)	4,125±0,037	3,227±0,050

**15 priedas.** Vandens paviršiuje išsiliejusios žaliavinės naftos kiekis sorbentuose, vandenyje ir atmosferoje

Sorbentas/ Sorbentų mišinys	Mėginys		Naftos kiekis sorbente		Išgaravusios naftos kiekis		Naftos kiekis vandenyje	
			gramais nuo išlieto kiekio	% nuo išlieto kiekio	gramais nuo išlieto kiekio	% nuo išlieto kiekio	gramais nuo išlieto kiekio	% nuo išlieto kiekio
Durpės	po 30 min	1	2,012	23	<b>0,177</b>	<b>2</b>	6,505	75
		2	1,877	22			6,640	76
	<b>Vidurkis</b>		<b>1,945</b>	<b>22</b>			<b>6,572</b>	<b>76</b>
	po 60 min	1	2,081	24	<b>0,297</b>	<b>3</b>	6,316	73
		2	1,892	22			6,505	75
	<b>Vidurkis</b>		<b>1,987</b>	<b>23</b>			<b>6,410</b>	<b>74</b>
	po 90 min	1	1,944	22	<b>0,410</b>	<b>5</b>	6,340	73
		2	1,921	22			6,363	73
	<b>Vidurkis</b>		<b>1,932</b>	<b>22</b>			<b>6,352</b>	<b>73</b>
Vilna	po 30 min	1	1,804	21	<b>0,211</b>	<b>2</b>	6,679	77
		2	1,860	21			6,623	76
	<b>Vidurkis</b>		<b>1,832</b>	<b>21</b>			<b>6,651</b>	<b>77</b>
	po 60 min	1	1,691	19	<b>0,316</b>	<b>4</b>	6,687	77
		2	2,459	28			5,919	68
	<b>Vidurkis</b>		<b>2,075</b>	<b>24</b>			<b>6,303</b>	<b>72</b>
	po 90 min	1	2,891	33	<b>0,417</b>	<b>5</b>	5,386	62
		2	3,237	37			5,040	58
	<b>Vidurkis</b>		<b>3,064</b>	<b>35</b>			<b>5,213</b>	<b>60</b>
Samos	6,555 6,325	1	1,672	19	<b>0,121</b>	<b>1</b>	6,901	79
		2	1,902	22			6,671	77
	<b>Vidurkis</b>		<b>1,787</b>	<b>21</b>			<b>6,786</b>	<b>78</b>
	po 60 min	1	1,800	21	<b>0,200</b>	<b>2</b>	6,694	77
		2	2,044	23			6,450	74
	<b>Vidurkis</b>		<b>1,922</b>	<b>22</b>			<b>6,572</b>	<b>76</b>
	po 90 min	1	1,596	18	<b>0,285</b>	<b>3</b>	6,813	78
		2	1,875	22			6,534	75
	<b>Vidurkis</b>		<b>1,736</b>	<b>20</b>			<b>6,673</b>	<b>77</b>
Šiaudai	po 30 min	1	2,044	24	<b>0,266</b>	<b>3</b>	6,384	73
		2	2,129	24			6,299	72
	<b>Vidurkis</b>		<b>2,086</b>	<b>24</b>			<b>6,342</b>	<b>73</b>
	po 60 min	1	1,839	21	<b>0,418</b>	<b>5</b>	6,437	74
		2	1,920	22			6,356	73
	<b>Vidurkis</b>		<b>1,879</b>	<b>21</b>			<b>6,397</b>	<b>74</b>
	po 90 min	1	2,399	28	<b>0,501</b>	<b>6</b>	5,794	67
		2	2,350	27			5,843	67
	<b>Vidurkis</b>		<b>2,375</b>	<b>27</b>			<b>5,818</b>	<b>67</b>
Šiaudai- Durpės (25-75%)	po 30 min	1	5,241	60	<b>0,148</b>	<b>2</b>	3,305	38
		2	4,852	56			3,694	42
	<b>Vidurkis</b>		<b>5,046</b>	<b>58</b>			<b>3,500</b>	<b>40</b>
	po 60 min	1	5,509	63	<b>0,300</b>	<b>3</b>	2,885	33
		2	5,285	61			3,109	24
	<b>Vidurkis</b>		<b>5,397</b>	<b>62</b>			<b>2,997</b>	<b>34</b>
	po 90 min	1	5,429	62	<b>0,374</b>	<b>4</b>	2,891	33
		2	5,091	59			3,229	37
	<b>Vidurkis</b>		<b>5,260</b>	<b>61</b>			<b>3,060</b>	<b>35</b>
Šiaudai- Durpės (50-50%)	po 30 min	1	4,954	57	<b>0,171</b>	<b>2</b>	3,569	41
		2	4,982	57			3,541	41
	<b>Vidurkis</b>		<b>4,968</b>	<b>57</b>			<b>3,555</b>	<b>41</b>
	po 60 min	1	4,816	55	<b>0,278</b>	<b>3</b>	3,600	41
		2	5,484	63			2,932	34
	<b>Vidurkis</b>		<b>5,150</b>	<b>59</b>			<b>3,266</b>	<b>38</b>
	po 90 min	1	4,287	49	<b>0,394</b>	<b>5</b>	4,013	46
		2	4,194	48			4,106	47
	<b>Vidurkis</b>		<b>4,240</b>	<b>49</b>			<b>4,060</b>	<b>47</b>

**16 priedas.** Sorbentų sugerto Kuršių marių vandens kiekis žaliavinės naftos sorbcijos metu

Sorbentas/ Sorbentų mišinys	Mėginys	Įgerto Kuršių marių vandens kiekis, g		
		30 min	60 min	90 min
<i>Durpės</i>	1	12,690	10,026	15,890
	2	9,686	9,810	12,790
	<b>Vidurkis</b>	<b>11,188</b>	<b>9,918</b>	<b>14,340</b>
<i>Vilna</i>	1	9,076	8,299	9,865
	2	8,506	7,787	9,265
	<b>Vidurkis</b>	<b>8,791</b>	<b>8,043</b>	<b>9,565</b>
<i>Samanos</i>	1	14,093	15,128	17,345
	2	12,627	17,370	16,818
	<b>Vidurkis</b>	<b>13,360</b>	<b>16,249</b>	<b>17,081</b>
<i>Šiaudai</i>	1	4,599	5,357	5,276
	2	4,560	5,615	5,508
	<b>Vidurkis</b>	<b>4,580</b>	<b>5,486</b>	<b>5,392</b>
<i>Šiaudai-Durpės (25-75%)</i>	1	4,184	8,831	6,724
	2	7,402	6,944	8,425
	<b>Vidurkis</b>	<b>5,793</b>	<b>7,888</b>	<b>7,574</b>
<i>Šiaudai-Durpės (50-50%)</i>	1	6,300	7,742	9,118
	2	6,540	8,322	9,677
	<b>Vidurkis</b>	<b>6,420</b>	<b>8,032</b>	<b>9,397</b>

17 priedas. Vandens paviršiuje išsiliejusio dyzelino kiekis sorbentuose, vandenyje ir atmosferoje

Sorbentas	Mėginys		Dyzelino kiekis sorbente		Išgaravusio dyzelino kiekis		Dyzelino kiekis vandenyje	
			gramais nuo išlieto kiekio	% nuo išlieto kiekio	gramais nuo išlieto kiekio	% nuo išlieto kiekio	gramais nuo išlieto kiekio	% nuo išlieto kiekio
Durpės	po 30 min	1	3,748	45	0,178	2	4,386	53
		2	4,249	51			3,885	47
	<b>Vidurkis</b>		<b>3,999</b>	<b>48</b>			<b>4,136</b>	<b>50</b>
	po 60 min	1	4,839	58	0,482	6	2,991	36
		2	4,289	52			3,541	43
	<b>Vidurkis</b>		<b>4,564</b>	<b>55</b>			<b>3,266</b>	<b>39</b>
	po 90 min	1	4,368	53	0,885	11	3,059	37
		2	4,757	57			2,670	32
	<b>Vidurkis</b>		<b>4,563</b>	<b>55</b>			<b>2,865</b>	<b>34</b>
Vilna	po 30 min	1	3,697	44	0,149	2	4,466	54
		2	4,745	57			3,418	41
	<b>Vidurkis</b>		<b>4,221</b>	<b>51</b>			<b>3,942</b>	<b>47</b>
	po 60 min	1	5,143	62	0,328	4	2,841	34
		2	4,170	50			3,814	46
	<b>Vidurkis</b>		<b>4,656</b>	<b>56</b>			<b>3,328</b>	<b>40</b>
	po 90 min	1	4,405	53	0,506	6	3,401	41
		2	5,315	64			2,491	30
	<b>Vidurkis</b>		<b>4,860</b>	<b>58</b>			<b>2,946</b>	<b>35</b>
Samos	po 30 min	1	4,323	52	0,063	1	3,926	47
		2	4,483	54			3,766	45
	<b>Vidurkis</b>		<b>4,403</b>	<b>53</b>			<b>3,846</b>	<b>46</b>
	po 60 min	1	4,729	57	0,342	4	3,241	39
		2	4,578	55			3,392	41
	<b>Vidurkis</b>		<b>4,654</b>	<b>56</b>			<b>3,316</b>	<b>40</b>
	po 90 min	1	5,474	66	0,588	7	2,250	27
		2	5,287	64			2,437	29
	<b>Vidurkis</b>		<b>5,381</b>	<b>65</b>			<b>2,343</b>	<b>28</b>
Šiaudai	po 30 min	1	3,011	36	0,104	1	5,197	63
		2	2,038	24			6,170	74
	<b>Vidurkis</b>		<b>2,524</b>	<b>30</b>			<b>5,684</b>	<b>68</b>
	po 60 min	1	2,896	35	0,239	3	5,177	62
		2	2,954	36			5,119	62
	<b>Vidurkis</b>		<b>2,925</b>	<b>35</b>			<b>5,148</b>	<b>62</b>
	po 90 min	1	2,238	27	0,294	4	5,780	70
		2	2,760	33			5,258	63
	<b>Vidurkis</b>		<b>2,499</b>	<b>30</b>			<b>5,519</b>	<b>66</b>
Šiaudai-Durpės (25-75%)	po 30 min	1	5,485	66	0,275	3	2,552	31
		2	5,265	63			2,772	33
	<b>Vidurkis</b>		<b>5,375</b>	<b>65</b>			<b>2,662</b>	<b>32</b>
	po 60 min	1	5,726	69	0,485	6	2,101	25
		2	5,709	69			2,118	25
	<b>Vidurkis</b>		<b>5,717</b>	<b>69</b>			<b>2,110</b>	<b>25</b>
	po 90 min	1	5,547	67	0,714	9	2,051	25
		2	6,651	80			0,947	11
	<b>Vidurkis</b>		<b>6,099</b>	<b>73</b>			<b>1,499</b>	<b>18</b>
Šiaudai-Durpės (50-50%)	po 30 min	1	5,294	64	0,156	2	2,862	34
		2	5,339	64			2,817	34
	<b>Vidurkis</b>		<b>5,317</b>	<b>64</b>			<b>2,839</b>	<b>34</b>
	po 60 min	1	5,372	65	0,381	5	2,559	31
		2	5,480	66			2,451	29
	<b>Vidurkis</b>		<b>5,426</b>	<b>65</b>			<b>2,505</b>	<b>30</b>
	po 90 min	1	5,358	64	0,580	7	2,374	29
		2	6,102	73			1,630	20
	<b>Vidurkis</b>		<b>5,730</b>	<b>69</b>			<b>2,002</b>	<b>24</b>

**18 priedas.** Sorbentų sugerto Kuršių marių vandens kiekis dyzelino sorbcijos metu

Sorbentas/ sorbentų mišinys	Mėginys	Įgerto Kuršių marių vandens kiekis, g		
		30 min	60 min	90 min
<i>Durpės</i>	1	17,23	17,889	18,332
	2	17,632	17,842	16,768
	<b>Vidurkis</b>	<b>17,431</b>	<b>17,866</b>	<b>17,550</b>
<i>Vilna</i>	1	6,841	5,402	7,245
	2	5,125	6,419	5,306
	<b>Vidurkis</b>	<b>5,983</b>	<b>5,911</b>	<b>6,275</b>
<i>Samanos</i>	1	2,893	2,660	1,878
	2	3,101	2,228	2,142
	<b>Vidurkis</b>	<b>2,997</b>	<b>2,444</b>	<b>2,010</b>
<i>Šiaudai</i>	1	11,587	12,364	15,341
	2	13,253	12,122	14,260
	<b>Vidurkis</b>	<b>12,420</b>	<b>12,243</b>	<b>14,800</b>
<i>Šiaudai-Durpės (25-75%)</i>	1	15,242	14,787	15,662
	2	14,758	14,932	12,906
	<b>Vidurkis</b>	<b>15,000</b>	<b>14,859</b>	<b>14,284</b>
<i>Šiaudai-Durpės (50-50%)</i>	1	10,467	12,380	11,415
	2	9,833	12,347	11,052
	<b>Vidurkis</b>	<b>10,150</b>	<b>12,364</b>	<b>11,234</b>

**19 priedas.** Visuminės anglies kiekis sorbentuose

Sorbentas	Visuminės anglies kiekis (TC),%	Vidurkis, %
<i>Šiaudai</i>	49,81	49,71
	49,60	
<i>Samanos</i>	45,85	45,97
	46,09	
<i>Durpės</i>	48,65	48,72
	48,78	
<i>Vilna</i>	46,23	46,53
	46,83	

**20 priedas.** Vandens paviršiuje išlietos žaliavinės naftos ir dyzelino sorbcinė geba, naudojant sorbentus ir jų mišinius

Sorbentas/ sorbentų mišinys	Mėginys	Sorbcinė geba, g·g <sup>-1</sup>		
		30 min	60 min	90 min
<i>Žaliavinė nafta</i>				
<i>Durpės</i>	1	1,363	1,226	1,599
	2	1,419	1,280	1,567
	<b>Vidurkis</b>	<b>1,391</b>	<b>1,253</b>	<b>1,583</b>
<i>Vilna</i>	1	1,203	1,127	1,927
	2	1,240	1,639	2,158
	<b>Vidurkis</b>	<b>1,221</b>	<b>1,383</b>	<b>2,043</b>
<i>Samanos</i>	1	1,115	1,200	1,064
	2	1,268	1,363	1,250
	<b>Vidurkis</b>	<b>1,191</b>	<b>1,282</b>	<b>1,157</b>
<i>Šiaudai</i>	1	1,363	1,226	1,599
	2	1,419	1,280	1,567
	<b>Vidurkis</b>	<b>1,391</b>	<b>1,253</b>	<b>1,583</b>
<i>Šiaudai-Durpės (25-75%)</i>	1	1,828	1,909	1,849
	2	1,755	1,903	2,217
	<b>Vidurkis</b>	<b>1,792</b>	<b>1,906</b>	<b>2,033</b>
<i>Šiaudai-Durpės (50-50%)</i>	1	1,765	1,791	1,786
	2	1,780	1,827	2,034
	<b>Vidurkis</b>	<b>1,772</b>	<b>1,809</b>	<b>1,910</b>
<i>Dyzelinas</i>				
<i>Durpės</i>	1	1,249	1,613	1,456
	2	1,416	1,430	1,586
	<b>Vidurkis</b>	<b>1,333</b>	<b>1,521</b>	<b>1,521</b>
<i>Vilna</i>	1	2,465	3,429	2,937
	2	3,163	2,780	3,543
	<b>Vidurkis</b>	<b>2,814</b>	<b>3,104</b>	<b>3,240</b>
<i>Samanos</i>	1	2,882	3,153	3,650
	2	2,989	3,052	3,525
	<b>Vidurkis</b>	<b>2,935</b>	<b>3,102</b>	<b>3,587</b>
<i>Šiaudai</i>	1	2,007	1,931	1,492
	2	1,359	1,970	1,840
	<b>Vidurkis</b>	<b>1,683</b>	<b>1,950</b>	<b>1,666</b>
<i>Šiaudai-Durpės (25-75%)</i>	1	1,828	1,909	1,849
	2	1,755	1,903	2,217
	<b>Vidurkis</b>	<b>1,792</b>	<b>1,906</b>	<b>2,033</b>
<i>Šiaudai-Durpės (50-50%)</i>	1	1,765	1,791	1,786
	2	1,780	1,827	2,034
	<b>Vidurkis</b>	<b>1,772</b>	<b>1,809</b>	<b>1,910</b>