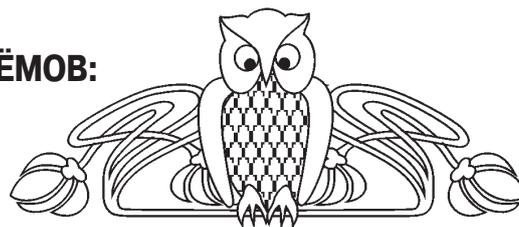




УДК [691.175.5/8+533.583]:665.61

ПОЛИМЕРНЫЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ СБОРА НЕФТЕПРОДУКТОВ С ПОВЕРХНОСТИ ВОДОЁМОВ: ОБЗОР РУССКОЯЗЫЧНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ ЗА 2000–2017 ГГ. (ЧАСТЬ 3)



Т. А. Байбурдов, А. Б. Шиповская

Байбурдов Тельман Андреевич, кандидат химических наук, доцент кафедры полимеров на базе ООО «АКРИПОЛ» Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, директор ООО «АКРИПОЛ», Саратов, bta@acrypol.ru

Шиповская Анна Борисовна, доктор химических наук, заведующий кафедрой полимеров на базе ООО «АКРИПОЛ» Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, shipovskayaab@yandex.ru

Осуществлен поиск и проведён анализ научной, патентной и научно-технической литературы на русском языке за 2000–2017 гг., посвящённой проблемам разработки и практического применения полимерных сорбентов для сбора разливов нефти и нефтепродуктов с поверхности водоёмов, а также очистки водных сред. Рассмотрены промышленно выпускаемые в РФ полимерные нефтесорбенты. Проанализированы научные исследования в области наиболее перспективных полимерных материалов с высокой сорбционной способностью к углеводородам. Выделены основные классы современных полимерных сорбционных материалов, даны характеристики предлагаемых нефтесорбентов. Оценена перспективность применения полимерных сорбентов указанных классов для очистки поверхностей водоёмов от нефтяных разливов.

Ключевые слова: полимер, сорбент, нефть, углеводороды.

DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-3-285-298

(Часть 1, 2. Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2018. Т. 18, вып. 1. С. 36–44; вып. 2. С. 145–153).

Одним из интенсивных источников загрязнения окружающей среды является нефтедобывающая и нефтеперерабатывающая отрасли промышленности. Загрязнение воды нефтепродуктами происходит как при добыче и транспортировке нефти, так и при ее переработке. Вследствие низкой растворимости в воде накопление нефти и нефтепродуктов происходит в первую очередь на поверхности водоёмов. В этой связи ликвидация разливов нефти и нефтепродуктов с поверхности водоёмов занимает особое место в экологической защите населения и охране окружающей природной среды.

К настоящему времени для очистки воды от нефти и нефтепродуктов используют различные методы, среди которых наиболее перспективны

сорбционные методы с использованием сорбентов на основе полимерного сырья синтетического, искусственного и природного происхождения. Основными требованиями, предъявляемыми к полимерным сорбентам, позволяющим при минимальных затратах максимально эффективно ликвидировать последствия разливов нефти и нефтепродуктов на акваториях и избежать экологической катастрофы [1–3], являются: гидрофобность, высокая нефтеёмкость, плавучесть (способность удерживаться на поверхности воды), способность к удерживанию нефти при удалении сорбента с акватории, легкость утилизации или биоразлагаемость, устойчивость к разрушению в водной среде, возможность многократной регенерации, простота эксплуатации, эффективность работы в широком диапазоне температур, нетоксичность и оптимальная стоимость.

В обзоре [4] систематизированы литературные источники до 2004 г. по адсорбентам, используемым для ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов на водной поверхности. Наибольшее распространение на данный период получили материалы на основе пенополиуретанов, микробаллонов терморезистивных смол, нетканых волокнистых материалов из полиэтилен-полипропиленовых термопластов, волокнистых носителей из смеси алкилкарбонных соединений с полибутадиеном либо окисленных целлюлозосодержащих продуктов. Для удешевления производства сорбентов в их состав предложено вводить отходы льнопроизводства, хлопкового прядильного производства и др.

В обзорной работе [5] рассмотрены особенности процессов очистки воды от нефти и нефтепродуктов полимерными сорбентами на основе пенополистирола (гранулы, волокно), измельченных шин, каучуковой крошки, карбамидоформальдегидной (куски, порошок) и фенолформальдегидной смолы (порошок), поролон (листовой, гранулированный), синтепона, лавсана (волокно). Показано влияние на эффективность удаления нефтепродуктов из природных и сточных вод свойств и структуры этих материалов.

В настоящей работе приведен обзор полимерных нефтесорбентов, разработанных и ис-



следуемых в РФ в последние 15 лет. Рассмотрим сначала коммерчески доступные полимерные сорбенты, предназначенные для сбора нефти и нефтепродуктов с поверхности водоемов.

Сорбенты на основе вспененных карбаминоформальдегидных смол

Приведенный в работе [6] анализ российского рынка сорбционных материалов нефте-

продуктов показал, что среди полимерных сорбентов первое место занимает «Униполимер-М», второе – «Униполимер-Био» [7] (рис. 1). Они изготовлены из вспененных (карбаминоформальдегидных смол с включением добавок различной химической природы (разработка ООО НПП «Сибэксорб СФУ» Сибирского федерального университета г. Красноярск).

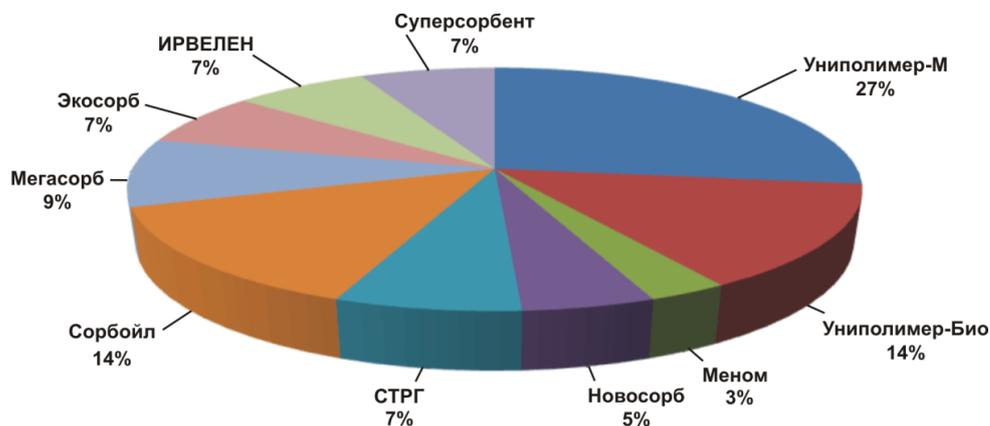


Рис. 1. Диаграмма структуры рыночных долей основных видов сорбентов нефтепродуктов на российском рынке [6]

Сорбент «Униполимер-М» производится в соответствии с технологией, защищенной патентами РФ [8, 9]. Включен в региональную целевую программу «Аварийный запас 2016–2020 гг.», под руководством Сибирского и Северо-Западного региональных Центров МЧС. Развитая пористая поверхность сорбента позволяет за короткое время поглощать значительное количество нефти и нефтепродуктов, устраняя возможность расширения масштабов загрязнения. Степень очистки воды от нефти составляет 98–99.5%, сорбционная емкость – 43–67 г/г (г нефтепродукта на г сорбента), скорость сорбции – 0.8–1.5 мм нефти/с. Отработанный сорбент удаляют с обрабатываемой поверхности и транспортируют на утилизацию или подают к отжимному устройству (возможно отделение до 95–97% нефти и нефтепродуктов). Результаты исследования физико-химических свойств, в частности гидрофильности, полимерного композита «Униполимер-М» в нативной и прессованной формах, приведены в [10, 11]. Данный сорбент способен к самостоятельному разложению в природных условиях и может рассматриваться в качестве эффективного средства для рекультивации земель [12, 13].

Биоокисляющий сорбент «Униполимер-Био» представляет собой комплексный биопрепарат на основе сорбента «Униполимер-М» и закрепленных в его порах нефтеокисляющих культур

микроорганизмов. Легко внедряется в толщу нефтяного слоя, существенно снижает продолжительность детоксикации нефти, предотвращает вымывание микроорганизмов из мест обработки, поддерживает водный баланс. Активность в разрушении нефти биосорбентом складывается из трёх основных компонентов: биодеструкции (40–60% активности, в зависимости от температуры, аэрации, типа нефти и пр.), физико-химических факторов (10–18%) и природных процессов самоочищения (20–30% активности).

В статье [14] приведены результаты научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ по созданию и внедрению в производство нефтепоглощающих полимерных сорбентов серий «Униполимер-М», «Униполимер-Био», а также композиционного многофункционального препарата «Меном». Показана эффективность их использования для локализации проливов нефти на водных поверхностях и болотах; глубокой очистки воды и промышленных стоков от нефтепродуктов на промышленных очистных сооружениях, в том числе автомоечных узлах и пропарочных станциях, нефтебазах и ремонтных предприятиях; для быстрого поглощения и нейтрализации проливов легковоспламеняющихся и легкоиспаряющихся токсичных жидкостей. Исследуемые материалы не вызывают нарушения экологического равновесия в экосистемах и



не оказывают отрицательного воздействия на биотипы различного трофического уровня.

Волокнистые *Melt Blowing* материалы

В настоящее время в качестве высокоэффективных адсорбентов нефти и нефтепродуктов все более широкое применение находят синтетические волокнистые материалы, полученные методом распыления расплава полимера газовым потоком (*Melt Blowing*) [15, 16]. В качестве сырья используют гранулированный полиэтилен, полипропилен, полиэтилентерефталат, а также вторичные термопласты, полученные путем утилизации пластиковых бутылок, одноразовых шприцев, пакетов, посуды и др. Такие материалы представляют собой волокнистую массу из когезивно скрепленных в местах контакта полимерных волокон. Когезионные контакты между волокнами позволяют исключить использование в производстве таких материалов дополнительных процессов иглопробивания, сшивания и т.п. Технология *Melt Blowing* позволяет придавать сорбирующим элементам формоустойчивость и конструктивную определенность.

Основными параметрами *Melt Blowing* материалов, определяющими их сорбционные характеристики, являются плотность и диаметр волокон, которые варьируют в пределах 0.05–0.5 г/см³ и 5–500 мкм соответственно (рис. 2) [15]. Другими характерными свойствами являются высокая адсорбционная способность к нефти и нефтепродуктам, большой объем пустот между волокнами, проницаемость для жидкостей и газов. Нефтеудерживающая способность данных сорбентов в статических условиях достигает более 30 г/г, значительно превосходя по этому параметру предназначенные для сбора нефтепродуктов традиционные композиционные материалы. Изготовленные в виде рулонов, шлангов, плавающих подушек они могут служить для удаления нефти с поверхности воды, защиты берегов водоемов и сбора вытекших нефтепродуктов при аварийных ситуациях на предприятиях и транспорте. Данные сорбенты обладают высокой способностью к регенерации без значительной потери сорбционной емкости при последующих применениях.

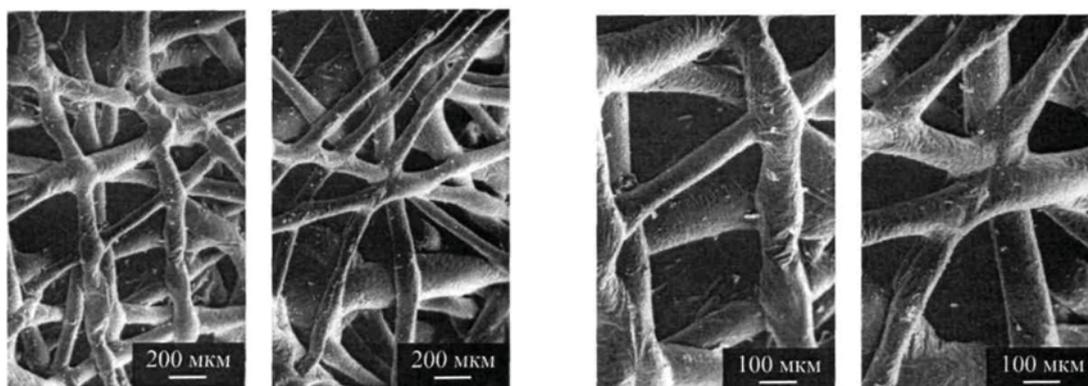


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения разных участков срезов полимерного волокнистого *Melt Blowing* материала [15]

По технологии *Melt Blowing* в Томском государственном архитектурно-строительном университете (ТГАСУ) разработан высокоэффективный волокнистый сорбент на основе товарного полипропилена, полиэтилентерефталата либо отходов изделий из данных полимеров [17]. Описание технологической линии по производству сорбента и исследование его нефтесорбционных свойств приведены в [18]. Сорбент представляет собой тонковолокнистую ватоподобную массу с диаметром волокна 100–250 мкм, насыпной плотностью 110–180 кг/м и порозностью 81–81.5%. Для сорбента на основе полипропилена поглощательная емкость по сбору нефтепродуктов в режиме промокания составляет 7.0–22.0 г/г, сорбционная

способность по сбору нефтепродуктов в режиме безнапорной фильтрации 5.0–9.0 г/г, на основе полиэтилентерефталата – 8.0–13.0 г/г и 3.0–9.0 г/г соответственно. Материал регенерируемый, его свойства полностью восстанавливаются после механического отжима, который можно повторять до 50 раз. Он намного легче воды и характеризуется высокой плавучестью. Его можно применять при температурах ниже нуля. Исследования эффективности использования волокнистых *Melt Blowing* сорбентов для сбора нефти и нефтепродуктов с водных и грунтовых поверхностей описаны в работе [19].

Данному полимерному сорбенту присвоен товарный знак «ИРВЕЛЕН». Производство орга-



низовано на фирме Microfaser-Repco GmbH (Германия, г. Гифхорн). В РФ продается под товарным знаком «ИРВЕЛЕН-М марка 1», «ИРВЕЛЕН-М марка 2» и «ИРВЕЛЕН-М (М)» [20]. Занимает 7% отечественного рынка нефтесорбентов (см. рис. 1).

Микрогелевые полисахаридсодержащие материалы

ООО «НПО БиоМикроГели» выпускает запатентованный продукт БиоМикроГель®, переводящий находящиеся в воде нефтепродукты из стандартного в «желеобразное» состояние, предотвращая их растекание и воспламенение [21]. Разработка запатентована как в РФ [22], так и за рубежом [23]. Сорбент БиоМикроГель® предназначен для обработки загрязнений от нефти или нефтепродуктов и может быть использован для сбора пленок нефти, масел, мазута, топлив и углеводородов с целью очистки поверхности воды и водных потоков.

Согласно изобретению [22, 23] «микрогели» представляют собой дисперсии полимерных коллоидных частиц диаметром 0.01–1 мкм, способных набухать в жидкой среде вследствие электростатического или стерического отталкивания между заряженными группами, стабилизированные поверхностно-активными веществами (ПАВ). Используют коллоидные растворы природных полисахаридов и их производных: низкозамещенную (<40%) карбоксиметилцеллюлозу и ее соли с алифатическими аминами (бутиламин, бензиламин, этилендиамин, гексаметилендиамин); хитозан со степенью деацетилирования 90–97%; пектиновые вещества с остаточным количеством метоксигрупп <25%. Молекулярная масса продуктов варьируется в пределах 20–200 кДа, при этом высокомолекулярные (> 200 кДа) и низкомолекулярные (< 20 кДа) производные полисахаридов не применимы для данной технологии. «Микрогели» полисахаридов получают путем физической ассоциации или химической сшивки с использованием ангидридов и активированных эфиров дикарбоновых кислот, диизоцианидов, диизоцианатов и других сшивающих агентов. В качестве ПАВ используют биоразлагаемые соединения, что обеспечивает экологическую безопасность данной технологии.

Смесь «микрогелей» полисахаридов с ПАВ образует устойчивую пену, при нанесении которой на поверхность водной среды с нефтью или нефтепродуктами происходит «капсулирование» нефтяной пленки на поверхности раздела фаз с формированием «желеобразной» массы, пригодной для механического извлечения с поверхности воды.

Перейдем теперь к рассмотрению научных исследований в области наиболее перспективных полимерных нефтесорбентов.

Пенополимерные сорбенты

Пористые полимерные сорбенты находят широкое применение для сбора нефти и нефтепродуктов, поскольку производятся в промышленных масштабах и часто являются отходами производства. Открытая ячеистая структура и высокая олеофильность материалов обеспечивают эффективность их использования в качестве нефтепоглотителей. Типичными представителями таких сорбентов служат поролон, карбамидные пенопласты, материалы на основе полиуретановой пены и др. [24–26]. Такие материалы способны поглощать порядка 50 г нефти на 1 г сорбента, характеризуются высокой скоростью сорбции, плавучестью после сбора нефти. Отличительная особенность данных сорбентов – возможность регулирования ячеистой структуры в широком диапазоне в процессе получения.

Сорбционные особенности пенополимерных сорбентов на основе различных типов индивидуальных полимеров и их смесей подробно рассмотрены в [27]. Показана принципиальная возможность регулирования процесса сорбции нефти и нефтепродуктов с водной и грунтовой поверхности в зависимости от объемной массы, морфологических особенностей макроструктуры сорбентов на основе пенополиолефинов, пенополивинилхлорида, пенополистирола, ударопрочного полистирола, пенополиамида, пенополиуретана, а также на основе смесей полиамида с полимерами стирола, смесей полиэтилена, полистирола и ударопрочного полистирола, смесей полиэтилена и акрилонитрил-бутадиен-стирольных (АБС) пластиков. Разработанные сорбенты отличаются высокой селективностью по нефти и нефтепродуктам, технологичностью применения в аварийных условиях, возможностью их оперативного сбора с водной и грунтовой поверхности от отделения от нефтепродуктов, а также способностью к многократной регенерации.

В работе [28] пенополимерные сорбенты получали на основе вторичного полипропилена с индексом расплава 4.2 г/10 мин. Для вспенивания полимера в полимерную композицию вводили 5% азодикарбонамида (газообразователя) и 0.5% стеарата цинка. Для сшивания полимерной матрицы использовали 1.0% пероксида дикумила, а для увеличения гидрофобности 3% нефтяного битума. Пеноматериалы получали экструзией при температуре 170–200°C. Сорбенты представляли собой газонаполненные, сшитые, гидрофобные материалы с закрытой ячеистой макроструктурой



и объемной массой от 30 до 510 кг/м³. Установлено, что процесс сорбции нефти протекает избирательно и в значительной степени зависит от объемной массы сорбента и размера ячейки. Наибольшая сорбционная емкость зафиксирована для сорбентов с объемной массой 25 кг/м³ и средним диаметром ячейки 0.9–1.0 мм. С увеличением объемной массы сорбента (30–510 кг/м³) сорбционная емкость понижается. В то же время с повышением содержания нефти в составе очищаемого субстрата от 15 до 50 мас.% сорбционная емкость сорбентов возрастает. Показано также, что максимальная сорбционная емкость 7.7 г/г по дизельному топливу достигается на сорбентах с объемной массой 510 кг/м³. Для компрессорного и трансформаторного масел максимальная сорбционная емкость 7.9–8.0 г/г реализуется на сорбентах с объемной массой 320 кг/м³.

В работах [29, 30] дана классификация пенополимерных нефтяных сорбентов по 14 основным признакам, приведены результаты оценки критериев, определяющих качество и эффективность использования пенополимерных сорбентов в процессе локализации и ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов. Для выработки эффективного комплекса мероприятий, направленных на локализацию и ликвидацию аварийных разливов определены базовые критерии выбора пенополимерных сорбентов. Дано подробное описание этих критериев с учетом специфики сорбционных процессов на водной поверхности.

Авторы [31] получили нефтяной сорбент на основе пенополиуретана и шелухи гречихи без использования предварительной обработки последней. В ходе опытов выявлено, что открытопористая структура эластичного пенополиуретана позволяет сорбировать большое количество нефти и нефтепродуктов. Нефтеемкость сорбента в условиях тонкой пленки нефти на поверхности воды составляет 5–7.5 г/г, чистой нефти – 5–8 г/г. Получение сорбента предполагается в двух вариантах: в стационарных условиях и на мобильных установках в режиме чрезвычайных ситуаций в виде матов или бонов, а также в виде крошки, что предпочтительнее.

Авторами [5] получен древесно-полистирольный волокнистый материал для сбора нефти и нефтепродуктов, содержащий в качестве наполнителя окорку осины (10–60 мас.% фракции 0.5–1.0 мм). В качестве полимерного компонента для приготовления сорбента использовали гранулы (диаметр ~1 мм) вспененного полистирола и крошку (~3–5 мм) бытовых отходов полистирольного пенопласта. Формирование волокнистых композитов проводили взрывным автогидролизом

смеси вспененного полистирола и окорки осины при достаточно мягких условиях (температура 130°C, время 60 с, давление 3 МПа) без применения связующих. Исследовано влияние содержания древесного наполнителя на емкость сорбентов по нефти и нефтепродуктам в широком интервале температур [32]. Установлено, что значения нефтеемкости древесно-полистирольных волокнистых сорбентов с содержанием до 35–40 мас.% окорки осины превышает нефтеемкость чистого волокна полистирола, полученного в идентичных условиях. Максимальное значение нефтеемкости составляет 8.5–9.5 г/г. Таким образом, по количеству собранной нефти разработанный древесно-полистирольный сорбент не уступает ряду промышленных волокнистых нефтесобирателей.

Авторами [33] разработан дисперсный сорбент на основе пенополиуретана и отходов зерновых производств, позволяющий проводить ликвидацию углеводородных загрязнений с водных поверхностей. Исследовано влияние формы и размера зерна крошки сорбента на поглощающую способность по отношению к нефтепродуктам и нефти различных месторождений. Показано, что оптимальной поглощающей способностью ~16 г/г в сочетании с «плавучестью» обладает сорбент с размером зерна крошки ~0.125 см³. Полуужесткая структура обуславливает многократность (до 10 циклов) использования сорбента с регенерацией поглощенного продукта путем отжатия до 70–80 мас.%.

Материалы на основе переработки вторичных полимеров

В работе [34] проведено исследование использования полимерных материалов, синтезированных в лабораторных условиях на основе промышленных образцов каучуков (СКС, ДССК, СКН-26) в результате окислительного хлорфосфорилирования [35], в качестве сорбентов для удаления тонких нефтяных пленок. Модификация каучуков указанным способом приводит к образованию объемно-пористых продуктов с сорбционной емкостью: 0.34–0.49 г/г (СКС), 0.35–0.45 г/г (ДССК), 0.34–0.42 г/г (СКН-26). Полученные модификаты гидрофобны и обладают хорошей плавучестью после сорбции нефти.

Авторы [36] изучали сорбционные свойства материала на основе вторичного полиэтилентерефталата, получаемого осаждением полимера из его раствора в бензиловом спирте с добавкой дибутилфталата (пластификатора). Сорбционный материал представлял собой мелкодисперсный порошок. Установлено, что сорбент обладает



высокой эффективностью очистки воды от нефтепродуктов (99%) и ионов тяжелых металлов ($\text{Cu}^{2+} = 85\%$, $\text{Pb}^{2+} = 58\%$). Достаточная масса сорбента для очистки воды от нефтепродуктов составляет 0.5 г/100 мл.

В [37] рассмотрены новые типы пенополимерных сорбентов, полученных механохимическим синтезом при температуре 413–483 К из смеси вторичного полиэтилена с АБС-сополимером. В качестве модификаторов экструзии использовали 5% азодикарбонамида (порофор), 1% пероксида дикумила (сшивающий агент), 0.5% стеарата цинка (улучшитель текучести расплава), 5% графт-сополимера полиэтилена с сополимером стирола и акрилонитрила (компатибилизатор), а также 3–5% нефтяного битума (гидрофобизатор). Установлено, что сорбенты способны к селективному сбору нефти и нефтепродуктов с водной поверхности. Максимальное значение сорбционной емкости: 30.6 г/г (нефть), 25.2 г/г (дизельное топливо), 20.0 г/г (компрессорное масло), 19.6 г/г (трансформаторное масло). Сорбенты предназначены для многократного использования и по своей эффективности превосходят сорбенты на основе исходных полимерных компонентов смеси.

В [38] охарактеризованы сорбционные особенности пенополимерных сорбентов на основе смеси полиамида, полиуретана и АБС-пластика. Установлена закономерность изменения сорбционной емкости по нефти и нефтепродуктам в зависимости от соотношения компонентов смеси, объемной массы сорбентов, диаметра ячеек и пор. Показано влияние температуры окружающей среды, толщины нефтяной пленки на водной поверхности и кратности регенерации сорбента на сорбционную емкость материала.

В работе [39] приведены результаты исследований по применению отходов волокнистого полипропилена в качестве сорбента для очистки нефтесодержащих сочных вод транспортных предприятий. Показано, что оптимальное удаление нефтепродуктов и взвешенных веществ реализуется при плотности загрузки материала 75 кг/м³ и скорости фильтрации 1 м/ч. При этом эффект очистки по нефтепродуктам составляет в среднем 78–79%, по взвешенным веществам – 80–81%. На основании проведенных исследований разработаны рекомендации по применению отходов волокнистого полипропилена в системах очистки нефтесодержащих сточных вод на Транспортном РУП «Локомотивное депо Лунинец» Республики Беларусь.

В статье [40] описан способ получения нефтяных порошкообразных сорбентов из отходов

полиолефинов (бывших в употреблении сельскохозяйственной и упаковочной пленки, тары, отходов кабельной промышленности и т.п.) путем охлаждения раствора полимера в алкилбензолах или n-алканах до парафинообразной массы с последующим ее измельчением в водной среде, отгонкой растворителя и сушки. Оценка эффективности использования выделенных порошков в качестве сорбентов нефти и нефтепродуктов показала, что сорбент, рассыпанный по поверхности пятна нефти, связывает ее за счет действия адгезионных сил. В результате на поверхности воды образуется твердый агломерат, который легко убирается любым механическим способом, например, с использованием ковшей из металлической сетки. Максимальная сорбционная емкость порошков, полученных из отходов полиолефинов, составляет 2.9–4.0 см³/г в зависимости от природы сорбирующей жидкости (нефть, бензин, машинное масло, дизельное топливо, гептан, толуол).

Авторами [41] исследована сорбционная способность гидрофобных волокнистых сорбентов, полученных по разработанной в ТГАСУ *Melt Blowing* технологии из отходов термопластичных полипропилена (дробленые одноразовые шприцы, пленки, катушки) и полиэтилен-терефталата (упаковки, емкости для напитков и т.д.), к ряду ионов металлов (Cu, Zn, Cr, Co, Ni, Pb, V и др.) в водных средах. В экспериментах варьировали диаметр волокон, плотность их укладки в материале, степень гидрофобности сорбента. Установлено, что оба волокнистых материала обладают примерно одинаковой сорбционной способностью, определяемой индивидуальными свойствами извлекаемых элементов. Предложен механизм сорбции ионов металлов из водных сред гидрофобными волокнистыми сорбентами.

Сорбенты из синтетических полимеров

В статье [42] рассмотрен способ получения композитного криогель-сорбента на основе поливинилового спирта и дисперсного наполнителя – железосодержащего осадка, выделенного на водозаборе Академгородка г. Томск. Для получения криогелевого материала хлопчатобумажный нетканый материал на основе целлюлозы толщиной 1.3 мм пропитывали водной суспензией поливинилового спирта с наполнителем, замораживали при –22°C в течение 20 ч, затем размораживали при 20°C в течение 4 ч. В результате получали криогелевые материалы, обладающие макропористой структурой, упругими и эластичными свойствами, хорошей термоустойчивостью (рис. 3).

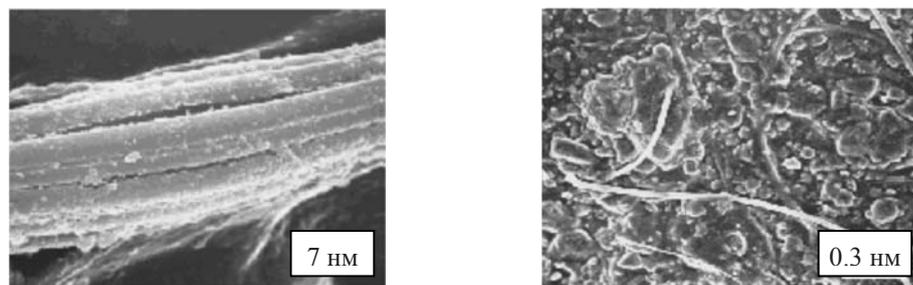


Рис. 3. СЭМ-фотографии криогель-сорбента на основе поливинилового спирта и железосодержащего модификатора [42]

Исследованы сорбционные свойства криогель-сорбента по отношению к нефти и фенолу при очистке воды. Установлено, что наиболее высокой фенол- и нефтепоглощающей способностью обладает криогель-сорбент на основе термообработанного (250°C) наполнителя. Степень одноступенчатой очистки воды составляет 89.5 и 93.5% по нефти и фенолу соответственно. Выявлено, что степень извлечения нефти с использованием криогель-сорбента несколько снижается по сравнению с использованием индивидуальной дисперсии железосодержащего осадка, а степень извлечения фенола значительно увеличивается. Это связано с уменьшением площади удельной поверхности и содержания пор наполнителя при формировании криогель-сорбента, а также с увеличением содержания поливинилового спирта и соответственно гидроксильных групп на поверхности материала, образующих водородные связи с молекулами фенола.

Авторами [43] получены эффективные сорбенты на основе нетканых материалов из полипропилена и полиэфира для сбора нефти и нефтепродуктов с поверхностей акваторий. Выявлено влияние структурных характеристик материалов (толщина полотна, диаметр волокон, плотность их упаковки в полотне) на их сорбционную емкость.

Оптимальные условия получения формованных композитов на основе смесей порошков нанодисперсного полиэтилена, целлюлозы, диоксида кремния и ультрадисперсных углеродных материалов описаны в [44]. Полученные пористые композиты обладают заданными сорбционными и физико-механическими характеристиками. Статическая ёмкость по керосину составляет $1.54 \text{ см}^3/\text{г}$. Вследствие умеренной гидрофобности не осаждаются в воде, поэтому могут использоваться для очистки поверхности водоёмов от нефти и нефтесодержащих продуктов.

В работах [45, 46] разработан способ получения сорбирующего материала для сбора нефти и нефтепродуктов с твердых, жидких и газообраз-

ных сред в виде полимерного нетканого полотна из скрепленных гидрофобных полиолефиновых (полиэтилен, полипропилен и др.) и гидрофильных (полиэфир, полиамид), либо гидрофобизированных (на основе карбоксилатных латексов) волокон с объемной плотностью $0.01\text{--}0.06 \text{ г}/\text{см}^3$ и толщиной $0.5\text{--}5.0 \text{ см}$. Сорбирующий материал обладает высокой нефтеемкостью в широком диапазоне положительных и отрицательных температур при многократном его использовании. Максимальная нефтеемкость материала составляет $53.2 \text{ г}/\text{г}$.

Физико-химические аспекты получения стеклообразных нефтесорбентов различных форм и кажущейся плотности из пеностекла, пенополистирола и полиуретанов, а также исследование кинетики их нефтепоглощения освещены в [47–49]. Установлен специфический характер кинетических кривых нефтепоглощения, обусловленный стеклообразным состоянием поверхности материала [50, 51]. Определены перспективные области практического применения полученных результатов.

Сорбенты на основе целлюлозосодержащего (полисахаридсодержащего) и другого природного полимерного сырья

В работе [52] получен сорбент для сбора проливов углеводородных масел и эмульсий на основе коры сосны, лиственницы и пихты, экстрагированной водно-органическими смесями и гидрофобизированной полиметилсилоксановой жидкостью. Установлено, что 1 г модифицированной коры с размером частиц $0.3\text{--}0.5 \text{ мм}$ способен удерживать до 5 г углеводородного масла и до 8 г концентрированной эмульсии типа масло–вода. Максимальная эффективность гидрофобизации и поглощения масла с водной поверхности достигается для коры лиственницы и сосны, полученной после экстракции смесями вода–метилцеллозольв и вода–метилцеллозольв–диметилформамид. Сорбционная очистка предлагаемыми сорбентами может осуществляться нанесением материала по поверхности пролива либо применением крупных



блоков или матов, содержащих сорбционный материал в качестве набивки. Насыщенные нефтепродуктами сорбенты после механического отжима могут быть использованы в качестве топлива, а без дополнительной обработки – при производстве кирпича и керамзитового гравия.

В [53] изучена возможность использования карбоксиметилированной древесины сосны, полученной суспензионным способом, в качестве сорбента нефтепродуктов и бактерий нефтедеструкторов *Rhodococcus equi*, *Micrococcus flavus*. Показано, что карбоксиметилированные производные из древесины сосны с содержанием карбоксиметильных групп 10.2–12.5% обладают нефтеемкостью 6.1–6.5 г/г, что превышает нефтеемкость исходной древесины сосны почти в 1.5 раза. Использование бактерий-нефтедеструкторов делает возможным многократное использование сорбента.

Результаты исследований магнитных сорбентов, полученных на основе модифицированных и немодифицированных древесных опилок, обладающих способностью к удалению тонких нефтяных пленок с поверхности воды, представлены в [54]. Модифицирование древесных опилок осуществляли окислительным хлорфосфорилированием с последующим гидролизом. Магнитные свойства задавали иммобилизацией наночастиц Fe_3O_4 в полимерной матрице. Поглощающая емкость магнитных сорбентов составляет 2 г/г. Сорбенты обладают способностью длительно удерживать поглощенную нефть и легко извлекаются из воды магнитными ловушками.

Рецептуростроение композиционных материалов на основе вторичного полимерного сырья рассмотрено в работах [55, 56]. В качестве связующего использовали отходы пленочного производства полиолефинов, в качестве наполнителя – целлюлозосодержащие бытовые отходы («TetraPak»-упаковку, картонно-бумажную тару, древесные опилки) и пенополистирол. Проведены эксперименты по влиянию природы наполнителя и состава композита на его нефтепоглощающую способность. Показана перспективность использования данных сорбционных материалов для борьбы с разливами нефти и нефтепродуктов при авариях

В статье [57] методом обращенной газовой хроматографии определены удельные удерживаемые объемы ряда органических соединений при адсорбции на поверхности активированного углеродного гидратцеллюлозного волокна. Рассчитаны изостерические теплоты сорбции, изменения энтропии и энергии Гиббса, определены вклады в теплоту адсорбции функциональных

групп. Показана перспективность использования углеродного гидратцеллюлозного волокна для очистки воды от фенола, толуола, нефти.

В работах [58, 59] показана перспективность практического использования полимолекулярных комплексов хитозана с синтетическими (поливиниловым спиртом) и биополимерами (метилцеллюлозой, белками молочной сыворотки, желатином) в качестве сорбционных материалов для очистки воды от нефтепродуктов, фенолов, ионов металлов. Установлены закономерности поведения материалов на основе полимолекулярных комплексов при различных эксплуатационных воздействиях, что позволяет получать полимерные сорбенты, покрытия и пленки с повышенной эффективностью.

В [60] исследованы поверхностно-активные, сорбционные, солюбилизующие и диспергирующие свойства полимерных форм гуматов и сульфогуматов из выветрившихся углей Шубаркольского месторождения (Казахстан). Значения поверхностного натяжения исследуемых систем варьируются в пределах 39.1–68.5 мН/м, критические концентрации мицеллообразования – $(0.125–6.25) \cdot 10^{-3}$ моль/л. Сорбция гуминовых сорбентов по фенолу и бензолу составляет 50–75%, нефтеемкость – 3.4–4.0 г/г. Новые формы гуминовых веществ, полученные из отходов угледобычи, представляют интерес как доступные и эффективные деструкторы нефти и нефтезагрязнений. Простая технология производства, доступность, низкая стоимость и уникальный комплекс свойств определяют перспективность их использования в качестве диспергирующих нефтесорбентов для устранения нефтяного загрязнения на воде.

Авторами [61] изучены физико-химические свойства гидрофобизованных сорбентов, полученных из гидролизных лигнинов различного происхождения. Показано, что новые сорбенты эффективны для сорбции нефти и нефтепродуктов с водной поверхности, обладают в нефтенасыщенном состоянии длительной плавучестью, легко собираются с водной поверхности в виде твердого композита с нефтепродуктом и пригодны для утилизации в виде порошкообразного или гранулированного топлива. Нефтепоглощительная способность данных сорбентов составляет 1.6–2.1 г/г (бензин), 1.7–2.4 г/г (дизельное топливо), 1.9–2.4 г/г (печное топливо), 1.9–2.5 г/г (мазут М-100).

Биогибридные полимерные материалы

В последние 10–15 лет все большую популярность приобретают гибридные полимерные сорбционные материалы с биологической составляющей, например, коммерческий сорбент



«Униполимер-Био» [7, 14]. Они перспективны не только для очистки нефтесодержащих природных, промышленных и бытовых сточных вод, но и для биоремедиации загрязненных углеводородами объектов окружающей среды. Биологическим «инструментом» биогибридных материалов являются иммобилизованные в полимерном носителе микроорганизмы [3].

Авторы [62] исследовали процесс извлечения н-додекана из водной эмульсии неткаными материалами из полипропиленового и акрилонитрильного волокон с иммобилизованными клетками нефтеокисляющих микроорганизмов *Pseudomonas* и *Rhodococcus*. Показана высокая эффективность процесса извлечения углеводорода (до уровня ПДК 0.05 мг/л) и возможность многократного использования биосистемы за счет саморегенерации сорбента. На примере сточной воды автомойки с суммарным содержанием нефтепродуктов 74 мг/л установлено, что достижение ПДК углеводородов возможно через 18 ч экспозиции.

В работе [63] описана технология локальной очистки сточных вод с использованием консорциума бактерий *Bacillus brevis*, *Arthrobacter species* и *Serratia* (препарат «Ленойл»), иммобилизованных на синтепоне. Степень биодеструкции углеводородов и их производных микроорганизмами биопрепарата «Ленойл», иммобилизованными на синтепоновой матрице, составляет 99.3% за трое суток экспозиции.

Авторы [64] на примере товарной нефти Альметьевского месторождения (Республика Татарстан) изучали деструкцию ее компонентов в присутствии композитных гранул агар-агара с гречишной и ячменной шелухой и микроорганизмов рода *Rhodococcus*, *Pseudomonas*, *Corynebacterium*, *Flavobacterium*, *Micrococcus*,

Arthrobacter, *Mycobacterium* и *Bacillus*. Эксперименты проводили в двух вариантах: с консорциумами из 3 и 10 видов микроорганизмов. Показано, что развитие углеводородокисляющих бактерий в присутствии гранул сорбента с гречишной шелухой происходит значительно быстрее, чем в опытах с гранулами с ячменной шелухой. Нефтедеструкция консорциумом из 3 культур, иммобилизованных на сорбенте с гречишной шелухой, составила 66%, а консорциумом из 10 культур, иммобилизованных на том же сорбенте, – 85%.

В публикациях [3, 65, 66] описаны исследования нефтесорбционных свойств биогибридных нетканых материалов, полученных методом аэродинамического формования, из полипропилена, сополимера акрилонитрила с метилакрилатом и полиэфира с инкорпорированными биогенными элементами и иммобилизованными углеводородокисляющими бактериями *Rhodococcus qingshengii* и *Leucobacter aridicollis* (рис. 4, 5). В качестве источников биогенных элементов использовали каркасы клеточных стенок водных растений семейства Рясковые (*Lemnaceae*) и предварительно подготовленный сфагновый мох (*Sphagnum*). Показано, что клеточная культура иммобилизуется на поверхности сорбента с образованием монослоя. Коэффициент сорбционной емкости материала по мазуту достигает 70 г/г при 20°C, степень биодеградации нефти – 98% за 25 сут. Установлено также, что в присутствии биогибридного материала происходит дегградация не только алканов, но и трудно биоразлагаемых ароматических углеводородов до экологически безопасных соединений.

Авторами работы [67] фильерным способом получены волокнистые материалы на основе трех типов полимеров, содержащих алкильные, карбонильные и нитрильные функциональные

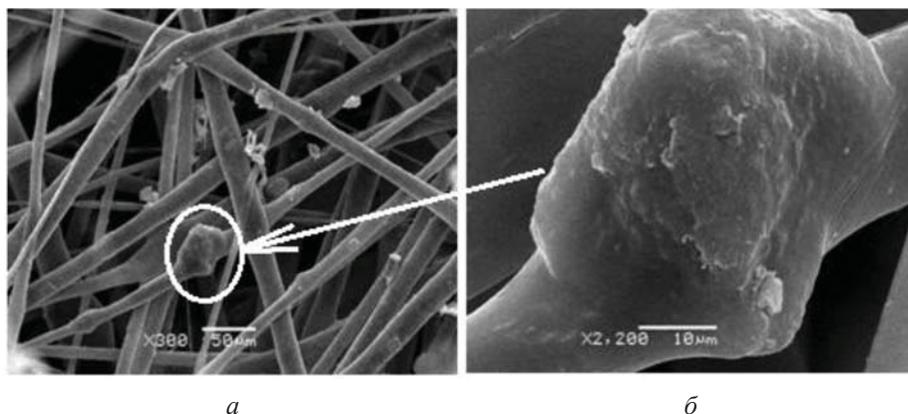


Рис. 4. Микрофотография среза образца биогибридного материала на основе сополимера акрилонитрила с метилакрилатом: а – общий вид волокон, диаметр 3–50 мкм; б – частица растения семейства Lemnaceae в полимерном волокне [3]

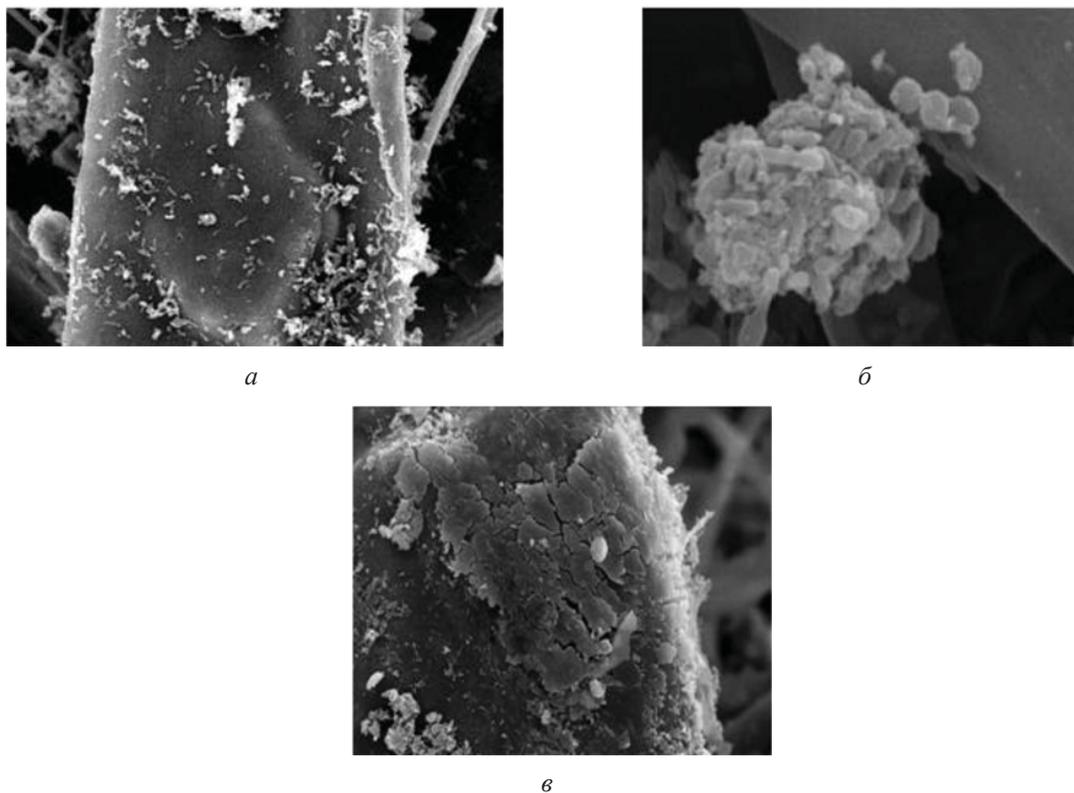


Рис. 5. Морфология бактериальных клеток на поверхности волокон биогибридного материала на основе сополимера акрилонитрила с метилакрилатом: а – монослой клеток бактериальной ассоциации углеводородокисляющих микроорганизмов; б – образование микроколонии растения семейства Lemnaceae; в – образование биопленки растения семейства Lemnaceae [3]

группы, различающиеся толщиной, поверхностными характеристиками волокон и плотностью их упаковки в полотне. На основе данных матриц разработаны биогибридные сорбенты путем иммобилизации нефтедеградирующих бактерий рода *Rhodococcus sp.* Проведена оценка возможности использования биогибридных материалов в качестве сорбентов для ликвидации нефтяных разливов на акваториях. Сорбционная емкость биосорбентов в отношении нефти составляет 8.1–26.5 г/г.

В работе [68] проведен анализ токсичности нетканых полимерных материалов на основе полипропилена, полиэфира, сополимера акрилонитрила-метилакрилата, используемых в качестве сорбентов для очистки акваторий от нефтезагрязнений. При этом использовали биолюминесцентную тест-систему на основе морских светящихся бактерий *Photobacterium phosphoreum*. Все исследованные образцы нетканых материалов не показывают выраженного ингибирующего эффекта на эмиссионную активность фотобактерий при длительной инкубации (до 48 ч). Это в соответствии с действующими критериями позволяет отнести данные нетканые полимерные сорбенты к классу

нетоксичных материалов. Установлено, что морские фотобактерии *Photobacterium phosphoreum* способны эффективно заселять поверхность волокон и межволоконное пространство нетканых матриц с образованием микроколоний и флоккул. Такие биогибридные структуры могут быть использованы для биотестирования водных сред на присутствие токсичных веществ.

Таким образом, приведенный в работе обзор русскоязычной научной, патентной и научно-технической литературы показал перспективность применения для сбора нефти и нефтепродуктов с поверхности водоемов, а также очистки углеводородзагрязненных водных сред как коммерчески доступных полимерных сорбентов, так и многих из вышеобсуждаемых лабораторных образцов. Максимальная сорбция по нефти для промышленных сорбентов «Униполимер-М» достигает 43–67 г/г; «ИРВЕЛЕН» на основе полипропилена 7.0–22.0 г/г (режим промокания) и 5.0–9.0 г/г (режим безнапорной фильтрации), на основе полиэтилентерефталата – 8.0–13.0 г/г и 3.0–9.0 г/г соответственно. Сорбент «БиоМикроГель®» переводит находящиеся в воде нефтепродукты в «желеобразное» состояние, предотвращая



их растекание и воспламенение. Максимальная сорбция для лабораторных сорбционных материалов достигает по нефти 53.2 г/г (нетканое полотно из скрепленных гидрофобных и гидрофильных волокон); по мазуту 70 г/г (биогибридные нетканые материалы из полипропилена, сополимера акрилонитрила с метилакрилатом и полиэфира); по дизельному топливу, компрессорному и трансформаторному маслу 19.6–25.2 г/г (пенополимерные сорбенты из смеси вторичного полиэтилена с акрилонитрил-бутадиен-стирольным сополимером); по бензину и мазуту 1.6–2.5 г/г (гидрофобизованные гидролизные лигнины).

Благодарности

Работа выполнена в рамках договора (№ 17/1105-1 от 11.05.2017) между Саратовским национальным исследовательским государственным университетом имени Н. Г. Чернышевского и ООО «АКРИПОЛ» в 2017 г.

Список литературы

1. Каменщиков Ф. А., Богомольный Е. И. Удаление нефтепродуктов с водной поверхности и грунта. М. ; Ижевск : Ин-т компьютерных исследований, 2006. 528 с.
2. Генис А. В., Байдаков Б. В., Синдеев А. А., Андрианова Л. Н., Идиатулов Р. К. Оценка сорбционных свойств полипропиленовых нетканых материалов, используемых для сбора нефтепродуктов // Нетканые материалы. Продукция, оборудование, технологии. 2012. № 3. С. 24–28.
3. Кащеева П. Б. Создание новых функциональных материалов для очистки водных сред от нефти и нефтепродуктов : дис. ... канд. хим. наук. М., 2014. 107 с.
4. Сироткина Е. Е., Новоселова Л. Ю. Материалы для адсорбционной очистки воды от нефти и нефтепродуктов // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. Т. 13, № 3. С. 359–377.
5. Веприкова Е. В., Терещенко Е. А., Чесноков Н. В., Щипко М. Л., Кузнецов Б. Н. Особенности очистки воды от нефтепродуктов с использованием нефтяных сорбентов, фильтрующих материалов и активных углей // J. of Sib. Federal Univ. Chemistry. 2010. № 3. С. 285–304.
6. Ботин Г. В., Серебренникова Ю. Г., Кайзер Ю. Ф., Мелкозеров В. М. Исследования свойств полимерных сорбентов, используемых при разливах дизельных топлив // Состояние и перспективы развития социально-культурного и технического сервиса : материалы I Всерос. науч.-практ. конф. / под ред. В. И. Беляева. Бийск : Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2013. С. 195–197.
7. URL: <http://sibecosorb.ru/kratko-o-sorbentah/> (дата обращения: 29.06.2018).
8. Пат. 2587440 РФ. Композиция для получения сорбента на основе карбамидоформальдегидной смолы / Мелкозеров В. М., Васильев С. И., Лапушова Л. А. ; опубл. 2016. Бюл. № 17.
9. Пат. 2593160 РФ. Полимерная композиция для пенопласта / Мелкозеров В. М., Васильев С. И., Орتمان А. С. ; опубл. 2016. Бюл. № 21.
10. Лапушова Л. А., Васильев С. И. Результаты исследования структуры полимерных сорбентов «Униполимер-М» для ликвидации техногенных разливов нефти и нефтепродуктов // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2015. № 6. С. 17–21.
11. Васильев С. И., Лапушова Л. А., Мелкозеров В. М., Матвейкина Я. В., Горбунова Л. Н. Результаты исследования гидрофильности полимерных сорбентов серии «Униполимер» // Системы. Методы. Технологии. 2016. № 1 (29). С. 135–139.
12. Мелкозеров В. М., Васильев С. И., Вельп А. Я., Крыльшкин Р. Н., Марьянчик Д. И. Эксплуатационные свойства полимерных сорбентов // J. of Sib. Federal Univ. Engineering & Technologies. 2011. № 4. С. 369–379.
13. Левченко А. Г., Витковский М. И., Куркин В. А., Федотова А. С. Рекультивация почв сельскохозяйственного назначения с применением сорбента «Униполимер-М» // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2013. № 10. С. 42–54.
14. Мелкозеров В. М., Васильев С. И., Горбунова Л. Н. Сравнительный анализ характеристик полимерных сорбентов // Машиностроение и безопасность жизнедеятельности. 2013. № 3. С. 10–14.
15. Вертячих И. М., Жукалов В. И. Полимерные волокнистые Melt Blowing материалы для ликвидации аварий с разливами нефти и нефтепродуктов // Чрезвычайные ситуации : образование и наука. 2011. Т. 6, № 1. С. 53–58.
16. Кравцов А. Г., Марченко С. А., Зотов С. В. Полимерные волокнистые фильтры для преодоления экологических последствий чрезвычайных ситуаций. Гомель : ГГТУ им. П. О. Сухого, 2008. 280 с.
17. URL: <http://inotomsk.ru/products/vysokoeffektivnyy-sorbent-na-osnove-voлокnistykh-polimernykh-materialov/> (дата обращения: 29.06.2018).
18. Отмахов В. И., Филоненко Д. А., Волокитин Г. Г., Скрипникова Н. К., Авхимович А. В. Технологическая линия по производству полимерного волокнистого сорбента для очистки водных объектов от нефти и нефтепродуктов // Экология промышленного производства. 2007. № 2. С. 74–77.
19. Волокитин Г. Г., Отмазов В. И., Кузьменко Н. И., Петрова Е. В., Гонеев В. А. Сорбенты на основе полимерных волокон и их использование на предприятиях химической, радиохимической и нефтеперерабатывающей промышленности // Энергетика, технология, экология, безопасность. 2006. № 2. С. 78–81.
20. URL: <https://irvelen.com/> (дата обращения: 29.06.2018).
21. URL: <http://biomicrogel.com/> (дата обращения: 29.06.2018).
22. Пат. 2550425 РФ. Способ сбора нефти или нефтепродуктов с поверхности воды (варианты) / Шулепов И. Д., Елагин А. А., Миронов М. А. ; опубл. 2015.



23. *Elagin A. A., Mironov M. A., Shulepov I. D.* Material for skimming oil or oil products from the surface water and method for its utilisation (alternative versions). WO2015190951 A1, CA2951633A1, EP3156470A1, US20170130110. URL: <https://www.google.com/patents/WO2015190951A1?cl=ru> (дата обращения: 29.06.2018).
24. *Самойлов Н. А., Хлесткин Р. Н., Шеметов А. В., Шаммазов А. А.* Сорбционный метод ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов. М. : Химия, 2001. 189 с.
25. *Кулиев Т. Ф.* Способы очистки грунта от нефтепродуктов на объектах железнодорожного транспорта. Иркутск : Изд-во ИрГУПС. 2003. 195 с.
26. *Ксенофонтов М. А.* Пенополиуретаны. Структура и свойства // Вестн. БГУ. Сер. 1. 2011. № 3. С. 48–52.
27. *Кахраманлы Ю. Н.* Пенополимерные нефтяные сорбенты. Экологические проблемы и их решения. Баку : Элм, 2012. 305 с.
28. *Кахраманлы Ю. Н., Аджамов К. Ю.* Исследование процесса сорбции нефти и нефтепродуктов пенополимерными сорбентами при аварийных разливах на поверхности грунта // Нефть и газ Западной Сибири : материалы Международ. науч.-техн. конф., посвящ. 55-летию Тюмен. гос. нефтегаз. ун-та. Т. 4 / отв. ред. О. Ф. Данилов. Тюмень : ТюмГНГУ, 2011. С. 321–324.
29. *Кахраманлы Ю. Н.* Критерии подбора пенополимерных сорбентов в процессе локализации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов на водной поверхности // Вода : Химия и экология. 2012. № 5. С. 70–75.
30. *Кахраманлы Ю. Н.* Классификация пенополимерных нефтяных сорбентов // Вода : Химия и экология. 2012. № 7. С. 39–43.
31. *Чикина Н. С., Мухамедшин А. В., Зенитова Л. А.* Сорбент на основе пенополиуретана и шелухи гречихи для сбора нефтяных разливов // Успехи в химии и химической технологии. 2007. Т. 21, № 5 (73). С. 38–42.
32. *Веприкова Е. В., Терещенко Е. А., Чесноков Н. В., Кузнецов Б. Н.* Волокнистые древесно-полистирольные сорбенты для ликвидации нефтяных загрязнений // J. of Sib. Federal Univ. Chemistry. 2011. № 4. P. 27–37.
33. *Чикина Н. С., Мухамедшин А. В., Анкудинова А. В., Зенитова Л. А., Сироткин А. С., Гарабаджиу А. В.* Снижение экологической нагрузки от разливов нефти и нефтепродуктов с помощью сорбента на основе пенополиуретана и отходов зерновых культур // Вестн. Казан. технол. ун-та. 2009. № 6. С. 184–192.
34. *Магеррамов А. М., Азизов А. А., Алоسمанов Р. М., Керимова Э. С., Буниятзаде И. А.* Использование полимеров в качестве сорбентов // Молодой учёный. 2015. Т. 8 4, № 4. С. 38–41.
35. *Магеррамов А. М., Азизов А. А., Алоسمанов Р. М., Буниятзаде И. А.* Исследование продуктов окислительного хлорфосфорилирования альфа-олефинов (гексена, октена, децена) в качестве реагентов для удаления тонкой пленочной нефти // Изв. вузов. Прикл. химия и биотехнология. 2012. Т. 2, № 1. С. 165–170.
36. *Бухарова Е. А., Татаринцева Е. А., Ольшанская Л. Н.* Исследование сорбционных свойств материала на основе полиэтилентерефталата для очистки сточных вод от нефтепродуктов и ионов тяжелых металлов // XXI век : итоги прошлого и проблемы настоящего плюс. Пенза : Изд-во Пенз. гос. технол. ун-та, 2014. № 1 (17). С. 118–122.
37. *Кахраманлы Ю. Н.* Особенности сорбции нефтепродуктов пенополимерными сорбентами на основе смеси полиэтилена и акрилонитрил-бутадиен-стирольного пластика // Вода : Химия и экология. 2012. № 1. С. 65–70.
38. *Кахраманов Н. Т., Гаджиева Р. Ш.* Сорбционные особенности пенополимерных сорбентов на основе смеси полиамида, полиуретана и АБС-сополимера // Транспорт и хранение нефтепродуктов. 2014. № 1. С. 47–53.
39. *Грузинова В. Л.* Вторичное использование отходов химической промышленности в системах очистки нефтесодержащих сточных вод // Вестн. Полоцк. гос. ун-та. Сер. Ф. Прикладные науки. Строительство. 2007. № 12. С. 151–155.
40. *Почивалов К. В., Бурмистрова М. Ю., Владимиров А. В., Голованов Р. Ю., Юров М. Ю., Сиганов Д. Л.* Получение и использование сорбентов нефти и нефтепродуктов из отходов полиолефинов // Экология и промышленность России. 2005. № 10. С. 1–12.
41. *Петрова Е. В., Асташкина А. П., Филоненко Д. А., Отмахов В. И., Изаак Т. И., Волокитин Г. Г.* Исследование перспектив использования гидрофобных волокнистых сорбентов для очистки вод от ионов металлов // Изв. ТПУ. 2007. Т. 310, № 2. С. 136–140.
42. *Сироткина Е. Е., Погадаева Н. И., Фуфаева М. С.* Криогель-сорбент на основе поливинилового спирта и железосодержащего осадка для удаления нефти и фенола из воды // Изв. Том. политехн. ун-та. 2010. Т. 317, № 3. С. 49–53.
43. *Дедов А. Г., Белоусова Е. Е., Кащеева П. Б., Беляева Е. И., Омарова Е. О., Лобакова Е. С., Иванова Е. А., Идиатулов Р. К., Генис А. В., Бузник В. М.* Эффективные сорбирующие полимерные материалы для сбора нефти и нефтепродуктов // Хим. технология. 2013. Т. 10, № 14. С. 606–617.
44. *Бабунова М. В., Идрисов И. Ф., Бабунов А. А., Ахметханов Р. М.* Сорбционно-активные гибридные полимерные наноккомпозиты на основе полиэтилена и неорганических компонентов // Науч. альманах. 2017. № 2–3 (28). С. 422–426.
45. Пат. 2461421 РФ. Сорбирующий материал для сбора нефти и нефтепродуктов и способ его получения / Щипакина Е. Ф. ; опубл. 2012.
46. Пат. 2166362 РФ. Сорбирующий материал для сбора нефти и нефтепродуктов, способ его получения / Лакина Т. А., Дегтярев В. А. ; опубл. 2001.
47. *Коган В. Е., Згонник П. В., Шахпаронова Т. С., Ковина Д. О.* Физико-химические аспекты получения нефтесорбентов из фосфатных пеностекол и кинетика нефтепоглощения // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. 2014. № 4-1. С. 33–36.



48. Коган В. Е., Згонник П. В., Шахпаронова Т. С., Черняев В. А. Кинетика нефтепоглощения стеклообразными сорбентами органической природы // *Международ. науч.-исслед. журн.* 2016. № 5 (47), ч. 5. С. 104–107.
49. Коган В. Е., Згонник П. В., Ковина Д. О., Черняев В. А. Использование пеностекла и полимерных материалов в качестве эффективных нефтесорбентов // *Стекло и керамика.* 2013. № 12. С. 3–7.
50. Коган В. Е. Стеклообразные пеноматериалы неорганической и органической природы и перспективы очистки окружающей среды от загрязнений нефтью и нефтепродуктами // *Записки Горного института.* 2016. Т. 218. С. 331–338.
51. Коган В. Е., Згонник П. В., Шахпаронова Т. С., Суворова З. В. Характер кинетических кривых нефтепоглощения стеклообразными сорбентами органической природы как функция структурных особенностей используемого полимера // *Международ. науч.-исслед. журн.* 2017. № 6-2 (60). С. 88–93.
52. Семенович А. В., Лоскутов С. Р., Пермякова Г. В. Сбор проливов нефтепродуктов модифицированной корой хвойных пород // *Химия растительного сырья.* 2008. № 2. С. 113–117.
53. Маркин В. И., Курланова С. В., Ильичева Т. Н., Базарнова Н. Г., Колосов П. В. Биоразлагаемые сорбенты нефти // *Биотехнология и общество в XXI веке* : сб. ст. Барнаул : Изд-во Алт. ун-та, 2015. С. 207–209.
54. Бунятзаде И. А., Мамедов Г. Г., Азизов А. А., Аломанов Р. М., Магеррамов А. М. Магнитный сорбент для удаления тонких нефтяных пленок // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2010. Т. 53, № 4. С. 114–117.
55. Скопинцев И. В., Мелешкина А. М., Мясоедова В. В. Термохимическая конверсия и композиционные сорбенты для нефтепродуктов на основе смесей целлюлозосодержащих и полимерных отходов упаковки // *Изв. МГТУ «МАМИ».* 2013. Т. 2, № 3 (17). С. 86–90.
56. Скопинцев И. В., Мелешкина А. М., Камшиад Ф. Новое применение вторичных полимерных композиционных материалов // *Изв. МГТУ.* 2012. № 2. С. 197–201.
57. Валинурова Э. Р., Кадырова А. Д., Кудашева Ф. Х. Адсорбционные свойства углеродного гидратцеллюлозного волокна // *Вестн. Башкир. ун-та.* 2008. Т. 13, № 4. С. 907–910.
58. Каблов В. Ф., Иощенко Ю. П. Проблема сбора нефти и нефтепродуктов при аварийных разливах // *Фундаментальные исследования.* 2004. № 6. С. 64–65.
59. Каблов В. Ф., Иощенко Ю. П., Жидков А. Ю. Разработка способов ликвидации аварийных разливов нефти на поверхности воды и грунта // *Наука производству.* 2005. № 1 (81). С. 13–17.
60. Аккулова З. Г., Амирханова А. К., Жакина А. Х., Василец Е. П., Арнт О. В., Кудайберген Г. К. Физико-химические свойства гуминовых нефтесорбентов // *Изв. науч.-техн. о-ва «КАХАХ».* 2017. № 1 (56). С. 19–27.
61. Гриншпан Д. Д., Тельшева Г. М., Неавар Т. Н., Дижбит Т. Н., Цыганкова Н. Г., Аршианица А. С., Головки А. С., Солодовник В. П. Нефтесорбент на основе гидролизного лигнина // *Вестн. НАН Беларуси. Сер. хим. наук.* 2011. № 2. С. 23–28.
62. Лейкин Ю. А., Черкасова Т. А., Смагина Н. А. Саморегенерирующиеся сорбенты для очистки воды от нефтяных углеводородов // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2008. Т. 8, вып. 4. С. 586–599.
63. Кобышева Н. В., Гатауллин А. Г., Силищев Н. Н., Логинов О. Н. Разработка технологии очистки сточной воды с использованием иммобилизованной микрофлоры // *Вестн. ОГУ.* 2009. № 1. С. 104–107.
64. Морозов Н. В., Хуснетдинова Л. З., Жукова О. В. Использование иммобилизованных на органическом сорбенте нефтеокисляющих микроорганизмов для очистки воды от нефти // *Фундаментальные исследования.* 2011. № 12. С. 576–579.
65. Пат. 2528863 РФ. Биоразлагаемый композиционный сорбент нефти и нефтепродуктов / Дедов А. Г., Иванова Е. А., Белоусова Е. Е., Кашеева П. Б., Карпова Е. Ю., Идиатулов Р. К., Кирпичников М. П., Лобакова Е. С., Васильева С. Г., Соловченко А. Е. ; опубл. 2014. Бюл. № 26.
66. Пат. 2469787 РФ. Сорбирующий композиционный материал / Дедов А. Г., Мясоедов Б. Ф., Бузник В. М., Омарова Е. О., Беляева Е. И., Некрасова В. В., Идиатулов Р. К., Генис А. В., Синдеев А. А., Перевертайло Н. Г., Кашеева П. Б., Тузинович А. М. ; опубл. 2012. Бюл. № 35.
67. Омарова Е. О., Лобакова Е. С., Дольникова Г. А., Некрасова В. В., Идиатулов Р. К., Кашеева П. Б., Перевертайло Н. Г., Дедов А. Г. Иммобилизация бактерий на полимерных матрицах для деградации нефти и нефтепродуктов // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 16. Биология.* 2012. № 1. С. 28–35.
68. Лобакова Е. С., Исмаилов А. Д., Кашеева П. Б., Алескерова Л. Э., Омарова Е. О., Идиатулов Р. К., Иванова Е. А., Белоусова Е. Е., Дедов А. Г. Определение токсичности нефтесорбентов на основе нетканых полимерных материалов биолюминисцентным методом // *Хим. технология.* 2013. Т. 14, № 11. С. 672–678.

Polymeric Sorbents for the Collection of Oil and Oil Products from the Surface of Reservoirs: a 2000–2017 Review of the Russian-language Literature (Part 3)

T. A. Bayburdov, A. V. Shipovskaya

Telman A. Bayburdov, ORCID 0000-0003-1734-5323, ACRYPOL Ltd., 1, Sovetsko-Chekhoslovatskoy Druzhby Sq., Saratov, 410059, Russia; Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, bta@acrypol.ru

Anna V. Shipovskaya, ORCID 0000-0003-1916-4067, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, shipovskayaab@yandex.ru

The Russian 2000–2017 scientific, technical and patent literature devoted to the problems of the development and practical applications of polymeric sorbents for the collection of spilled oil and oil products from the surface of reservoirs and for the purification of hydrocarbon-containing aquatic environments was searched and



analyzed. Several polymeric oil sorbents produced on the basis of foamed urea-formaldehyde resins (Unipolymer-M™, Unipolymer-Bio™), polypropylene and polyethylene terephthalate by the melt blowing technology (IRVELEN™) and polysaccharide microgels (BiomicroGel®), commercially available in the Russian Federation, are considered. The maximum oil sorption for Unipolymer-M™ reaches 43–67 g/g; that for polypropylene-based IRVELEN™ reaches 7.0–22.0 g/g (a wetting mode) and 5.0–9.0 g/g (a non-pressure filtration mode), and IRVELEN™ based on polyethylene terephthalate shows 8.0–13.0 g/g and 3.0–9.0 g/g for both modes, respectively. The sorbent BiomicroGel™ transfers water in oil products into a gel-like state, preventing their spreading and ignition. Researches in the field of the most promising polymeric materials with high sorption ability to hydrocarbons are analyzed. Several major classes of modern polymeric sorption materials are resolved, namely: foamed polymeric sorbents, materials based on the processing of secondary polymeric raw materials, sorbents made of synthetic polymers, sorbents based on cellulose-containing (polysaccharide-containing) and other natural polymeric raw ma-

terials, and biohybrid polymeric materials. Characteristics of the proposed oil sorbents are given. The maximum sorption for these materials is: 53.2 g/g for oil (nonwovens of bonded hydrophobic and hydrophilic fibers), 70 g/g for fuel oil (biohybrid nonwovens of polypropylene, the copolymer of acrylonitrile with methyl acrylate, and polyester), 19.6–25.2 g/g for diesel fuel, compressor and transformer oil (foamed polymeric sorbents made of a mixture of secondary polyethylene with acrylonitrile–butadiene–styrene copolymer), and 1.6–2.5 g/g for gasoline and fuel oil (hydrophobized hydrolyzed lignins). The prospects of using the sorbents of these classes for cleaning the surfaces of reservoirs from oil spills and oil products are estimated.

Key words: polymer, sorbent, oil, hydrocarbons.

Acknowledgements: This work was carried out in the framework of Contract (no. 17/1105-1 from 11.05.2017) between Saratov State University and ACRYPOL Ltd. in 2017.

Образец для цитирования:

Байбурдов Т. А., Шиповская А. Б. Полимерные сорбенты для сбора нефтепродуктов с поверхности водоёмов: обзор русскоязычной литературы за 2000–2017 гг. (часть 3) // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2018. Т. 18, вып. 3. С. 285–298. DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-3-285-298

Cite this article as:

Bayburdov T. A., Shipovskaya A. B. Polymeric Sorbents for the Collection of Oil and Oil Products from the Surface of Reservoirs: a 2000–2017 Review of the Russian-language Literature (Part 3). *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2018, vol. 18, iss. 3, pp. 285–298 (in Russian). DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-3-285-298
