



УДК [691.175.5/8+533.583]:665.61

ПОЛИМЕРНЫЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ СБОРА НЕФТЕПРОДУКТОВ С ПОВЕРХНОСТИ ВОДОЁМОВ: ОБЗОР АНГЛОЯЗЫЧНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ ЗА 2000–2017 гг. (ЧАСТЬ 1)

Т. А. Байбурдов, С. Л. Шмаков

Байбурдов Тельман Андреевич, директор ООО «АКРИПОЛ», Саратов, bta@acropol.ru

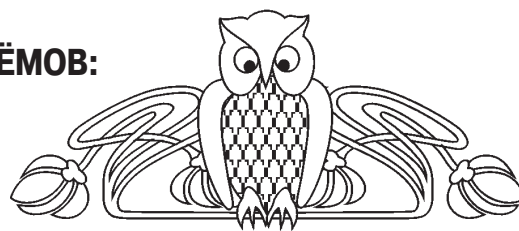
Шмаков Сергей Львович, доцент кафедры полимеров на базе ООО «АКРИПОЛ» Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, shmakovsl@info.sgu.ru

Проведён поиск и анализ научной литературы на английском языке за 2000–2017 гг., посвящённой проблеме разработки сорбентов на основе полимерных материалов, пригодных для сбора разлитых нефтепродуктов с поверхности водоёмов. Выделены три наиболее многочисленных класса полимерных сорбционных материалов (целлюлозные материалы, акрилатные сополимеры и синтетические каучуки), даны характеристики предлагаемых нефтесорбентов. Оценена перспективность применения сорбентов указанных классов для очистки поверхностей водоёмов от нефтяных разливов.

Ключевые слова: полимер, сорбент, нефть, целлюлоза, акрилаты, каучуки синтетические.

DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-1-36-44

Разливы нефти при авариях танкеров и трубопроводов представляют серьёзную угрозу для окружающей среды, они не только приводят к потере энергоносителей, но и сильно загрязняют морскую воду [1]. Исследования и разработки по ликвидации последствий нефтяных аварий включают большое число экспериментов по оценке эффективности и экономичности различных методов защиты и очистки морской воды. Одним из наиболее важных средств ликвидации разливов нефти по поверхности водоёмов является её механическое извлечение по механизму сорбции. В англоязычной литературе имеется ряд обзоров [1–4] по ликвидации нефтяных плёнок с использованием различных сорбционных материалов, таких как природные органические, неорганические и синтетические сорбенты. Обсуждаются их характеристики: нефтесорбционная ёмкость, скорость сорбции (абсорбции) нефти, удержание нефти, восстановление сорбированной нефти и повторное использование сорбента. Делается вывод, что сорбенты из органических продуктов обладают большим потенциалом, чем коммерческие



синтетические сорбенты благодаря своей способности к биоразложению, экологичности и доступности.

Сбор и анализ англоязычной литературы позволили установить, что наибольшее число работ за последние десятилетия посвящено нефтесорбентам трёх классов: целлюлозные материалы, акрилатные сополимеры и синтетические каучуки. В связи с этим задачей первой части настоящего обзора является рассмотрение указанных классов полимерных материалов для сорбции нефти с поверхности водоёмов. Во второй части обзора будут собраны остальные нефтесорбционные материалы.

Целлюлозные материалы

В статье [5] изучали абсорбционные свойства коммерческого целлюлозного материала из обработанной древесины (20 меш, плотность 0,11 г/л). Абсорбцию оценивали на различных типах нефтепродуктов, как в сырой, так и в сухой среде. Абсорбционная ёмкость материала составила 2,5–5 г/г, причём наивысшее значение (5 г/г) наблюдалось для иранской тяжёлой сырой нефти.

Гидрофобное хлопковое волокно, полученное ацилированием целлюлозы жирными кислотами под микроволновым излучением, имеет высокое селективное сродство к растительным и минеральным маслам, топливу и бензину в водной среде [6]. Сорбционная ёмкость после дренирования составляла порядка 20 г/г. Сорбенты рециклируемы после выжимания, и их сорбционная ёмкость при этом, уменьшаясь, достигает постоянного значения (~ 12 г/г). Кроме того, они биodeградируемы.

Авторы [7] изучали нефтесорбционные свойства волокна натурального капока (*Ceibapentandra*), а также возможность повторного использования рыхлых (естественное состояние) и плотно упакованных сборок капока для удаления различных типов нефти. Сорбционная ёмкость упакованныхборок капока существенно зависела от плотности упаковки. Так, при плотности упаковки 0,02 г/см³ она составляла 36, 43 и 45 г/г для дизельного топлива, нефтепродуктов ASW46 и HD40 соответственно. Эти значения умень-



шались до 7,9, 8,1 и 8,6 г/г при росте плотности до 0,09 г/см³. Когда насыщенный нефтью капок дренировали, он проявлял высокую удерживающую способность: после 1 ч терялось менее 8% поглощённого дизельного топлива и нефтепродукта HD40 и 12% поглощённого нефтепродукта AWS46. Сборки капока имели более высокую селективность сорбции по нефти, чем по воде; нефть, пролитая на воду, может быть полностью удалена с помощью этого сорбента. После четырёхкратного использования сборка капока с плотностью упаковки 0,02 г/см³ теряла только 30% от начальной сорбционной ёмкости, причём эта потеря была намного ниже при более высоких плотностях упаковки. Гидрофобно-олеофильные характеристики волокна капока обуславливаются его восковидной поверхностью, в то время как большие поры способствуют хорошему нефтепоглощению и нефтеудержанию.

Малазийский капок изучался в работе [8], оценивались его нефтесорбционная ёмкость, удерживающая способность, стабильность удержания и возможность повторного использования. Более высокая плотность упаковки (0,08 г/см³) показала более низкую сорбционную ёмкость, но более высокий процент динамического удержания нефти, при этом только 1% нефти выливалось из дренируемой испытательной ячейки. Капок оставался стабильным после 15 циклов повторного использования, сорбционная ёмкость снижалась только на 30%. Устойчивость к удержанию нефти при плотности упаковки 0,08 г/см³ была высокой, при этом более 90% дизельного топлива и использованного моторного масла сохранялось после горизонтального встряхивания. После 8-часовой обработки хлороформом и щёлочью наблюдалось снижение сорбции на 2,1 и 26,3% по сравнению с сырым капоком. Жёсткая полая структура после обработки щёлочью превращалась в сплюснутую, а после обработки хлороформом заметных структурных различий не наблюдалось. Малазийский капок оказался эффективным натуральным нефтесорбентом благодаря высокой сорбции, удерживающей способности и стабильности при длительном использовании.

Для обработки капкового волокна перед сорбцией нефти использовались различные растворители (растворы HCl, NaOH, NaClO₂ и хлороформ) [9]. Кроме хлороформа, обработанные другими растворителями волокна показали улучшение сорбции. Так, максимальная сорбция обработанного раствором NaClO₂ волокна капока составила 35,5, 51,8, 34,8 и 25,2 г/г для толуола, хлороформа, *n*-гексана и ксилола соответствен-

но. Обработанное волокно капока отличается также рециклируемостью, подходя для очистки разливов нефти. Волокно капока покрывали полибутилметакрилатом (ПБМА) и золь-гель методом внедряли гидрофобные частицы диоксида кремния (SiO₂). Исследовали его сорбционную ёмкость, скорость нефтепоглощения и повторное использование для чистой нефти и смеси нефть/вода [10]. Полученное волокно показало более высокую нефтесорбционную ёмкость в смесях нефть/вода. Если сорбционная ёмкость сырого волокна капока для *n*-гексана, толуола, хлороформа, бензина, дизельного топлива и соевого масла равна 22,8, 30,4, 41,9, 34,1, 38,1 и 49,1 г/г соответственно, то модифицированного волокна – 41,8, 56, 85,5, 50,5, 54,2 и 59,8 г/г соответственно. Покрытое волокно могло повторно использоваться восемь раз, выказывало быстрое поглощение нефти и высокую плавучесть при удалении нефти из морской воды. Абсорбированная нефть легко рекуперировалась простой вакуумной фильтрацией.

На предмет удаления отработанной нефти, очистки и ликвидации разливов нефти изучались также низкосортные хлопковые волокна [11]. Рыхлые хлопчатобумажные волокна низкого качества имели нефтесорбционную ёмкость 22,5 г/г. Сорбированная нефть удаляется механическим сжатием, и сорбент может неоднократно использоваться. Удерживающая способность рыхлых волокон высокая, и можно не опасаться просачивания из них сорбированной нефти.

Авторы [12] получали высокопористые наноцеллюлозные аэрогели вакуумной сублимационной сушкой микрофибрированных целлюлозных гидрогелей. Функционализацией нативных целлюлозных наночастиц аэрогеля с помощью гидрофобного и олеофильного покрытия (диоксид титана) изготовляли селективно поглощающий нефть материал, плавающий на воде. Из-за низкой плотности и способности абсорбировать неполярные жидкости и нефти, набухая до почти всего первоначального объёма, поверхностно-модифицированные аэрогели позволяют собирать органические загрязнители с поверхности воды. Их можно повторно использовать после промывки, рециркуляции или прокаливания. Целлюлоза возобновляема, а диоксид титана экологически безопасен, что немаловажно.

Ещё одним видом целлюлозных материалов являются древесные волокна. В статье [13] их использовали для обработки имитированных разливов нефти. Сухие отбеленные крафт-волокна мягкой древесины показали наивысшую сорбционную ёмкость (6 г/г) по сравнению с отбеленны-



ми крафт-волокнами твёрдых пород и волокнами из хемитермомеханически обработанной пульпы мягких пород (ХТМП). Очистка ХТМП-волокон снижала их нефтепоглощение. Когда волокна до контакта с нефтью пропитывали водой, способность немодифицированных крафт-волокон сорбировать нефть заметно уменьшалась. Влажные ХТМП-волокна были более эффективными, чем влажные крафт-волокна. Предварительное осаждение лигнина на поверхность отбеленных крафт-волокон улучшало их способность сорбировать нефть во влажном состоянии. Лучшая нефтесорбция во влажном состоянии была достигнута путём предварительной обработки крафт-волокон гидрофобным проклеивающим агентом (алкенилсукциновым ангидридом). Результаты показывают, что целлюлозные волокна могут быть использованы для сорбции нефти даже в условиях повышенной влажности.

В работе [14] изучали сорбцию нефти «сырым» хлопком сорта *Micronaire 3.1*, являющимся биоразлагаемым сорбентом. Сорбционная ёмкость такого хлопка посырой нефти составила 35,83 г/г, что значительно выше, чем для обычного хлопка. По сравнению с синтетическими сорбентами «сырой» хлопок с высокой сорбционной ёмкостью к сырой нефти и выигрышными экологическими характеристиками является экологически чистым сорбентом для очистки разливов нефти.

Хлопковые волокна также карбонизируют (карбонизированные хлопковые волокна, КХВ), получая полую трубчатую структуру [15]. КХВ-400 показал наивысшую нефтесорбционную ёмкость, он сорбировал до 32–77 г/г чистой нефти и органических растворителей, что на 27–126% выше по сравнению с простым хлопковым волокном. Испытания на рециклируемость, селективность сорбции и плавучесть показали, что КХВ-400 намного превосходит хлопковое волокно в чистых нефтяных средах и эмульсиях. Благодаря своим многомасштабным пористым структурам, супергидрофобности и суперолеофильности КХВ выступают как недорогие и эффективные сорбенты для очистки разливов нефти.

Предметом обзора [16] служит наноцеллюлоза – новое семейство перспективных целлюлозных материалов с шириной целлюлозных фибрилл в нанометровом диапазоне (2–100 нм). Получаемые из наноцеллюлозы аэрогели сочетают в себе ценные качества: высокую пористость, большую площадь поверхности и низкую плотность, в комбинации с преимуществами природной целлюлозы: хорошими механическими свойствами, обильностью источников, естествен-

ной возобновляемостью, биоразлагаемостью и простотой модификации поверхности. Поэтому аэрогели на основе наноцеллюлозы после гидрофобной модификации или карбонизации являются ценными «зелёными» нефтесорбентами. Обзор освещает современное состояние физикохимии сорбентов нефти типа аэрогелей из наноцеллюлозы, включая аэрогели на основе гидрофобизированной нанофибриллированной целлюлозы (НФЦ), гидрофобной бактериальной целлюлозы (БЦ) и углеродные аэрогели, полученные пиролизом аэрозолей НФЦ или БЦ. Представлены методы их получения, структура, а также характеристики сорбции нефти.

Находят применение и производные целлюлозы, например гидроксипропилцеллюлоза (ГПЦ) [17]. Её использовали для синтеза макромономера акрилата гидроксипропилцеллюлозы (ГПЦА) путём этерификации ГПЦ акрилоилхлоридом. Затем полученный мономер ГПЦА сополимеризовали с октадецилакрилатом (ОДА) в присутствии сшивающих агентов двух типов для получения каркаса нефтяного геля. Химические структуры ГПЦ и ГПЦА подтверждали с помощью ИК-Фурье и ^1H ЯМР спектроскопии. Изучали влияние на набухание соотношения мономеров, типа и концентрации сшивающих агентов. Исследовали набухание геля в лёгкой и тяжёлой нефти. С увеличением содержания октадецилакрилата нефтепоглощение растёт и достигает максимального значения при отношении мономеров ГПЦА/ОДА = 10/90: 29.7 и 18.6 г/г для толуола и сырой нефти соответственно.

Авторы [18] исследовали сорбцию нефти целлюлозными волокнами, экстрагированными подкислённым хлоритом и гидроксидом натрия из кукурузной соломы. Оптимальные условия ацетилирования целлюлозных волокон: температура 120°C, продолжительность 7 ч. Сорбционная ёмкость ацетилированных целлюлозных волокон при этом составляла 42,53 г/г по маслу для вакуумного насоса, 52,65 г/г по дизельному топливу и 67,54 г/г по сырой нефти. После сорбции целлюлозные волокна стабильно плавали на поверхности нефти и легко собирались механически. Как показали кинетические эксперименты по адсорбции, более 90% дизельного топлива поглощалось в течение 5 мин, а кинетика сорбции соответствовала модели второго порядка. Ацетилированные целлюлозные волокна были в значительной мере олеофильными и воду не впитывали. Они обеспечивают возможность использования сельскохозяйственных отходов в качестве естественных сорбентов при очистке разливов нефти.



В работе [19] из хлопковой целлюлозы и бутилметакрилата синтезировали привитой сополимер целлюлоза/бутилметакрилат (Ц-ПБМА) гомогенным методом, после чего привитой полимер растворяли в *N,N*-диметилацетамиде для получения прядильного раствора. Методом мокрого прядения формовали волокна. Их морфологию до и после абсорбции нефти анализировали с использованием оптического и сканирующего электронного микроскопа, а также изучали скорость поглощения нефти и восстановление плавучести. Результаты показали, что полимерные волокна Ц-ПБМА имеют шероховатую поверхность и проявляют структуру пустой сетки, специфичной для нефтесорбирующих материалов. Абсорбционная ёмкость полимерных волокон по сырой нефти, растительному маслу, дихлорметану и дизельному топливу составляла соответственно 96,5, 78,7, 38,4 и 27,2 г/г, что примерно в 3–6 раз превышает ёмкость коммерческого полипропиленового сорбента. Волокна Ц-ПБМА также показали хорошую селективность нефть/вода и высокую степень регенерации.

Дальнейшим развитием этих исследований служит работа [20], в которой получали нефтесорбент, состоящий из самосшивающихся привитых сополимеров целлюлозы с бутилметакрилатом с использованием процесса гомогенной радикальной полимеризации с переносом атома. Целлюлозу растворяли в ионной жидкости и обрабатывали трихлорацетилхлоридом с получением макроинициатора (Ц-Cl₃Ac). Затем на целлюлозном каркасе полимеризовали бутилметакрилат в гомогенном растворе ДМФА в присутствии Ц-Cl₃Ac. Показано, что привитой сополимер с основной целлюлозной цепью и боковыми цепочками ПБМА в самосшивающейся трёхмерной взаимосвязанной структуре может использоваться в качестве нефтесорбента. Подробно исследованы условия привитой полимеризации и взаимосвязь между конверсией бутилметакрилата и характеристиками поглощения нефти. Когда конверсия бутилметакрилата составляла 23,2%, поглощающая ёмкость Ц-ПБМА для моторного масла достигала 52,9 г/г.

Обзор [21] обобщает исследования материалов на основе целлюлозы в качестве сорбентов для ликвидации последствий разливов нефти. Получены обнадеживающие результаты по сорбции нефти с использованием натуральных гидрофобных целлюлозных волокон, таких как необработанный хлопок и капок. Делается вывод, что целлюлозные материалы являются эффективными сорбентами нефти, особенно в отсутствие воды, а их характеристики в условиях

повышенной влажности можно улучшить за счёт предварительных обработок по усилению гидрофобности. Необходима разработка экологически безопасных систем для обработки отработанных сорбентов, перспективные подходы включают их повторное использование после регенерации, анаэробное сбраживание и сжигание. В приложении приведена обширная (13 страниц) таблица по сорбционной ёмкости целлюлозных субстратов. Максимально достижимое значение (102 г/г) соответствует бусинкам, изготовленным из особого сополимера целлюлозы с циклодекстрином [22].

Акрилатные сополимеры

В статье [23] мономер докосанилакрилата (ДКА) сополимеризовали с мономерами циннамоилоксиэтилметакрилата (ЦЭМА) и метилметакрилата (ММА) для получения сополимеров ДКА/ЦЭМА и ДКА/ММА с низкой конверсией. Сшивание цепей ДКА проводили с различными мольными % ЦЭМА или ММА с использованием дибензоилпероксида в качестве инициатора при различных содержаниях 1,1,1-триметилпропантриакрилатов либо 1,1,1-триметилпропановых триметакрилатных сшивающих агентов. Изучали влияние состава исходной мономерной смеси, концентрации сшивающего агента и гидрофобности звеньев сополимера на набухание сшитых полимеров в нефти. Определены параметры сетки, такие как параметр взаимодействия полимер–растворитель, эффективная плотность сшивок, равновесный модуль упругости и средняя молекулярная масса между поперечными связями.

Авторы [24] синтезировали материалы для покрытий с помощью свободнорадикальной фотополимеризации водных растворов полиэтиленгликоль-диакрилата (ПЭГДА). Сшитый ПЭГДА показал высокую водопроницаемость и хорошую устойчивость к загрязнению смесями нефть/вода. Водопроницаемость сильно возрастала с увеличением содержания воды в форполимеризационной смеси, составляя от 10 до 150 л×мкм/(ч×м²×бар), когда содержание воды в этой смеси увеличивали с 60 до 80 мас.%. Эти материалы наносили на полисульфоновые ультрафильтрационные мембраны для образования поверхностных покрытий. Покрытые мембраны имели значения потока воды на 400% выше, чем у мембран без покрытия после 24 часов работы, а также более высокое отторжение органических веществ.

Бутилметакрилат (БМА) и короткоцепочечный метилметакрилат (ММА) брали в качестве мономеров для синтеза нефтесорбционных смол методом суспензионной эмульсионной полиме-



ризации [25]. Подробно обсуждается влияние технологических параметров полимеризации: природы сомономеров, инициатора, сшивающего агента, эмульгатора, диспергирующего агента и скорости перемешивания, на абсорбцию нефти. С увеличением значений этих величин нефтепоглощение сначала возрастало, а затем уменьшалось. Подобраны оптимальные условия полимеризации, наибольшая поглощающая ёмкость в толуоле составляла 17,6 г/г. По сравнению с нефтесорбционными смолами, полученными суспензионной полимеризацией и эмульсионной полимеризацией отдельно, нефтесорбционные смолы, полученные суспензионно-эмульсионной полимеризацией, имеют более высокую ёмкость и скорость адсорбции нефти, показывают лучшее удержание нефти и регенерационные свойства.

Эффективные нефтесорбенты можно получить на основе β -циклодекстрина (β -ЦД)[26]. Синтезировали производное β -ЦД (β -ЦД-А), а затем подвергали сополимеризации с октадецилакрилатом (ОДА) и бутилакрилатом (БА) в присутствии 2,2'-азоизобутиронитрила в качестве инициатора, получая шитый материал. β -ЦД-А служил одновременно сомономером, сшивающим и порообразующим агентом. Абсорбенты нефти, содержащие фрагменты ЦД, показали гораздо более высокую абсорбцию масел (79,1 г CCl_4 , 72,8 г CHCl_3 , 43,7 г ксилола и 45,7 г толуола/г сорбента) по сравнению с тем же веществом, но без ЦД (11,7 г CCl_4 , 13,6 г CHCl_3 , 16,5 г ксилола и 19,2 г толуола/г сорбента). Такие сорбенты можно использовать, по меньшей мере, шесть раз. Ожидается, что они найдут практическое применение в области утилизации разливов нефти и для очистки сточных вод.

В статье [27] суспензионной сополимеризацией получены три типа шитых сополимеров октадецилакрилата и акриловой кислоты при содержании последней 10, 30 и 50 мас.%. В качестве сшивающего агента использовали дивинилбензол (ДВБ) в различных весовых соотношениях (1, 4 и 10%). В качестве двух различных реакционных растворителей использовали изопропиловый спирт или диоктилфталат и метилбензоат в присутствии инициатора АИБН. Полученные полимеры наносили на нетканое волокно из полиэтилентерефталата (НТ-ПЭТ). Влияние исходного состава сомономерной смеси, содержания сшивающего агента и природы реакционной среды/растворителя на набухание шитых полимеров изучали в толуоле и 10% сырой нефти, разбавленной толуолом. Максимальное набухание шитых сополимеров после прививки сополимеров на НТ-ПЭТ увеличивалось с 30 до 100 г/г.

Те же авторы использовали рециклированный полиэтилентерефталат (ПЭТ) в качестве нефтяного сорбента [28]. Отходы ПЭТ гликолизировали с использованием триметилпропана (ТМп) и пентаэритрита (ПЭр) для получения полиольных олигомеров для пенополиуретанов (ППУ). Гликолиз проводили в *m*-крезоле в присутствии ацетата марганца как катализатора при нормальном давлении и 220°C. ПЭр обуславливал деградацию ПЭТ до более низких молекулярных масс, чем ТМп, с образованием полиолов. Полученные таким образом олигомеры подвергали взаимодействию с 2,4-толуолдиизоцианатом, получая несколько типов ППУ. Проанализировано влияние различных факторов (реакционная способность полиола, содержание воды, тип катализатора, количество изоцианата и поверхностно-активного вещества) на структуру и свойства ППУ. Пористость последних исследовали с использованием СЭМ. ППУ на основе гликолизованного ТМп содержат небольшие однородные ячейки, тогда как другие пенопласты образуют менее однородные ячейки различных размеров, включая закрытые. Динамический механический анализ показывает гораздо более низкие модули накопления для ППУ на основе ТМп, чем на основе ПЭр, в первом случае имеет место эффект «обматывания» этиленовых цепей. Температура стеклования T_g выше при использовании ПЭр, чем ТМп. Полученные пенополиуретаны обладают высокими сорбционными свойствами и достаточной рециклируемостью.

Нефтяные сорбенты изготавливали из волокон нетканого полиэтилентерефталата НТ-ПЭТ, модифицированных адгезией шитых полимерных покрытий к поверхности волокна [29]. Волокна НТ-ПЭТ, служившие структурной основой для наносимых функциональных покрытий, изготавливали из переработанных бутылок из полиэтилентерефталата. Поглощающие нефть покрытия состояли из шитых гомополимеров и сополимеров на основе октадецилакрилата (ОДА), малеинового ангидрида (МА) и сложных эфиров МА. Шитые полимерные сетки синтезировали как суспензионной полимеризацией, так и полимеризацией в объёме с использованием дивинилбензола (ДВБ) в качестве сшивающего агента. Эффективность покрытых волокон НТ-ПЭТ в качестве нефтяных сорбентов определяли абсорбцией в толуоле и в 10% сырой нефти в толуоле. Жёсткость, пористость и набухание шитых полимеров оценивали и соотносили с химической структурой, составом и реакционной средой. Суспензионная полимеризация придавала оптимальную морфологию и функциональность,



обеспечивая более высокую пористость и, как следствие, высокую поглощающую способность.

В работе [30] синтезировали высокомолекулярные абсорбционные смолы из мономеров гексадецилметакрилата и метилметакрилата. Обсуждается влияние природы сшивающего агента, эмульгатора, инициатора и порогена, температуры и времени полимеризации, объёмного соотношения вода/нефть и дозы сомономера на свойства нефтесорбирующих смол. Подобраны оптимальные условия полимеризации для синтеза поглощающей смолы. Самая высокая поглощающая ёмкость составила 34 г/г (трихлорметан). Она оставалась постоянной после трёхкратного рециклирования.

Для получения сополимеров октадецилакрилат/акриловая кислота (ОДА/АА) использовали полимеризацию в объёме и суспензионную полимеризацию [31]. Содержание АА составляло до 90 мол. %. В качестве сшивающего агента использовали дивинилбензол (1, 4 и 10 мас. %). Растворителями служили изопропиловый спирт или диоктилфталат и метилбензоат в присутствии поливинилового спирта в качестве диспергирующего агента и 2,2-азо-бис-изобутиронитрила в качестве инициатора. Полученные таким образом полимеры наносили на волокна нетканого материала из полиэтилентерефталата (НТ-ПЭТ). Изучали влияние сополимеризации, исходного состава сомономеров, концентрации сшивающего агента и природы реакционной среды/растворителя на морфологию продукта, включая пористость и динамические механические и сорбционные свойства сшитых полимеров. Сорбцию проводили в толуоле и в 10% сырой нефти, разбавленной толуолом. Полимеризация в объёме не приводила к образованию непрерывного поглощающего жидкого материала, в то время как суспензионная полимеризация позволяла получить сорбенты с желаемыми свойствами. Нанесение сополимеров ОДА/АА на НТ-ПЭТ увеличивает нефтепоглощение.

В то время как нефтесорбционные смолы традиционно синтезируют путём химического сшивания, авторы [32] получили ряд стирол-акрилатных сополимеров с использованием физического сшивания введением полибутадиена (ПБ). В качестве сомономеров использовали: стирол, октанол метакрилат, додеканол метакрилат, в качестве химического сшивающего агента – этиленгликоль диметакрилат. Это позволило сформировать релаксированную и достаточно редкую трёхмерную сетку. Исследовали влияние соотношения мономеров, концентрации и типа сшивающего агента, размера частиц и

температуры на величину и скорость поглощения нефти. Установлено существование оптимального соотношения содержания мономеров и оптимального количества диметакрилата этиленгликоля или ПБ. Значительное влияние на скорость поглощения нефти оказывали размер частиц и температура. Максимальное нефтепоглощение достигало 450 г/г.

Синтетические каучуки

В работе [33] путём сшивающей полимеризации неотверждённого стирол-бутадиенового каучука (СБК), 4-трет-бутилстирола (тБС) и тройного сополимера этилен-пропилен-диена (ЭПДМ) синтезировали четыре абсорбента нефти: чистый СБК (PS), 4-трет-бутилстирол-СБК (PBS), сетку ЭПДМ-СБК (PES) и 4-трет-бутилстирол-ЭПДМ-СБК (PBES). Реакцию проводили в толуоле с пероксидом бензоила (ПБ) в качестве инициатора. Невулканизированный СБК использовали как форполимер и сшивающий агент. Прочность геля, показатель релаксации и фрактальную размерность сшитого полимера в псевдокритическом гелевом состоянии определяли по результатам осциллирующего сдвига на динамическом реометре. Кинетическая константа набухания PS оказалась равной $49,97 \cdot 10^{-2} \text{ ч}^{-1}$. Максимальная абсорбция нефти убывала в порядке $\text{PBES} > \text{PBS} > \text{PES} > \text{PS}$, составляя для PBES и PBS 74,0 и 69,5 г/г соответственно.

Авторы [34] предлагают новый макропористый полимерный материал на основе бутилкаучука (БК) в качестве сорбента нефти. Он обладает хорошей сорбционной ёмкостью (15–23 г/г) по сырой нефти и нефтепродуктам. Сорбент БК можно повторно использовать после сжатия, с сохраняющейся сорбционной ёмкостью по сырой нефти 7,6 г/г за цикл. Он также обеспечивает эффективное удаление полициклических ароматических углеводородов (аценафтен и пирен) из морской воды. В целом сорбент БК обеспечивает эффективную сорбцию нефти для очистки её разливов и обладает рециклируемостью.

Путём сшивания различных каучуков в бензоле при 18°C были получены макропористые органогели [35]. Использовали полиизобутиленовый бутилкаучук (ПИБ), цис-полибутадиеновый (цБК), стирол-бутадиеновый каучук (СБК), а в качестве сшивающего агента – монохлорид серы. Органогелевые сетки имеют крупные поры (10–100 мкм), «унаследованные» у кристаллов бензола, действующих в качестве матрицы во время гелеобразования. Сетки, образованные цБК и СБК, имеют выровненную пористую структуру, состоящую из регулярных пор, а полученные из ПИБ – нерегулярные поры с широким распреде-



лением по причине (микро)фазового разделения цепочек ПИБ при низких температурах. Все органогели прочные и полностью сжимаемы без развития трещин. Они эффективны при удалении сырой нефти, бензина, дизельного топлива, мазута и оливкового масла. После сжатия органогели могут повторно использоваться, что приводит к непрерывной сорбционной ёмкости гелей ЦБК или СБК по сырой нефти и оливковому маслу 33–38 и 24–27 г/г соответственно. Эти значения в два-три раза превосходят таковые для гелей, полученных из ПИБ.

Авторы [36] получили новые сорбенты из композита графит/изобутилен-изопреновый каучук (ИИК) для очистки разливов нефти. Графит усиливал адсорбционные свойства полимерной матрицы. Высушенные криогели имели взаимосвязанные макропоры и представляли собой мягкие губчатые материалы с хорошей плавучестью и гидрофобностью, их максимальная адсорбционная ёмкость была 17,8 г/г по сырой нефти, 21,6 г/г по дизельному топливу и 23,4 г/г по смазочному маслу. Материалы также хорошо сорбировали органические жидкости (бензол, толуол, ксилол, гексан, гептан и циклогексан) – в 20 раз больше собственной массы. После быстрой десорбции (всего за 3–5 ч) криогели извлекали, и их можно было повторно использовать более 30 раз, центрифугируя для удаления адсорбированной нефти.

В статье [37] приготовили новый пенопласт из натурального каучука с привитым крахмалом маниоки (НК-КМ) с добавлением т.н. «суперячейки» (СЯ) на основе азодикарбонамида в качестве вспенивающего агента. Исследовали влияние вспенивающего агента и прививки на свойства пенопласта. Оптимальное время отверждения уменьшалось с увеличением содержания СЯ. Пористость, число ячеек на единицу объёма и размер ячейки смеси НК-КМ возрастали с содержанием СЯ в пенопласте. Более открытая структура ячеек создается за счёт более высоких содержаний СЯ. Полученный пенопласт использовали в качестве абсорбента нефти, он показал максимальное нефтепоглощение примерно 7 г/г и был повторно использован более 30 раз.

Кроме свежеприготовленных каучуков, интерес могут представлять и отработанные. Так, шинная резина является гибкой и имеет гидрофобные (олеофильные) свойства, что делает её пригодной для использования в качестве сорбента нефти. В статье [38] рассматривается возможность применения порошка отработанных шин в качестве сорбента для извлечения пролитой нефти. На каждый грамм шинного порошка

дисперсностью 20 меш адсорбируется 2,2 г моторного масла. Благодаря эластичности порошок можно повторно использовать более ста раз без снижения нефтепоглощения. Поэтому на каждый грамм порошка может быть извлечено, по меньшей мере, 220 г моторного масла, что позволяет успешно конкурировать с коммерческими сорбентами. Эффективность сорбции возрастает по мере уменьшения размеров частиц шинного порошка и падает по мере повышения температуры окружающей среды. При нанесении порошка на нефтяные пятна на морской воде эффективность сорбции оказывается лучше, чем в пресной воде. Эффективность сорбции нефти можно улучшить, предварительно очистив шинный порошок *n*-гексаном. По сравнению с коммерческими нефтесорбентами, порошок отработанных шин экономически более выгоден, особенно если его стократно повторно использовать.

Те же авторы [39] разработали композиционный материал, состоящий из полипропиленовых волокон и порошка отработанных шин для очистки и извлечения пролитой нефти. Нефтесорбционная ёмкость этого композита составила 85,6–103,3 г/г. Его уже использовали для очистки более ста разливов нефти, а стоимость материала, необходимого для извлечения 1 тонны разлитой нефти, составляет приблизительно 0,03 доллара США.

Таким образом, максимальная нефтесорбция для материалов рассмотренных классов достигает:

- для целлюлозных материалов – 102 г/г (бусинки из сополимера целлюлоза-циклодекстрина);
- для акрилатных сополимеров – 450 г/г (стирол-акрилатный сополимер, физически сшитый введением полибутадиена);
- для синтетических каучуков – 103,3 г/г (композиционный материал из полипропиленовых волокон и порошка отработанных шин).

Работа выполнена в рамках договора между Саратовским национальным исследовательским государственным университетом имени Н. Г. Чернышевского и ООО «АКРИПОЛ» в 2017 г. (Продолжение следует).

Список литературы

1. Asadpour R., Sapari N. B., Tuan Z. Z., Jusoh H., Riahi A., Uka O. K. Application of sorbent materials in oil spill management : a review // Caspian J. Appl. Sci. Res. 2013. Vol. 2, № 2. P. 46–58.
2. Jin H. X., Dong B., Wu B., Zhou M. H. Oil Absorptive Polymers: Where Is the Future? // Polymer-Plastics Technol. Eng. 2012. Vol. 51, № 2. P. 154–159.



3. *Adebajo M. O., Frost R. L., Klopogge J. T., Carmody O., Kokot S.* Porous Materials for Oil Spill Cleanup : A Review of Synthesis and Absorbing Properties // *J. Porous Mat.* 2003. Vol. 10. P. 159–170.
4. *Zhao J., Xiao C., Feng Y., Xu N.* A Review : Polymethacrylate Fibers as Oil Absorbents // *Polym. Rev.* 2013. Vol. 53, № 4. P. 527–545.
5. *Teas C., Kalligeros S., Zankos F., Stoumas S., Lois E., Anastopoulos G.* Investigation of the effectiveness of absorbent materials in oil spills clean up // *Desalination.* 2001. Vol. 140, № 3. P. 259–264.
6. *Deschamps G., Caruel H., Borredon M.-E., Bonnin C., Vignoles C.* Oil Removal from Water by Selective Sorption on Hydrophobic Cotton Fibers. 1. Study of Sorption Properties and Comparison with Other Cotton Fiber-Based Sorbents // *Environ. Sci. Technol.* 2003. Vol. 37, № 5. P. 1013–1015.
7. *Lim T. T., Huang X.* Evaluation of kapok (*Ceiba pentandra* (L.) Gaertn.) as a natural hollow hydrophobic-oleophilic fibrous sorbent for oil spill cleanup // *Chemosphere.* 2007. Vol. 66, № 5. P. 955–963.
8. *Abdullah M. A., Rahmah A. U., Man Z.* Physicochemical and sorption characteristics of Malaysian *Ceiba pentandra* (L) Gaertn as natural oil sorbent // *J. Hazard. Mat.* 2010. Vol. 177, № 1. P. 683–691.
9. *Wang J., Zheng Y., Wang A.* Investigation of acetylated kapok fibers on the sorption of oil in water // *J. Env. Sci.* 2013. Vol. 25, № 2. P. 246–253.
10. *Wang J. T., Zheng Y. A., Wang A. Q.* Super-hydrophobic kapok fiber oil-absorbent: preparation and high oil absorbency // *Chem. Eng. J.* 2012. Vol. 213. P. 1–7.
11. *Hussein M., Amer A. A., Sawsan I. I.* Heavy oil spill cleanup using low grade raw cotton fibers: Trial for practical application // *J. Petrol. Technol. Alt. Fuels.* 2011. Vol. 2, № 8. P. 132–140.
12. *Korhonen J. T., Kettunen M., Ras R.H.A., Ikkala O.* Hydrophobic nanocellulose aerogels as floating, sustainable, reusable, and recyclable oil absorbents // *ACS Appl. Mat. and Interfaces.* 2011. Vol. 3, № 6. P. 1813–1816.
13. *Payne K. C., Jackson C. D., Aizpurua C. E., Rojas O. J., Hubbe M. A.* Oil spills abatement: factors affecting oil uptake by cellulosic fibers // *Env. Sci. Technol.* 2012. Vol. 46, № 14. P. 7725–7730.
14. *Singh V., Kendall R. J., Hake K., Ramkumar S.* Crude oil sorption by raw cotton // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013. Vol. 52, № 18. P. 6277–6281.
15. *Wang B., Rengasamy K., Lu X., Xuan J., Leung M.K.H.* Hollow carbon fibers derived from natural cotton as effective sorbents for oil spill cleanup // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013. Vol. 52, № 51. P. 18251–18261.
16. *Liu H., Geng B., Chen Y., Wang H.* Review on the Aerogel-Type Oil Sorbents Derived from Nanocellulose // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2016. Vol. 5, № 1. P. 49–66.
17. *Keshawy M., El-Moghny T. A., Abdul-Raheim A.-R. M., Kabel K. I., El-Hamouly S. H.* Synthesis and characterization of oil sorbent based on Hydroxypropyl Cellulose Acrylate // *Egyptian J. Petrol.* 2013. Vol. 22, № 4. P. 539–548.
18. *Li D., Zhu F. Yi Z., Li J., Na P., Wang N.* Preparation and Characterization of Cellulose Fibers from Corn Straw as Natural Oil Sorbents // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012. Vol. 52, № 1. P. 516–524.
19. *Maimaiti H., Arken K., Wumaier M., Wushuer L.* Oil absorbency of cellulose/butylmethacrylate graft polymer fibers // *Iranian Polym. J.* 2014. Vol. 23, № 9. P. 671–678.
20. *Maimaiti H., Arken K., Wumaier M.* Preparation and properties of cellulose-based oil absorbents // *Mat. Res. Innov.* 2015. Vol. 19, № sup 8. P. S8-434–S8-439.
21. *Hubbe M. A., Rojas O. J., Fingas M., Gupta B. S.* Cellulosic substrates for removal of pollutants from aqueous systems : A Review. 3. Spilled oil and emulsified organic liquids // *BioResources.* 2013. Vol. 8, № 2. P. 3038–3097.
22. *He J., Ding L., Deng J.P., Yang W. T.* Oil-absorbent beads containing β -cyclodextrin moieties : Preparation via suspension polymerization and high oil absorbency // *Polym. for Adv. Technol.* 2012. Vol. 23, № 4. P. 810–816.
23. *Farag R. K., El-Saeed S. M.* Synthesis and Characterization of Oil Sorbers Based on Docosanyl Acrylate and Methacrylates Copolymers // *J. Appl. Polym. Sci.* 2008. Vol. 109. P. 3704–3713.
24. *Ju H., McClockey B., Sagle A., Wu Y., Kusuma V., Freeman B.* Crosslinked poly(ethylene oxide) fouling resistant coating materials for oil/water separation // *J. Membr. Sci.* 2008. Vol. 307, № 2. P. 260–267.
25. *Ji N., Chen H., Yu M., Qu R., Wang C.* Synthesis of high oil-absorption resins of poly(methyl methacrylate-butyl methacrylate) by suspended emulsion polymerization // *Polym. Adv. Technol.* 2011. Vol. 22. P. 1898–1904.
26. *Ding L., Li Y., Jia D., Deng J., Yang W.* β -Cyclodextrin-based oil-absorbents : Preparation, high oil absorbency and reusability // *Carbohydr. Polym.* 2011. Vol. 83, № 4. P. 1990–1996.
27. *Atta A. M., Abdel-Rahman A. A.-H., Hamad N. A.* Modification and Application of Poly(Ethylene Terephthalate) Nonwoven Fiber Using Octadecyl Acrylate and Acrylic Acid as Oil Sorbers // *J. Dispers. Sci. Technol.* 2012. Vol. 33. P. 1492–1502.
28. *Atta A. M., Brostow W., Datashvili T., El-Ghazawy R. A., Hagg Lobland H. E., Hasana A.-R. M., Perez J. M.* Porous polyurethane foams based on recycled poly(ethylene terephthalate) for oil sorption // *Polym. Intern.* 2013. Vol. 62, № 1. P. 116–126.
29. *Atta A. M., Brostow W., Hagg Lobland H. E., Hasana A.-R.M., Perez J. M.* Porous polymer oil sorbents based on PET fibers with crosslinked copolymer coatings // *RSC Adv.* 2013. Vol. 3. P. 25849–25857.
30. *Tan Z., Liang Y., Chen H., Wang D.* Synthesis of Hexadecyl Methacrylate/Methyl Methacrylate Copolymer by High Internal Phase Emulsion Template and its High Oil-Absorbing Properties // *Sep. Sci. Technol.* 2013. Vol. 48, № 15. P. 2338–2344.
31. *Atta A. M., Brostow W., Lobland H. E. H., Hasana A.-R. M., Perez J.* Porous crosslinked copolymers of octadecyl acrylate with acrylic acid as sorbers for crude petroleum spills // *Polym. Intern.* 2013. Vol. 62. P. 1225–1235.



32. Shan G. R., Xu P.-Y., Weng Z.-X., Huang Z.-M. Oil-absorption function of physical crosslinking in the high-oil-absorption resins // *J. Appl. Polym. Sci.* 2003. Vol. 90, № 14. P. 3945–3950.
33. Zhou M. H., Cho W. J. Oil absorbents based on styrene-butadiene rubber // *J. Appl. Polym. Sci.* 2003. Vol. 89, № 7. P. 1818–1824.
34. Ceylan D., Dogu S., Karacik B., Yakan S. D. Evaluation of butyl rubber as sorbent material for the removal of oil and polycyclic aromatic hydrocarbons from seawater // *Env. Sci. Technol.* 2009. Vol. 43, № 10. P. 3846–3852.
35. Karakutuk I., Okay O. Macroporous rubber gels as reusable sorbents for the removal of oil from surface waters // *Reactive and Functional Polymers.* 2010. Vol. 70, № 9. P. 585–595.
36. Hu Y., Liu X., Zou J., Gu T., Chai W., Li H. Graphite/Isobutylene-isoprene Rubber Highly Porous Cryogels as New Sorbents for Oil Spills and Organic Liquids // *ACS Appl. Mat. and Interfaces.* 2013. Vol. 5, № 16. P. 7737–7742.
37. Riyajan S. A., Keawittarit P. A novel natural rubber-graft-cassava starch foam for oil/gasohol absorption // *Polym. Intern.* 2016. Vol. 65, № 5. P. 491–502.
38. Lin C., Huang C. L., Shern C. C. Recycling waste tire powder for the recovery of oil spills // *Resources, Conservation and Recycling.* 2008. Vol. 52, № 10. P. 1162–1166.
39. Lin C., Hong Y. J., Hu A. H. Using a composite material containing waste tire powder and polypropylene fiber cut end to recover spilled oil // *Waste Management.* 2010. Vol. 30, № 2. P. 263–267.

Polymeric Sorbents for the Collection of Oil and Oil Products from the Surface of Reservoirs: a 2000–2017 Review of the English-language Literature (Part 1)

T. A. Bayburdov, S. L. Shmakov

Telman A. Bayburdov, ORCID 0000-0003-1734-5323, ACRYPOL Ltd., 1, Sovetsko-Chekhoslovatskoy Druzhby Sq., Saratov, 410059, Russia, bta@acrypol.ru

Sergei L. Shmakov, ORCID 0000-0001-8019-0083, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, shmakovsl@info.sgu.ru

The scientific literature in English for 2000–2017, devoted to the problem of the development of sorbents based on polymeric materials, intended for collecting spilled oil and oil products from the surface of reservoirs, has been scanned and analyzed. Three most numerous classes of polymeric sorbent materials (cellulosic materials, acrylate copolymers and synthetic rubbers) have been identified, and the oil sorbents proposed are characterized. Prospects of using sorbents of these classes for cleaning up the surface of reservoirs from oil spills are discussed.

Key words: polymer, sorbent, oil, cellulose, acrylates, synthetic rubbers.

Образец для цитирования:

Байбурдов Т. А., Шмаков С. Л. Полимерные сорбенты для сбора нефтепродуктов с поверхности водоёмов : обзор англоязычной литературы за 2000–2017 гг. (часть 1) // *Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология.* 2018. Т. 18, вып. 1. С. 36–44. DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-1-36-44.

Cite this article as:

Bayburdov T. A., Shmakov S. L. Polymeric Sorbents for the Collection of Oil and Oil Products from the Surface of Reservoirs: a 2000–2017 Review of the English-language Literature (Part 1). *Izv. Saratov Univ. (N.S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2018, vol. 18, iss. 1, pp. 36–44 (in Russian). DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-1-36-44.