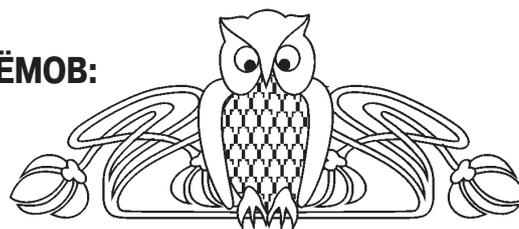




УДК [691.175.5/8+533.583]:665.61

## ПОЛИМЕРНЫЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ СБОРА НЕФТЕПРОДУКТОВ С ПОВЕРХНОСТИ ВОДОЁМОВ: ОБЗОР АНГЛОЯЗЫЧНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ ЗА 2000–2017 гг. (ЧАСТЬ 2)



Т. А. Байбурдов, С. Л. Шмаков

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

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

Разливы нефти при авариях танкеров и трубопроводов представляют серьёзную угрозу для окружающей среды, приводят к потере энергоносителей и сильно загрязняют морскую воду. Одним из эффективных средств ликвидации разливов нефти по поверхности водоёмов является её механическое извлечение по механизму сорбции. Осуществлён поиск и проведён анализ научно-технической литературы на английском языке за 2000–2017 гг., посвящённой проблеме разработки сорбентов на основе полимерных материалов, предназначенных для сбора (абсорбции) разлитой нефти и нефтепродуктов с поверхности водоёмов с возможностью последующей рекуперации полезного продукта. Во второй части обзора собраны сведения о менее представленных в литературе полимерных сорбционных материалах (полипропилен, полистирол, сополимеры стирола, полиуретан, меламин-формальдегидная смола, полиалкоксисиланы, хитозан, петрогели, полиакриламид, а также полимеры, применяемые для модификация неорганических субстратов – поливинилпирролидон, полиуретан-полидиметилсилоксан, политетрафторэтилен), даны характеристики предлагаемых сорбентов. Максимальная сорбция для рассмотренных материалов достигает: по нефти – 158 г/г (UFC-пена на основе полимеламинформальдегидных пеноматериалов), по хлороформу – 160 г/г (полиуретановая губка, покрытая оксидом графена) и 163 г/г (супергидрофобная силанизированная меламиновая губка). Оценена перспективность применения сорбентов указанных классов для очистки поверхностей водоёмов от нефтяных разливов.

**Ключевые слова:** полимер, сорбент, нефть, полипропилен, полистирол, сополимеры стирола, полиуретан, меламин-формальдегидная смола, полиалкоксисиланы, хитозан, петрогель, полиакриламид.

DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-2-145-153

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

Разливы нефти при авариях представляют угрозу для окружающей среды, сильно загрязняя морскую воду. Исследования по ликвидации последствий нефтяных аварий включают экспери-

менты по оценке эффективности и экономичности различных методов защиты и очистки морской воды. Одним из наиболее важных способов ликвидации разливов нефти по поверхности водоёмов является её механическое извлечение по механизму сорбции.

В первой части настоящего обзора рассматривались нефтесорбенты трёх классов: целлюлозные материалы, акрилатные сополимеры и синтетические каучуки, которым за последние десятилетия посвящено наибольшее число работ в англоязычной литературе. Задачей второй части является рассмотрение остальных материалов для сорбции нефти с поверхности водоёмов.

### Полипропилен

В статье [1] изучали абсорбционные свойства коммерческого волокна из полипропилена (нетканый материал). Абсорбционную ёмкость оценивали на различных типах нефтепродуктов. Полипропиленовый материал показал наивысшую абсорбционную ёмкость из всех материалов: 4–4.5 г/г, в зависимости от типа нефти и условий (исследовали ещё коммерческий целлюлозный материал из обработанной древесины и три коммерческих сорта вспученного минерала перлита с острова Милош).

Некоторые авторы [2] считают полипропилен идеальным материалом для сорбции нефти при её разливе из-за его низкой плотности, слабого водопоглощения и хорошей физической и химической стойкости. Оценивали различные виды полипропиленовых нетканых волоконных сорбентов с точки зрения нефтесорбционных свойств и удержания нефти. Наиболее важными факторами для сорбентов из нетканого полипропиленового материала являются диаметр волокна, пористость сорбента и вязкость нефти. У сорбента с более высокой пористостью отмечалась более высокая начальная сорбция. Удержание нефти имело три фазы: в первую минуту скорость высвобождения была очень высокой, затем выпуск нефти уменьшался («переходная зона»), а в последний период был устойчив. Тяжёлая нефть показала низкий уровень высвобождения по сравнению с более лёгкой для всех сорбентов. Максимальное нефтепоглощение достигало 14–15 г/г.



Волоконные сборки, состоящие из натуральных и синтетических волокон, а также смеси натуральных и синтетических волокон были предметом изучения статьи [3], для сорбции брали нефть высокой плотности и дизельное топливо. Из 100% полипропиленовых, капковых и молочайных волокон изготавливали ряд наполненных волоконных материалов и ещё один ряд связанных структурных волоконных сборок был изготовлен из смеси капок–полипропилен в соотношении 70/30 и смеси из молочайных и полипропиленовых волокон 70/30. Высокая пористость волоконных сборок указывала на высокую сорбционную ёмкость. Сборка полипропиленового волокна продемонстрировала самую высокую сорбционную ёмкость (16–18 г/г). При более высокой пористости (выше 0,98) сорбционная ёмкость материала ухудшалась из-за крупных межволоконных пор. Все волоконные сборки показали более высокую сорбционную ёмкость к нефти высокой плотности по сравнению с дизельным топливом.

#### **Полистирол**

Разработан простой метод получения супергидрофобных и суперолеофильных поверхностей полистирола (ПС) без химической модификации [4]. Распылением раствора ПС на большую площадь подложки любого типа формировали шероховатую плёнку, состоящую из микрокристаллических и нановолоконных смешанных структур. В частности, 10%-ный раствор ПС наносили на сетку из нержавеющей стали с размером пор 300 мкм. Такие структуры с уникальными свойствами смачиваемости могут использоваться для сепарации нефти и воды и в качестве нефтяных сорбентов.

Волокна из нанопористого полистирола, получаемые электроформованием, могут служить синтетическим олеофильно-гидрофобным сорбентом [5]. Изучали абсорбцию машинного масла, масла подсолнечника и бобовых (113,87, 111,80 и 96,89 г/г для машинного, бобового и подсолнечного масла соответственно). Сорбционная ёмкость ПС была примерно в 3–4 раза выше, чем у нетканых полипропиленовых волокнистых матов и природных сорбентов. Исследовали механизм сорбции нефти и её кинетику. Новый нанопористый материал перспективен для использования при очистке сточных вод, ликвидации последствий нефтяных катастроф и в защите окружающей среды.

Получение недорогого материала с высокой нефтесорбцией, состоящего из полистирольных электроформованных волокон, описано в статье [6]. Его сорбционная ёмкость и селективность

разделения нефть/вода определяются в основном диаметром волокна и пористостью его поверхности. Нефтесорбционная ёмкость ПС сорбента с волокнами малого диаметра и пористой структурой поверхности широко варьировала: от 7,13 г/г для дизельного топлива и 81,40 г/г для силиконового масла до 112,30 г/г для арахисового масла и 131,63 г/г для машинного масла. Этот тонковолокнистый высокопористый ПС сорбент также показал хорошую селективность разделения нефть/вода, что делает его пригодным для очистки разливов нефти.

#### **Сополимеры стирола**

В работе [7] методом суспензионной сополимеризации синтезировали смолу с высоким нефтепоглощением и низкой степенью сшивания. Использовали различные соотношения мономеров, содержания сшивающего агента, инициатора, отношения вода–нефть для нахождения оптимальных условий реакции. Наибольшая абсорбционная ёмкость смолы составляла около 11,5 г/г для дизельного топлива, а время насыщения – 3 сут, когда условия процесса были следующими: отношение стирола к этилен-пропилен-диеновому терполимеру 40/60 масс./масс., количество сшивающего агента дивинилбензола 1,0 масс.%, количество пероксида бензоила 1,0 масс.% скорость перемешивания 500 об/мин и соотношение вода–нефть 5:1. Нефтепоглощающую смолу можно неоднократно использовать после экстракции нефти этанолом. Процесс сорбции соответствовал уравнению кинетики первого порядка.

Новый эффективный нефтесорбент, состоящий из поливинилхлоридно(ПВХ)-полистирольного волокна, был изготовлен методом электроформования [8]. Исследованы его сорбционная ёмкость, селективность разделения нефть/вода и механизм сорбции нефти. Сорбционная ёмкость сорбента ПВХ/ПС для машинного масла, арахисового масла, дизельного топлива и этиленгликоля составила 146, 119, 38 и 81 г/г соответственно, что примерно в 5–9 раз больше, чем у промышленного полипропиленового сорбента. Для смесей масло/вода эти значения составляли 149, 107 и 37 г/г для машинного масла, арахисового масла и дизельного топлива соответственно. Сорбент ПВХ/ПС также обладает высокой селективностью разделения нефть/вода (около 1000) и высокой плавучестью, важной при сборе нефти на воде. Анализ СЭМ показал, что ключом к высокой ёмкости являются пустоты между волокнами. Поверхность полипропиленовых волокон была относительно гладкой. По сравнению с волокном ПВХ/ПС пустот в ПП волокне



больше. Пористость ПП и ПВХ/ПС составила 90,2 и 99,7% соответственно. Электропряденый сорбент ПВХ/ПС, по мнению авторов, – лучшая альтернатива широко используемому ПП сорбенту для очистки нефтяных разливов.

Синтезируются и более сложные сополимеры. Так, в работе [9] получили сшитый полиолефиновый тройной сополимер (х-ОС-ДВБ), содержащий звенья 1-октена, стирола и дивинилбензола. Авторы назвали его суперсорбентом нефти (нефте-суперсорбирующий полимер – нефтеСАП). Его алифатические и ароматические боковые цепочки имеют схожие параметры растворимости (олеофильные и гидрофобные свойства) с углеводородами в сырой нефти. Терполимеры х-ОС-ДВБ с заданной морфологией (аморфной, с большим свободным объёмом) и слабосвязанной структурой демонстрируют быстрое поглощение нефти и набухание в ней, достигая 45 г/г. Нефтепоглощение при набухании обратно пропорционально плотности сшивок. Сочетание селективного (без воды) поглощения нефти и механической прочности обеспечивает плавучесть, стабильность и лёгкую рекуперацию нефти. Набухший в нефти гель, содержащий более 98% нефти и всего 2% х-ОС-ДВБ, подходит и для регулярных процессов нефтепереработки. Объёмистые боковые цепочки в х-ОС-ДВБ обуславливают относительно низкую температуру деполимеризации и отсутствие остатка при нагреве до 450°C, что значительно ниже температуры первой стадии перегонки (> 600°C) в нефтепереработке. Кроме того, полиолефины являются недорогим полимерным материалом с большими производственными мощностями по всему миру.

Улучшить нефтесорбцию помогает вспенивание полимерного материала. В работе [10] оригинальным методом были получены пены полистирол-дивинилбензола (поли-Ст-ДВБ) с пористостью до 98%. Материалы обладали супергидрофобностью и олеофильностью, при этом контактный угол с водой превышал 150°, а контактный угол с нефтью приближался к 0°. Материалы, изготовленные с частицами Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> различных типов, имели различные иерархические структуры пор. Адсорбционная ёмкость пены по отношению к хлороформу достигала 57 г/г. Пропитанные нефтью материалы эффективно регенерируются центрифугированием с коэффициентом извлечения нефти до 90%. Монолитные полимеры, полученные оригинальной полимеризацией, подвергали 20 циклам адсорбция–центрифугирование с высокой рециклируемостью. Это делает их пригодными для

практического применения по удалению нефти.

В статье [11] синтезировали сополимер суспензионной сополимеризацией стирола и бутилакрилата. Из раствора сополимера электропрядением получали волокнистую мембрану и исследовали влияние на её свойства соотношения мономеров и параметров прядения. Полученная волокнистая мембрана может использоваться в качестве абсорбента нефти. Недостатками электропряденых полистирольных материалов являются низкая прочность при низкой температуре и низкая надёжность из-за хрупкости и недостаточной адгезии между волокнами. Однако этот материал имеет лучшие рабочие характеристики по сравнению с электропряденым чисто полистирольным материалом.

#### **Губки и пены (полиуретан, меламин-формальдегидная смола)**

Супергидрофобные губки и губчатые материалы в последнее время привлекают большое внимание в качестве сорбционных материалов для очистки разливов нефти благодаря хорошей сорбционной способности и высокой селективности. Актуально изготовление супергидрофобных губок с рециклируемостью, хорошей механической прочностью, низкой стоимостью и для крупномасштабного производства.

Авторы [12] покрывали полиуретановые губки оксидом графена. Они являются гидрофобными и олеофильными, что обуславливает высокую абсорбцию органических жидкостей. Для всех испытанных органических жидкостей поглощение было выше 80 г/г, наибольшее значение (160 г/г) достигалось для хлороформа. Кроме того, абсорбционная ёмкость губки не ухудшалась после 50-кратного повторного использования, то есть губка обладает рециклируемостью.

В статье [13] предложен простой и экономически эффективный способ изготовления супергидрофобных губок силанизацией коммерческих меламин-формальдегидных губок погружением в раствор алкилсилановых соединений. Силанизация осуществлялась по вторичным аминогруппам на поверхности губки с образованием самоорганизованных поверхностных монослоёв. Это давало возможность регулировать поверхностные свойства губок от гидрофильности до супергидрофобности с контактным углом воды 151°. Супергидрофобная силанизованная меламиновая губка сорбировала широкий спектр органических растворителей и нефтей с ёмкостью 82–163 г/г (в зависимости от полярности и плотности), показывала высокую селективность и рециклируемость с сохранением более чем 90% абсорбционной ёмкости после 1000 циклов.



Методом пиролиза и гидрофобно-модифицирующей постобработки в работе [14] получили сверхлёгкую, огнеупорную и сжимаемую пену (так называемую UFC-пену) с использованием коммерчески доступных полимеламин-формальдегидных пеноматериалов в качестве прекурсоров. Такой пеноматериал не только эффективно отделяет нефть от воды, но также обладает очень высокой абсорбционной ёмкостью (до 158 г/г). Для рециркуляции пеноматериалов благодаря их огнестойкости и сжимаемости могут применяться перегонка, сжигание и сжатие (или их комбинация) в зависимости от типа загрязнителей, что делает их универсальными и практичными абсорбентами.

Парофазным осаждением с последующей полимеризацией полипиррола и дальнейшей модификацией пальмитиновой кислотой синтезировали высокогидрофобную и высокоолеофильную губку [15]. Она имеет высокую абсорбционную ёмкость при удалении разливов нефти с поверхности воды и способна эмульгировать смеси нефть–вода. Губка может быть сжата несколько раз без повреждений, и абсорбированная нефть легко извлекается. Такая гидрофобная губка может собирать нефть из воды, как в статических, так и в турбулентных условиях. Предлагаемый метод прост и недорог.

Импрегнируемость различных сыпучих материалов в качестве наполнителей нефтепоглощающих бонов была предметом статьи [16]. Авторы подбирали материал, который характеризовался бы наименьшей гигроскопичностью и наибольшей поглощаемостью по отношению к типичным видам топлива, используемым на море. В лабораторных условиях изучались природные, минеральные и синтетические сорбенты, в том числе полиуретан низкой и высокой плотности. Образцы десяти сортов сорбента по 2 г обрабатывали одинаковым количеством дизельного топлива, мазута и морской воды в течение 5 мин. Для достоверности для сорбента, признанного наиболее гидрофобно-олеофильным, тест проводили пять раз. Полиуретан (ПУ) низкой плотности показал наилучшие результаты: 45.7 г/г для дизельного топлива, 46.6 г/г для тяжёлого топлива и 7 г/г для морской воды. Соответствующие показатели для ПУ высокой плотности составляют 4.5, 5.8 и 4.1 г/г соответственно (ср. для полипропиленового волокна: 17.7, 22.9 и 1.2 г/г). Метод, описанный в статье, может быть использован для проверки пригодности различных материалов для сбора нефтяной плёнки с поверхности воды.

Авторы [17] доказывают, что структурные параметры пор полимерных пенопластов игра-

ют фундаментальную роль для эффективного удаления нефти из воды. Функционализированные полимерные пены являются эффективными абсорбентами нефти. Экспериментальное и теоретическое исследование показало, что пенополиуретановые пены с сильно взаимосвязанными открытыми пористыми структурами и размерами пор менее 500 мкм способны достигать ёмкости нефтепоглощения до 30 г/г. Химическая функционализация пористой структуры не повышает эффективность поглощения нефти, но повышает избирательность этого процесса.

В статье [18] для удаления и рециркуляции нефти и органических растворителей с поверхности воды изготовлена супергидрофобная полиуретановая губка с использованием комбинированного метода межфазной полимеризации (МП) и молекулярной самосборки. Готовая губка обладает суперсмачивающей характеристикой суперолеофильности в атмосфере и супергидрофобностью, как в атмосфере, так и под слоем нефти. Она быстро и селективно поглощает различные виды нефтей – до 29,9 г/г. Благодаря ковалентной комбинации скелета губки и тонкой полиамидной плёнки после МП супергидрофобные губки могут быть повторно использованы для разделения нефти и воды в течение 500 циклов без потери супергидрофобности, демонстрируя наивысшую рециклируемость среди известных абсорбентов. Такую губку также можно использовать для непрерывного поглощения и вытеснения нефти и органических растворителей с водных поверхностей с помощью вакуумного насоса. Всё это делает заявляемый материал перспективным для очистки разливов нефти.

#### **Полиалкоксисиланы**

Авторы [19] предлагают новый тип нефтесорбента – полидиметилсилоксан (ПДМС) с высокой сорбционной ёмкостью и хорошей рециклируемостью. Сорбенты ПДМС имеют взаимосвязанные поры и способный набухать скелет, тем самым объединяя преимущества пористых материалов и гелей. Их адсорбционная ёмкость варьирует от 4 до 34 г/г для различных масел и нефтей. Благодаря гидрофобности и олеофильности, сорбенты ПДМС могут селективно удалять нефть из нефтесодержащей воды, а процесс адсорбции очень быстр (~10 с). Адсорбированная нефть может быть извлечена путём сжатия сорбентов, которые повторно используются до 20 раз, с небольшой потерей адсорбционной ёмкости и веса.

В статье [20] конденсацией циклоалифатического гликоля (UNOXOL) с различной длиной алкилтриэтоксисилановой цепи синтезированы



полиалкоксисилановые органогели с высокой абсорбционной ёмкостью. Наиболее высокая абсорбирующая ёмкость полиалкоксисилановых гелей на основе UNOXOL и додецилтриэтоксисилана такова: 295% – для гексана, 389% – для евродизельного топлива, 428% – для сырой нефти, 652% – для бензина, 792% – для бензола, 792% – для толуола, 868% – для тетрагидрофурана и 1060% – для дихлорметана. Благодаря своей гидрофобной структуре полиалкоксисилановые органогели могут избирательно абсорбировать сырую нефть из воды, по меньшей мере, девять раз.

В работе [21] методом объёмной поликонденсации 1,3-бензолдиметанола с алкоксисиланами различных длин цепи при 160°C (без катализатора) получены новые полиалкоксисиланы с высоким нефтепоглощением. Эксперименты по набуханию в различных растворителях показали, что сшитые полиалкоксисиланы могут использоваться в качестве сорбентов нефти и получаемых из неё органических растворителей. Абсорбционная ёмкость полиалкоксисиланов составляла 50–725% для различных органических растворителей и производных нефти (бензин и дизельное топливо).

Синтезируются и органо-неорганические гибридные гели, например, конденсацией линейного алифатического диола (1,8-октандиола) [22]. Авторы варьировали длину цепи алкилтриэтоксисиланов (от этилтриэтоксисилана до гексадецилтриметоксисилана) в процессе полимеризации в объёме (без инициатора, активатора, катализатора и растворителя). Гибридные гели обладают способностью к быстрой абсорбции и превосходной рециклируемостью. Хорошая селективность, высокая термическая стабильность, низкая плотность и отличная рециклируемость обеспечивают применение этих материалов для селективного удаления нефти.

#### Хитозан

Аминополисахарид хитозан очень популярен в наши дни, особенно широкое применение он находит в медицине и косметике. В статье [23] путём сшивания и сублимационной сушки получили сшитый аэрогель хитозана в качестве экологически чистого сорбента. По сравнению с обычными сорбентами пористый аэрогель хитозана обладает уникальными свойствами – низкой плотностью (0,0283 г/см<sup>3</sup>), высокой пористостью (97–98%) и высокой адсорбцией. Аэрогель хитозана также повторно используем и эластичен с максимальным восстановлением толщины после снятия нагрузки (до 96,8% от первоначальной). Он выказал высокую адсорбционную ёмкость для сырой нефти и дизельного топлива: 41,07

и 31,07 г/г соответственно. Аэрогель может абсорбировать широкий диапазон органических растворителей и нефтей с ёмкостью до 40 г/г (в зависимости от их плотности и вязкости).

#### Петрогели

В статье [24] вводится новый класс полимерных сорбентов, названных авторами «петрогелями». Это гидрофобные сорбенты на основе полиолефинов, селективно поглощающие молекулы углеводородов (нефти) в воде, в отличие от гидрогелей, поглощающих водные растворы. Проведено систематическое исследование полиолефиновых сополимеров, имеющих сильно набухающую сетку, но не растворяющихся в углеводородах при температуре окружающей среды. Они включают в себя ряд полукристаллических термопластов полиэтиленполи-1-октена (металлоцен-ЛПЭНП) с низкой кристаллическостью, температурой плавления и различной морфологией (гранулы, плёнка, пена) и набором поперечно-сшитых аморфных эластомеров поли-1-децен-со-дивинилбензола (х-Д-ДВБ) с низкой плотностью сшивок. Абсорбцию изучали на чистых углеводородах (толуоле и гептане), очищенных нефтепродуктах (бензине и дизельном топливе) и сырой нефти сорта Alaska North Slope (ANS). В хорошем растворителе (абсорбате) абсорбционная ёмкость в основном контролируется структурой сетки. Максимальная сорбционная ёмкость полукристаллического ЛПЭНП и аморфного х-Д-ДВБ эластомеров в толуоле может достигать 35 и 43 г/г соответственно. Благодаря пене на основе ЛПЭНП впервые удалось достичь абсорбционной ёмкости по сырой нефти ANS более 26 г/г.

#### Полиакриламид

В статье [25] сшиванием в растворе с использованием триацетата хрома получены новые полувзаимопроникающие полимерные сетчатые (полу-ВПС) гидрогели на основе частично гидролизованного полиакриламида (ГПАМ) и поливинилового спирта (ПВС). Исследовано влияние содержания ПВС на процесс гелеобразования и набухание в водопроводной воде и различных электролитных растворах. Коэффициент набухания полу-ВПС гелей в водопроводной воде уменьшался с ростом концентрации ПВС. Однако полу-ВПС гели показали более низкий коэффициент чувствительности к солям в воде из нефтерезервуаров по сравнению с ГПАМ-гелями. Поэтому они более пригодны для приложений в добыче нефти.

Создана также прочная термочувствительная полимерная мембрана комбинацией эластичного полиуретанового (ТПУ) полотна из



микроволокна и поли-*N*-изопропилакриламида (ПЛИПАМ) [26]. Гидрогель ПЛИПАМ равномерно покрывал поверхность микроволокна ТПУ, усиливая смачиваемость мембраны ТПУ-ПЛИПАМ за счёт иерархической структуры и повышенной шероховатости поверхности. Мембрана ТПУ-ПЛИПАМ обладает переключаемой супергидрофильностью и супергидрофобностью при изменении температуры от 25 до 45°C. Она обладает способностью разделять 1 масс. % эмульсии нефть-в-воде и 1 вес. % эмульсии вода-в-нефти при 25 и 45°C соответственно, с высокой эффективностью разделения ( $\geq 99,26\%$ ). Кроме того, композитные мембраны обладают превосходными механическими свойствами: высокой гибкостью и механической прочностью. Разработанные композитные мембраны перспективны для практического высокоэффективного разделения нефти и воды.

**Модификация неорганических субстратов полимерами (поливинилпирролидон, полиуретан-полидиметилсилоксан, политетрафторэтилен)**

В работе [27] свободнорадикальной полимеризацией прививали винилпирролидон на поверхность мембраны из диоксида циркония. Такая модификация снижала пористость до ~25–28% (по гидравлической проницаемости). Полученная ультрафильтрационная мембрана с керамическим наполнителем (CSP) пригодна для обработки микроэмульсий нефть-в-воде (н/в). Удаление нефти было выше для мембран с меньшим размером пор.

В то время как исходная мембрана из диоксида циркония необратимо загрязнялась после обработки микроэмульсии н/в в течение короткого периода времени, мембраны CSP сохраняли фильтрационную гидравлическую проницаемость после многих циклов фильтрации. Предлагаемая модификация поверхности эффективна для предотвращения необратимого загрязнения мембраны, несмотря на значительную шероховатость поверхности. По сравнению с исходной мембраной удаление нефти мембраной CSP увеличилось более чем вдвое для капель нефти размером 18–66 нм.

Авторы [28] отмечают, что ещё не проводилось исследований поверхностей с супергидрофобными и суперолеофильными свойствами одновременно. Они изготовили сетчатую плёнку с супергидрофобными и суперолеофильными свойствами одновременно посредством простого и экономичного метода распыления и сушки. Формировали микро- и наноструктурные шероховатые поверхности из фторсодержащего ма-

териала. Разделение дизельного топлива и воды было очень эффективным. Такая плёнка может использоваться для разделения нефти и воды, являясь альтернативой существующим методам.

Методика такова. Готовили гомогенную эмульсию, содержащую тефлон (политетрафторэтилен, ПТФЭ, 30 масс.%), адгезив (поливинилацетат, ПВА, 10 масс.%), диспергатор (ПВС, 8 масс.%), ПАВ (додецилбензолсульфонат натрия, ДДБС, 2 масс.%) и дисперсионную среду (дистиллированная вода, 50 масс.%) путём смешения в соответствующей пропорции и тщательного перемешивания. Сетки из нержавеющей стали (диаметр пор 30–420 мкм) очищали для удаления ржавчины, промывали и сушили. Эмульсию затем равномерно наносили на сетку распылением сухим сжатым воздухом (0,6 МПа). Покрытую сетку помещали в печь при 350°C примерно на 30 мин, чтобы разложить адгезив, диспергатор и ПАВ до газов ( $H_2O$  и  $CO_2$ ) и испарить растворитель. В результате получали сетчатую плёнку с шероховатой поверхностью, состоящей в основном из ПТФЭ с низкой поверхностной энергией.

Применяется также золь-гель синтез. Так, в статье [29] изготавливали пористую керамическую трубку с супергидрофобной и суперолеофильной поверхностью с его помощью, а затем модифицировали поверхность полиуретаном и полидиметилсилоксаном. Конструировали нефть-водный сепаратор, чтобы охарактеризовать эффективность и скорость разделения фаз. Краевой угол капель воды на поверхности такой трубки составлял  $161,2^\circ$ , а керосин смачивал поверхность абсолютно, вызывая при этом уменьшение угла смачивания воды до  $123,3^\circ$ . Кажущиеся контактные углы увеличиваются с усилением шероховатости поверхности. Всё это можно использовать для регенерации нефти из нефтесодержащих вод.

Предметом работы [30] являются магнитные нанокompозиты – наночастицы оксида железа, покрытые гидрофильным поливинилпирролидоном (ПВП). Они легко синтезируются и недороги. Стойкое поливинилпирролидоновое покрытие минимизирует изменения окружающей среды наночастиц в результате возможной агрегации и других процессов. Оксид железа обеспечивает эффективные магнитные свойства, причём ПВП и оксид железа обладают низкой токсичностью. Эти наночастицы обеспечили количественное (около 100%) удаление нефти в оптимизированных (искусственных) условиях. Лёгкость синтеза и простота использования представляют собой значительное улучшение по сравнению с существующими технологиями.



В работе [31] для извлечения нефти из эмульсии нефть-в-воде изготовили гибридный материал (композит циркония-хитозана). Оптимизированы различные параметры для достижения максимальной сорбции. Максимальный процент удаления нефти с использованием такого сорбента наблюдался при pH 3,0 и минимальном времени контакта 50 мин.

С использованием одноступенчатого метода золь-гель-инкапсуляции получены новые магнитные наносорбенты, состоящие из наночастиц магнетита, функционализированных гибридными хитозан-силиконовыми оболочками [32]. Физические методы подтвердили модификацию оболочек частиц макромолекулами хитозана, ковалентно связанными с кремнистыми доменами. Такие гибридные частицы могут эффективно адсорбировать из воды неполярные органические растворители, что обусловлено наличием макромолекул хитозана, привитых на поверхности частиц. Это новый тип сорбентов с перспективой применения для удаления нефти из воды с использованием магнитной сепарации.

#### Другие нефтесорбенты

Авторы [33] сополимеризовали мономеры октена (ОК) и тетрадецена (ТД) с малеиновым ангидридом (МА) при низкой конверсии (менее 10%). Мономеры сополимеризовали с различными мольными процентами МА и ОК или ТД (90/10, 70/30, 50/50 и 10/90) с бензоилпероксидом в качестве инициатора для получения сополимеров разных составов. Сшитые сополимеры МА/ТД и МА/ОК (50:50 моль/моль) получали конденсацией линейных сополимеров с различными гликолями. Те же авторы [34] получили сшитый сополимер октадецена (ОД) и малеинового ангидрида МА/ОД (50:50 моль/моль) конденсацией соответствующего линейного сополимера с различными гликолями (в качестве сшивающих агентов использовали этиленгликоль и полиэтиленгликоли с разной молекулярной массой). Изучали влияние типа гликоля, состава, содержания сшивающего агента и типа нефти на набухание в ней сшитых сополимеров. Для синтезированных сорбентов оценивали параметры набухания, такие как максимальная нефтепоглощающая ёмкость, характерное время набухания и константа скорости набухания.

В статье [35] получали высокопористый аэрогель поливинилиденфторида (ПВДФ), который является супергидрофобным и суперолеофильным, посредством процесса индуцированной паром фазовой инверсии. Аэрогель ПВДФ имеет контактный угол с водой, равный  $151^\circ$ , и может почти мгновенно адсорбировать нефть.

Благодаря иерархической микронаноструктуре как свободная от ПАВ, так и стабилизированная ПАВ эмульсия нефть-в-воде может эффективно разделяться аэрогелем ПВДФ под действием силы тяжести, с хорошим потоком и высокой чистотой фильтрата (до 99,99%). Аэрогель ПВДФ также обладает умеренной нефтепоглощающей ёмкостью 3–7 г/г для различных типов нефти. Кроме того, он обладает высокой устойчивостью к концентрированному щелочному раствору благодаря своей супергидрофобности. Исследована возможность повторного использования при разделении нефти и воды и абсорбции нефти, а также механические свойства. Как несшитый термопластичный полимер, аэрогель ПВДФ можно легко перерабатывать, повторно использовать и преобразовывать в любую форму. Этот тип аэрогеля может использоваться для очистки разливов нефти.

В работе [36] ряд политетрагидрофуранов (ПТГФ) с различными молекулярными массами конденсировали с трис[3-(триметоксисилил)пропил] изоциануратом (ICS) для создания сшитой трёхмерной сетки нефтяных сорбентов с высокой абсорбционной ёмкостью. Полученные сорбенты сильно и быстро набухали в дихлорметане, тетрагидрофуране, ацетоне, трет-бутилметиловом эфире, бензине, дизельном топливе и сырой нефти. Рекуперация поглощённых жидкостей с загрязнённых поверхностей, особенно из воды, и регенерация сорбентов после нескольких применений оказались эффективными. Сеточная структура на основе ПТГФ с высокой нефтеабсорбирующей ёмкостью и повторным использованием может применяться в качестве нефтеабсорбента для удаления органических жидкостей с места разлива.

Подводя итоги, следует отметить, что авторы обзореваемых работ измеряли сорбционную ёмкость относительно различных «масел» (oil), имея в виду гидрофобные жидкости в целом, и не всегда именно нефть. Это затрудняет сравнение и выявление лучшего нефтесорбента. Так, максимальная сорбционная ёмкость в данной части обзора составляла 163 г/г (супергидрофобная силанизированная меламина губка [13]), но это сорбция хлороформа. Следующая за ней величина, 160 г/г (полиуретановая губка, покрытая оксидом графена [12]), также относится к хлороформу. Наибольшая сорбция, относящаяся именно к нефти, составляет 158 г/г (UFC-пена на основе полимеламин-формальдегидных пеноматериалов [14]). Однако она существенно уступает «рекорду» сорбции 450 г/г, приведённому в первой части настоящего обзора (стирол-акрилат-



ный сополимер, физически сшитый введением полибутадиена).

Поскольку все обозреваемые работы не вышли из лабораторной стадии, вопрос о коммерческой рентабельности того или иного нефтесорбента и соотношении «цена/качество» остаётся открытым.

(Продолжение следует)

### 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. Teas Ch., 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.
2. Wei Q. F., Mather R. R., Fotheringham A. F., Yang R. D. Evaluation of nonwoven polypropylene oil sorbents in marine oil-spill recovery // *Marine Pollution Bull.* 2003. Vol. 46, № 6. P. 780–783.
3. Rengasamy R. S., Das D., Karan C. P. Study of oil sorption behavior of filled and structured fiber assemblies made from polypropylene, kapok and milkweed fibers // *J. Hazardous Materials*. 2011. Vol. 186, № 1. P. 526–532.
4. Tu C. W., Tsai C. H., Wang C. F., Kuo S. W., Chang F. C. Fabrication of superhydrophobic and superoleophilic polystyrene surfaces by a facile one-step method // *Macromolecular Rapid Comm.* 2007. Vol. 28, № 23. P. 2262–2266.
5. Lin J., Shang Y., Ding B., Yang J., Yu J., Al-Deyab S. S. Nanoporous polystyrene fibers for oil spill cleanup // *Marine Pollution Bull.* 2012. Vol. 64, № 2. P. 347–352.
6. Wu J., Wang N., Wang L., Dong H., Zhao Y. Electrospun porous structure fibrous film with high oil adsorption capacity // *ACS Appl. Materials & Interfaces*. 2012. Vol. 4, № 6. P. 3207–3212.
7. Zhou X.-M., Chuai C.-Z. Synthesis and Characterization of a Novel High-Oil-Absorbing Resin // *J. Appl. Polym. Sci.* 2010. Vol. 115. P. 3321–3325.
8. Zhu H., Qiu S., Jiang W., Wu D., Zhang C. Evaluation of electrospun polyvinyl chloride/polystyrene fibers as sorbent materials for oil spill cleanup // *Env. Sci. & Technol.* 2011. Vol. 45, № 10. P. 4527–4531.
9. Yuan X., Chung T.C.M. Novel solution to oil spill recovery: using thermodegradable polyolefin oil superabsorbent polymer (oil-SAP) // *Energy & Fuels*. 2012. Vol. 26, № 8. P. 4896–4902.
10. Zhang N., Zhong S., Zhou X., Jiang W., Wang T., Fu J. superhydrophobic P (St-DVB) foam prepared by the high internal phase emulsion technique for oil spill recovery // *Chemical Engineering Journal*. 2016. Vol. 298. P. 117–124.
11. Xu N., Cao J., Lu Y. The electrospinning of the copolymer of styrene and butyl acrylate for its application as oil absorbent // *SpringerPlus*. 2016. Vol. 5, № 1. P. 1383.
12. Liu Y., Ma J., Wu T., Wang X., Huang G., Liu Y., Qiu H., Li Y., Wang W., Gao J. Cost-effective reduced graphene oxide-coated polyurethane sponge as a highly efficient and reusable oil-absorbent // *ACS Appl. Materials & Interfaces*. 2013. Vol. 5, № 20. P. 10018–10026.
13. Pham V. H., Dickerson J. H. Superhydrophobic silanized melamine sponges as high efficiency oil absorbent materials // *ACS Appl. Materials & Interfaces*. 2014. Vol. 6, № 16. P. 14181–14188.
14. Yang Y., Deng Y., Tonga Z., Wang C. Multifunctional foams derived from poly (melamine formaldehyde) as recyclable oil absorbents // *J. Materials Chem. A*. 2014. Vol. 2, № 26. P. 9994–9999.
15. Khosravi M., Azizian S. Synthesis of a Novel Highly Oleophilic and Highly Hydrophobic Sponge for Rapid Oil Spill Cleanup // *ACS Appl. Materials & Interfaces*. 2015. Vol. 7, № 45. P. 25326–25333.
16. Guźlińska E., Kończewicz W., Otremba Z., Trojnar D. Test of the suitability of chosen materials in terms of their use for removing oil spillage from the water environment // *J. KONES*. 2016. Vol. 23, № 3. P. 171–176.
17. Pinto J., Athanassiou A., Fragouli D. Effect of the porous structure of polymer foams on the remediation of oil spills // *J. Phys. D : Appl. Phys.* 2016. Vol. 49, № 14. P. 145601.
18. Zhang L., Xu L., Sun Y., Yang N. Robust and Durable Superhydrophobic Polyurethane Sponge for Oil/Water Separation // *Industrial & Eng. Chem. Res.* 2016. Vol. 55, № 43. P. 11260–11268.
19. Zhang A., Chen M., Du C., Guo H., Bai H., Li L. Poly (dimethylsiloxane) Oil Absorbent with a three-dimensionally interconnected porous structure and swellable skeleton // *ACS Appl. Materials & Interfaces*. 2013. Vol. 5, № 20. P. 10201–10206.
20. Aydin G. O., Sonmez H. B. Hydrophobic poly (alkoxysilane) organogels as sorbent material for oil spill cleanup // *Marine Pollution Bull.* 2015. Vol. 96, № 1. P. 155–164.
21. Kizil S., Karadag K., Aydin G.O., Sonmez H.B. Poly (alkoxysilane) reusable organogels for removal of oil/organic solvents from water surface // *J. Environ. Management*. 2015. Vol. 149. P. 57–64.
22. Aydin G. O., Sonmez H. B. Organic-inorganic hybrid gels for the selective absorption of oils from water // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2016. Vol. 23. P. 11695–11707.
23. Li A., Lin R., Lin C., He B., Zheng T., Lu L., Cao Y. An environment-friendly and multi-functional absorbent from chitosan for organic pollutants and heavy metal ion // *Carbohydr. Polym.* 2016. Vol. 148. P. 272–280.
24. Nam C., Li H., Zhang G., Chung T.C.M. Petrogel : new hydrocarbon (oil) absorbent based on polyolefin polymers // *Macromolecules*. 2016. Vol. 49, № 15. P. 5427–5437.



25. Aalaie J., Vasheghani-Farahani E., Semsarzadeh M. A., Rahmatpour A. Gelation and swelling behavior of semi-interpenetrating polymer network hydrogels based on polyacrylamide and poly(vinyl alcohol) // *J. Macromol. Sci. Part B : Physics*. 2008. Vol. 47, № 5. P. 1017–1027.
26. Ou R., Wei J., Jiang L., Simon G. P., Wang H. Robust thermo-responsive polymer composite membrane with switchable superhydrophilicity and superhydrophobicity for efficient oil-water separation // *Environ. Sci. Technol.* 2016. Vol. 50, № 2. P. 906–914.
27. Faibish R. S., Cohen Y. Fouling-resistant ceramic-supported polymer membranes for ultrafiltration of oil-in-water microemulsions // *J. Membrane Sci.* 2001. Vol. 185, № 2. P. 129–143.
28. Feng L., Zhang Z., Mai Z., Ma Y., Liu B., Jiang L., Zhu D. A super-hydrophobic and super-oleophilic coating mesh film for the separation of oil and water // *Angew. Chem. Intern. Ed.* 2004. Vol. 43. P. 2012–2014.
29. Su C., Xu Y., Zhang W., Liu Y., Li J. Porous ceramic membrane with superhydrophobic and superoleophilic surface for reclaiming oil from oily water // *Appl. Surf. Sci.* 2012. Vol. 258, № 7. P. 2319–2323.
30. Palchoudhury S., Lead J. R. A facile and cost-effective method for separation of oil–water mixtures using polymer-coated iron oxide nanoparticles // *Environ. Sci. & Technol.* 2014. Vol. 48, № 24. P. 14558–14563.
31. Elanchezhian S.S.D., Sivasurian N., Meenakshi S. Enhancement of oil recovery using zirconium-chitosan hybrid composite by adsorptive method // *Carbohydr. Polym.* 2016. Vol. 145. P. 103–113.
32. Soares S.F., Rodrigues M.I., Trindade T., Daniel-da-Silva A. L. Chitosan-silica hybrid nanosorbents for oil removal from water // *Coll. & Surf. A : Physicochem. Eng. Aspects*. 2017. Vol. 532. P. 305–313.
33. Atta A. M., El-Hamouly S. H., Al Sabagh A. M., Gabr M. M. Crosslinking of reactive  $\alpha$ -olefins and maleic anhydride copolymers as oil sorbers // *J. Appl. Polym. Sci.* 2007. Vol. 104. P. 871–881.
34. Atta A. M., El-Hamouly S. H., Al Sabagh A. M., Gabr M.M. Crosslinked poly(octadecene-alt-maleic anhydride) copolymers as crude oil sorbers // *J. Appl. Polym. Sci.* 2007. Vol. 105. P. 2113–2120.
35. Chen X., Liang Y. N., Tang X.-Z., Shen W., Hu X. Additive-free poly (vinylidene fluoride) aerogel for oil/water separation and rapid oil absorption // *Chem. Eng. J.* 2017. Vol. 308. P. 18–26.
36. Yati I., Aydin G. O., Sonmez H. B. Cross-linked po-

ly(tetrahydrofuran) as promising sorbent for organic solvent/oil spill // *J. Hazardous Materials*. 2016. Vol. 309. P. 210–218.

**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 2)**

**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

Oil spills after tanker and pipeline accidents pose a serious threat to the environment, lead to the loss of energy carriers and severely pollute seawater. Mechanical extraction by sorption mechanism is an effective means of oil spill liquidation from the surface of reservoirs. The English 2000–2017 scientific and technical literature devoted to the design of sorbents based on polymeric materials for the collection (absorption) of spilled oil and oil products from the surface of reservoirs with the possibility of subsequent recovery of the useful product was searched and analyzed. The second part of our review is devoted to lesser-known polymeric sorption materials (polypropylene, polystyrene, styrene copolymers, polyurethane, melamine-formaldehyde resins, polyalkoxysilanes, chitosan, petrogels, polyacrylamide, and some polymers used to modify inorganic substrates – polyvinylpyrrolidone, polyurethane-polydimethylsiloxane, polytetrafluoroethylene), the characteristics of these sorbents are given. The maximum sorption capacity for these materials is as follows: 158 g/g for oil (UFC foam based on poly(melamine formaldehyde)), 160 g/g (polyurethane sponge covered with graphene oxide) and 163 g/g for chloroform (superhydrophobic silanized melamine sponge). 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, polypropylene, polystyrene, styrene copolymers, polyurethane, melamine-formaldehyde resin, polyalkoxysilanes, chitosan, petrogel, polyacrylamide.

*To be continued.*

**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.

**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 2) // *Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология*. 2018. Т. 18, вып. 2. С. 145–153. DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-2-145-153.

**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 2). *Izv. Saratov Univ. (N.S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2018, vol. 18, iss. 2, pp. 145–153 (in Russian). DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-2-145-153.