



Инновационные технологии ликвидации последствий разливов нефти адсорбционным разделением нефти и воды. Обзор

Р. А. Исмаилова^{1✉}, Э. Н. Алиев¹, С. А. Герайбейли²

¹Научно-исследовательский институт Геотехнологические проблемы нефти, газа и Химия Баку, Азербайджан, e-mail: ruqiyya.ismailova@mail.ru

²Азербайджанский Государственный университет Нефти и Промышленности Баку, Азербайджан

Поступила в редакцию: 02.06.2023 г.; после доработки: 29.09.2023 г. принята в печать: 02.10.2023 г.

Аннотация – Транспортировка сырой и очищенной нефти по суше и морю включает факторы риска разлива нефти, что является одним из источников загрязнения нашей планеты. Сохранение экологической стабильности окружающей среды можно обеспечить уменьшением степени риска аварийных ситуаций, а также технологиями, устраняющими их последствия. В обзоре рассмотрены предложенные за последние три года новые технологии, касающиеся адсорбционного разделения нефти и воды, способствующих ликвидации последствий разливов нефти, в том числе и в водных акваториях. Приведены достижения последних лет, касающиеся выбора модифицирующих агентов, а также условий модификации, обеспечивающие повышение адсорбционной способности полученных композитов. Представлены композиционные материалы, полученные модификацией традиционных адсорбентов, с такими свойствами как супергидрофобность, стойкость к биологическому разложению, плавучесть, возможность многократного использования. Отмечены индивидуальные преимущества сорбентов, которые представляют собой композитные губки, мембраны, аэрогели, гидрофобную бумагу, пленки из полимерных микросфер, магнитные композиты.

Ключевые слова: ликвидация разливов нефти; разделение нефти и воды; сорбенты; методы модификации сорбентов.

Technologies for elimination of chemical hazards

Innovative technologies for oil spill response by adsorption separation of oil and water – a review

Rugiya A. Ismailova^{1✉}, Elshan N. Aliyev¹, and Samira A. Garaybeyli²

¹Scientific Research Institute of Geotechnological Problems of Oil, Gas and Chemistry, Baku, Republic of Azerbaijan, e-mail: ruqiyya.ismailova@mail.ru

²Azerbaijan State University of Oil and Industry, Baku, Republic of Azerbaijan

Abstract – The transportation of crude and refined oil by land and sea includes the facts of the risk for the emergence of one of the sources of pollution of our planet, which is a consequence of an oil spill. The preservation of the ecological stability of the environment can be ensured by reducing the risk of accidents, as well as technologies that eliminate their consequences. The article discusses the proposed new technologies over the past three years regarding the adsorption separation of oil and water, which contribute to the elimination of the consequences of oil spills, including in water areas. The achievements of recent years regarding the choice of modifying agents, as well as the modification conditions that provide an increase in the adsorption capacity of the obtained composites, are presented. Composite materials are presented, obtained by modifying traditional adsorbents, endowed with such properties as superhydrophobicity, resistance to biological decomposition, buoyancy, and the possibility of repeated use. The individual advantages of sorbents, which are composite sponges, membranes, aerogels, hydrophobic paper, films of their polymeric microspheres and magnetic composites, are noted.

Keywords: oil spill response; separation of oil and water; sorbents; methods for modifying sorbents.

ВВЕДЕНИЕ

Мировая индустриализация не исключает наличия последствий, представляющих потенциальную угрозу, способную вызвать экологическую катастрофу нашей планеты. Один из наиболее распространенных источников загрязнения окружающей среды связан с разливами нефти во время многотонных перевозок ее по морю и в результате выхода из строя оборудования, актов терроризма или стихийных бедствий [1, 2].

Достаточно вспомнить разлив нефти во время войны в Персидском заливе (около 8 млн баррелей), обрушение буровой установки Deepwater Horizon на месторождении Макондо в штате Луизиана США (4,9 млн баррелей), раскол танкера AmocoCadiz, севшего на мель у берегов Атлантического побережья Франции (1,63 млн баррелей) и др. Образовавшиеся так называемые «нефтяные пятна», привели к оксигенации и токсическому воздействию на обитателей водной среды. При разливе нефти также создается серьезная угроза наземной экосистеме и здоровью человека [3].

В этой связи усилия исследователей многих стран направлены на решение актуальной проблемы - устранения последствий разливов нефти.

Выбор технологии ликвидации разливов нефти связан с реальной оценкой степени риска, а также с возможностями страны для применения того или иного метода ликвидации последствий разлива нефти с учетом информации об имеющихся научных достижениях.

Существующие методы ликвидации разливов нефти [4] представлены в таблице 1.

Естественный метод ликвидации разливов нефти обусловлен химическими изменениями и физической трансформацией нефти под воздействием природных факторов (естественное рассеивание), приводящими к изменению таких характеристик нефти как плотность, вязкость, летучесть, температура застывания и др. [5, 6]. Результат природного воздействия проявляется такими явлениями как испарение, дисперсия, растворение,

эмульгирование фотоокисление, седиментация и биоразложение, известными под собирательным термином «выветривание», являющимися важными факторами при выборе последующего метода очистки водной поверхности [7].

Все известные методы для удаления нефтепродуктов с водной поверхности имеют свои недостатки. Для осуществления физической сегрегации требуется вводить в смесь вода-нефть большое количество энергии, например, звуковой, тепловой, электрической, магнитной, энергии излучения и т.д. Эти способы требуют дорогостоящее оборудование и большие эксплуатационные расходы.

Для химического разрушения внутренней структуры водно-масляной смеси не требуется большого потребления энергии, однако, эффективность сегрегации зависит от выбора химического вещества, а также от таких факторов как дозировка добавки, температура, pH и прочих, в зависимости от внутренней структуры водно-масляной смеси, которая подвергается разрушению.

Таблица 1. Методы ликвидации разливов нефти

Table 1. Oil Spill Response Techniques

Категория метода	Наименование метода
Естественный метод	Естественное рассеивание
Физический метод	Адсорбция Механическое удаление Промывка под давлением
Химический метод	Диспергаторы Дезэмульгаторы Гелеобразующие отвердители Сульфатные пленочные химикаты
Биологический метод	Биоремидитация Фиторемидитация

Биологический метод сегрегации характерен длительностью процесса, связанной с культивацией микроорганизмов [8]. Кроме того, разрушение структуры вода-нефть может сопровождаться образованием побочных химических веществ, присутствие которых может привести к загрязнению окружающей среды. Так, например, механизм деградации ароматических углеводородов сложный и связан с этапом окисления бензольного кольца с образованием эпокси группы либо дигидроксисоединения, которые дегидрируются с образованием диола. Последующие превращения аналогичны этапам деградации алканов [9]. Для обеспечения эффективной микробной обработки углеводородов принимаются во внимание такие факторы как свойства микроорганизмов, характеристики углеводородов и условия процесса [10].

Адсорбционное разделение нефти и воды

Одним из широко используемых методов очистки воды, загрязненной нефтью, являются адсорбционные методы, поскольку они считаются наиболее перспективным решением из-за их простоты и высокой эффективности.

Адсорбционный процесс представляет собой концентрацию углеводородов на поверхности сорбента, поэтому для реализации адсорбционного метода оптимальным является выбор материалов, демонстрирующих бóльшую поглощающую способность.

В качестве сорбентов известно применение различных неорганических и органических материалов.

Неорганические сорбенты представляют собой цеолиты, графит, перлит, диоксид кремния, вулканический пепел, вермикулиты, диатомит и т. д.

Сорбирующие материалы бывают искусственными (синтетическими) и природными. Синтетические адсорбенты часто получают из промышленных отходов, осадков сточных вод и полимерных адсорбентов. Они не биоразлагаемые, захоронение их на полигонах нежелательно с точки зрения экологии.

Природные материалы из натуральных волокон и органических адсорбентов («зеленые адсорбенты») – древесина, солома, шелуха зерновых культур, отходы переработки льна, опилки и т. д. нетоксичны, легко перерабатываются и имеют низкую стоимость. Несмотря на то, что адсорбционная способность «зеленых адсорбентов» относительно низкая, интерес к их использованию не утрачен [11].

Сорбенты из природных материалов

1. На основе древесного волокна

Целлюлоза, являясь основным компонентом любой растительной клетки, благодаря наличию на поверхности большого количества гидроксильных групп, после специальной обработки преобразуется в многофункциональный материал. При ультразвуковой обработке древесины, очищенной деионизированной водой, с последующим кипячением в растворе сульфита и гидроксида натрия для удаления большей части лигнина, последующей сушки вымораживанием получают древесное волокно. Древесное волокно переводят в суспензию с помощью раствора пентагидратанитрата висмута и деионизированной воды, затем по каплям добавляют раствор бромида калия. Промывкой деионизированной водой и сушкой в вакууме получают композитную губку на основе древесного волокна [12]. На примере разделения эмульсии вода–керосин эффективность разделения предложенной древесной губки показана на рисунке 1 [12].

Полученная губка не поддается биологическому разложению и может вполне заменить искусственные синтетические материалы.

2. На основе гидрофобной бумаги

Наряду с использованием губчатых адсорбентов на основе растительных материалов предлагается рассматривать растительные волокна в качестве основного сырья для производства гидрофобной бумаги. Учитывая, что бумага

обладает сверхгидрофильностью, приводящей к ее набуханию и повреждению, для придания стабильной супергидрофобности, технология ее получения должна предусматривать построение иерархической микро-наноструктуры на поверхности, обеспечивающей эффективность разделения эмульсии вода–нефть.

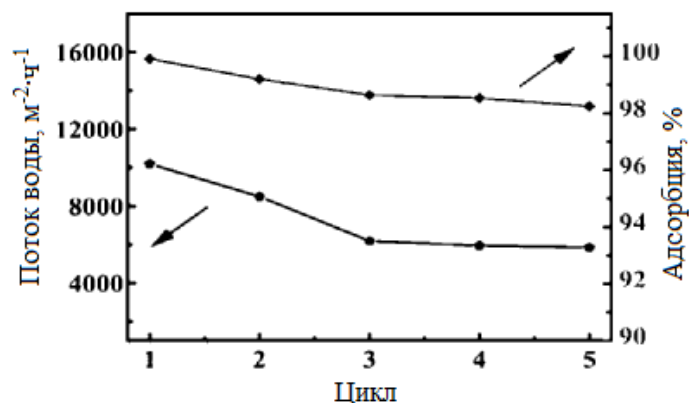


Рис. 1. Изменение пропускной способности древесной губки и эффективности разделения эмульсии вода-керосин после каждого цикла.

Fig. 1. Change in the capacity of the wood sponge and the separation efficiency of the water-kerosene emulsion after each cycle.

Технология получения гидрофобной бумаги [13] на основе модифицированного крахмала включает следующие этапы:

- Перемешивание измельченной бумаги с N,N-диметилацетамидом при комнатной температуре для получения однородной пульпы;
- Получение модифицированного крахмала этерификацией посредством добавления пальмитоилхлорида и перфтордецилтриэтоксисилана при 80°C в течение 5 ч, промывания деионизированной водой, фильтрования и сушки;
- Получение раствора модифицированного крахмала диспергированием модифицированного крахмала гидрофобным диоксидом кремния и N,N-диметилацетамидом;
- Добавление раствора модифицированного крахмала при перемешивании к полученной бумажной пульпе в течение 24 часов с получением смешанной суспензии;
- Добавление раствора глутарового альдегида с $\text{pH} = 1$ с массовой концентрацией 10% к полученной смешанной суспензии, перемешивая в течение 24 ч до полного сшивания бумажного волокна с модифицированным крахмалом;
- Удаление избытка растворителя фильтрованием, последующую сушку до постоянного веса с получением гидрофобной бумаги на крахмальной основе.

С помощью сканирующего электронного микроскопа были установлены бесчисленные переплетения волокна с образованием пор микронного размера, при котором наноразмерные гидрофобные частицы кремнезема, равномерно обволакивают каждое волокно, создавая слоистую микро-наноструктуру на поверхности бумаги, при этом улучшая липофильные свойства [13].

3. На основе липовых опилок

Помимо высокой супергидрофобности для адсорбентов, используемых для устранения разливов нефти в морских акваториях, немаловажным фактором является высокая плавучесть. Именно с этой позиции рассматривается возможность использования липовых опилок с плавучестью 69,7% и объемной плотностью 0,106% [14]. Сорбционные свойства опилок липы были улучшены ультразвуковой обработкой с частотой 35000 Гц в течение 4 часов при температуре 25°C. Результаты экспериментов по очистке от отработанного автомобильного топлива с высокой молекулярной массой и тяжелым фракционным составом, показали степень извлечения углеводородов более 99%.

4. На основе лигнина

Не остался без внимания лигнин, природный высокомолекулярный полимер, который уступает по свойствам только целлюлозе [15]. Активированный путём щелочной обработки лигнин помещают в полярный растворитель, медленно добавляют инициатор, нагревают до 90 – 180°C. Затем добавляют инициатор к полученному раствору щелочного лигнина, нагревают до 90 – 180°C в присутствии азота, медленно прибавляют алканметоксисилан, отстаивают модифицированный раствор щелочного лигнина и высушивают. Модифицированный щелочной лигнин растворяют в полярном растворителе, замачивают в нем меламинавую губку, извлекают губку и сушат, получая микро-наномодифицированную лигнином губку, у которой угол смачивания поверхности 164°, соответствующий уровню супергидрофобности. Эффективность разделения для раствора керосин-вода составляет 98,36%, толуол-вода 98,31%, водно-петролейного эфира 98,83%.

Углеродные сорбенты

В последнее время проявлен интерес к созданию адсорбентов на основе углерода, который считается лучшим компонентом, обладающим большой площадью поверхности, низкой плотностью, большим объемом пор, а также стабильностью и экологической безопасностью.

Предложен способ приготовления гидрофильно-олеофобного материала для разделения нефть–вода, представляющего собой аэрогель на основе нановолокна, легированного углеродными нанотрубками [16].

Углеродные нанотрубки, нановолокно и сшивающий агент перемешивают до однородного состояния, затем раствор замораживают. Полученный композит модифицируют фторсодержащим поверхностно-активным веществом. Авторами получено СЭМ-изображение аэрогеля, показавшее равномерное распределение углеродных нанотрубок в сетчатой структуре нановолоконного аэрогеля. Результаты испытания, полученные на примере разделения эмульсии вода-толуол, приведены на рисунке 2. Сравнительные результаты эффективности разделения для различных углеводородов приведены на рисунке 3 [16].

Эффект разделения объясняется тем, что поверхность нановолоконного аэрогеля, модифицированная перфтороктаноатом натрия, обладает

гидрофильно-олеофобными свойствами и позволяет пройти более мелким каплям воды через фторсодержащий олеофобный сегмент на поверхности, которые затем входят в гидрофильный слой карбоксилата натрия, отфильтровываются через гидрофильную структуру аэрогеля.

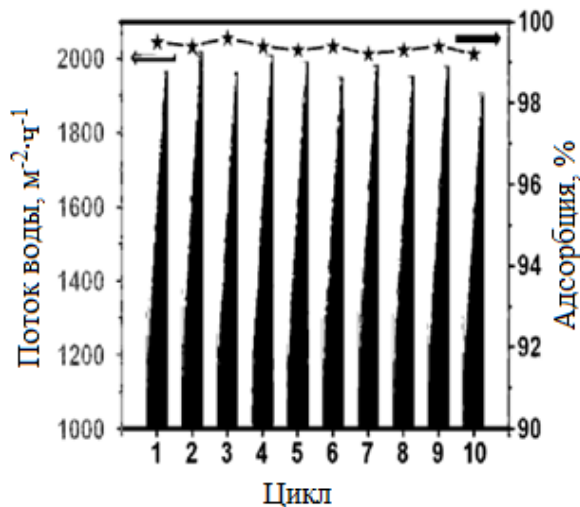


Рис. 2. Эффективность разделения эмульсии вода-толуол.

Fig. 2. Separation efficiency emulsions water–toluene.

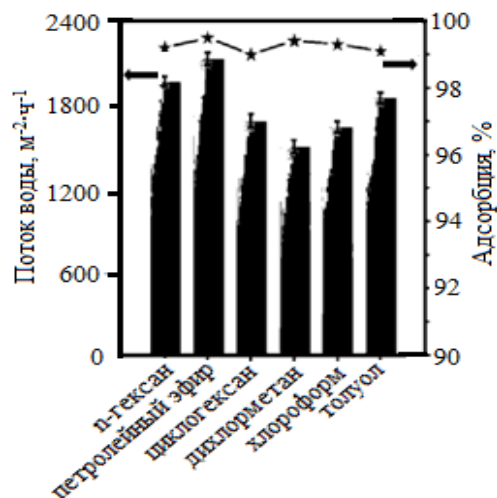


Рис. 3. Эффективность разделения водных эмульсий различных УВ.

Fig. 3. Separation efficiency emulsions various hydrocarbons

Относительно крупные капли масла блокируются фторсодержащим олеофобным сегментом на поверхности и существуют вне структуры аэрогеля, тем самым реализуя разделение масла и воды. Использование различных эффектов углеродных нанотрубок и комплексов поверхностно-активных веществ позволило достичь высоких показателей разделения нефти и воды.

Мембранное разделение нефти и воды

Достижением последних лет в технологии разделения нефти и воды можно считать возросший интерес исследователей к новым направлениям, одним из которых является разделение мембраной, основанное на различии свойств смачивания поверхности водой и нефтью.

Создана мембрана для разделения нефти и воды, представляющая собой асимметричную волокнистую мембрану, которую можно использовать с обеих сторон. Одна сторона мембраны представляет собой гидрофобный слой, полученный смешением раствора полимолочной кислоты в органическом растворителе с раствором нанотрубок с содержанием 1–15%, а другая сторона представляет собой амфифильную волокнистую мембрану, полученную смешением раствора полимолочной кислоты в органическом растворителе с наножидкостью на основе диоксида кремния [17].

Если гидрофобный слой (многостенные углеродные нанотрубки) расположен сверху, через него проходит нефть, а вода блокируется. Выделенная нефть и небольшое количество оставшейся воды далее разделяются на амфифильном волокнистом слое, пропуская воду и задерживая нефть. Возможна перемена последовательности операций разделения

изменением положения слоев мембраны. Результаты разделения при использовании предложенной мембраны, отражающие практически одинаковый эффект для разных компонентов нефти представлены на рисунке 4 [17].

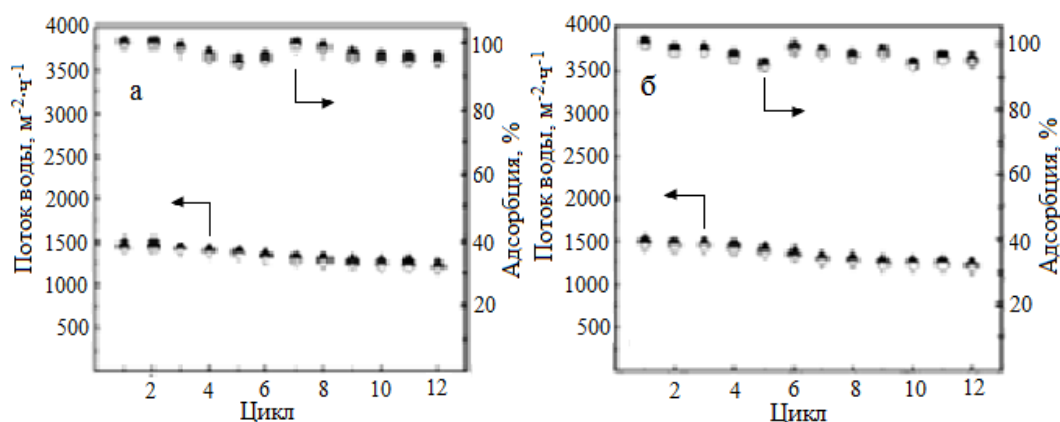


Рис .4. Диаграмма изменения пропускной способности мембраны и эффективности разделения в течение 12 циклов: а - вода/н-гексан; б - вода/петролейный эфир.

Fig .4. Diagram of changes in membrane throughput and separation efficiency during 12 cycles: a - water / n-hexane; b - water/petroleum ether.

Введение двух наноматериалов в состав предложенной разлагаемой мембраны позволило улучшить механические свойства с близким к идеальному эффектом разделения нефти и воды.

Надо отметить, что при изготовлении мембран принимается во внимание вопрос обеспечения повторного использования с целью продления коммерческого срока жизни. Авторы разработки [18] решили эту проблему сочетанием высокой гидрофильности совместно с иерархической морфологией поверхности, обеспечивающей высокий поток воды с отталкиванием масла на поверхности полученного волокна. Мембрана содержит нановолокно из полиакрилонитрила (ПАН), оксид графена (ОГ) и наночастицы диоксида кремния. Оксид графена встроен в нановолокна ПАН, образуя узлы, а наночастицы диоксида кремния находятся на поверхности нановолокон ПАН, образуя микро-нановыступы на поверхности нановолокна. Гибридные мембраны ПАН-SiO₂, ПАН-ОГ и ПАН-ОГ-SiO₂ приготовлены растворением определенного количества ПАН в диметилформамиде (ДМФА) при перемешивании в течение 24 часов при 60°C. Затем с помощью ультразвуковой обработки диоксид кремния и/или оксид графена по отдельности диспергировали в ДМФА в течение 6 часов. Полученные дисперсии смешивали с предварительно приготовленными растворами ПАН при магнитном перемешивании в течение 12 часов для получения гомогенного раствора ПАН-SiO₂, ПАН-ОГ и ПАН-ОГ-SiO₂. Проведенные испытания показали результаты, представленные на рисунке 5.

Сформированные иерархические структуры ПАН-ОГ-SiO₂ мембраны имеют повышенную гидрофильность, обеспечивающую >99% извлечения нефти благодаря кислородсодержащим группам за счет как SiO₂, так и ОГ. После пропускания через мембрану поток становится прозрачным.

Широкое распространение получило мембранное разделение нефти и воды, используя такие материалы как металлическая сетка, полимерная мембрана, пена, фильтровальная бумага, волокнистая ткань и т. д. [19].

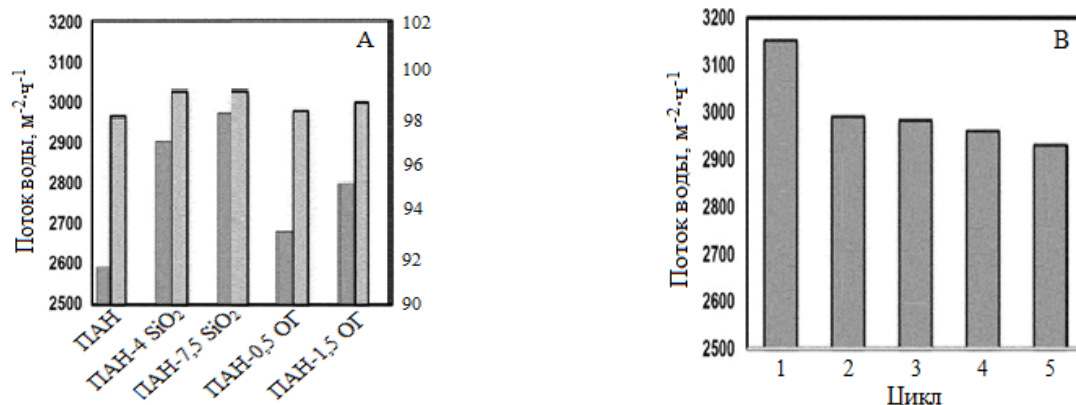


Рис 5. Эффективность разделения мембраны, содержащей нановолокно ПАН, ОГ и наночастицы диоксида кремния: А - проходящий поток и адсорбция нефти гибридной мембраны с различными нано наполнителями; В – изменение проходящего потока от очередности цикла для гибридной мембраны ПАН-7,5 SiO_2 -1,5ГО.

Fig. 5. Separation efficiency of a membrane containing PAN nanofiber, GO, and silicon dioxide nanoparticles: A - passing flow and oil adsorption of a hybrid membrane with various nanofillers; B – change in the passing flow from the sequence of the cycle for the PAN-7,5 SiO_2 -1,5 GO hybrid membrane.

Среди перечисленных адсорбентов, металлическая сетка обладает механической стабильностью, то есть она долговечна, а также контролируемым размером пор и легкостью. Несмотря на присущие ей положительные качества, она не лишена недостатков. Длительность использования приводит к загрязнению поверхности, блокирует поры, изменяя смачиваемость, тем самым снижая эффективность разделения [20].

Для повышения производительности процесса разделения нефти и воды поверхность медной сетки очищают разбавленной соляной кислотой, деионизированной водой и этанолом. После вакуумной сушки при 80°C очищенную медную сетку погружают в раствор, содержащий дигидрофосфат натрия и перекись водорода при молярном соотношении 1:1 и выдерживают в течение 6 ч при комнатной температуре, в результате поверхность медной сетки окисляется с образованием кристаллов $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$. На втором этапе добавляют нитрат цинка и бензимидазол при соотношении 1:3. Сетку погружают в раствор поливинилпирролидона в метаноле на 30 минут, чтобы поверхность медной сетки была заполнена молекулами поливинилпирролидона, затем осуществляют вакуумное отверждение при 120°C в течение 2 часов. Полученный медный сетчатый материал обладает способностью к самоочищению, что позволит предотвратить загрязнение мембраны [21].

Пеноуглеродная мембрана для разделения водонефтяных эмульсий получена нагреванием меламиновой губки до $300 - 500^\circ\text{C}$ со скоростью нагрева $1 - 10^\circ\text{C}/\text{мин}$ в среде азота в течение 1 – 6 часа с последующим охлаждением. Полученный пеноуглеродный материал погружали в воду, сворачивали в пленку и высушивали [22]. Полученная пленка представляет собой гибкую

мембрану, которую можно сгибать и складывать, сохраняя при этом высокую механическую прочность. Эффект разделения был проверен с толуолом, дихлорэтаном, бензином, н-гексаном. Помимо высокой скорости разделения, к преимуществу пленки относится доступность сырья, простота способа получения, что также важно для промышленной реализации.

Примером мембранного разделения нефти и воды также является композитная мембрана, которая в качестве основы содержит пористый опорный слой, представленный полиэфирсульфоном, промежуточный слой из прореагировавших звеньев полифункционального ацилгалогенида, содержащего хотя бы две ацилгалогенидные группы и полидофамин (ПДА). Поверхностный слой представлен осажденными частицами углерода, полученными из карбида титана, с площадью поверхности 2200 – 3000 м²/г, объемом пор 0,9 – 1,8 см³/г. Углеродные частицы в общей массе промежуточного слоя присутствуют в количестве от 0,01 до 4%.

Для получения композитной мембраны на поверхность пористого опорного слоя заливают раствор дофамина в полярном растворителе, имеющего рН 7 – 10 до достижения содержания дофамина в растворе 0,1 – 10 г/л. Образовавшийся слой полидофамина сушат при 25 – 125°C в течение 0,1 – 24 часов, затем осаждают частицы углерода [23].

Осаждение частиц углерода может быть осуществлено, например, посредством электростатических сил. При использовании не агломерированных (хорошо разделенных) углеродных частиц карбидного происхождения (УКП), происходит их равномерное осаждение, сохраняя при этом одинаковое расстояние между соседними частицами. Результаты испытания композитной мембраны на примере дизельного топлива приведены на рисунке 6 [23].

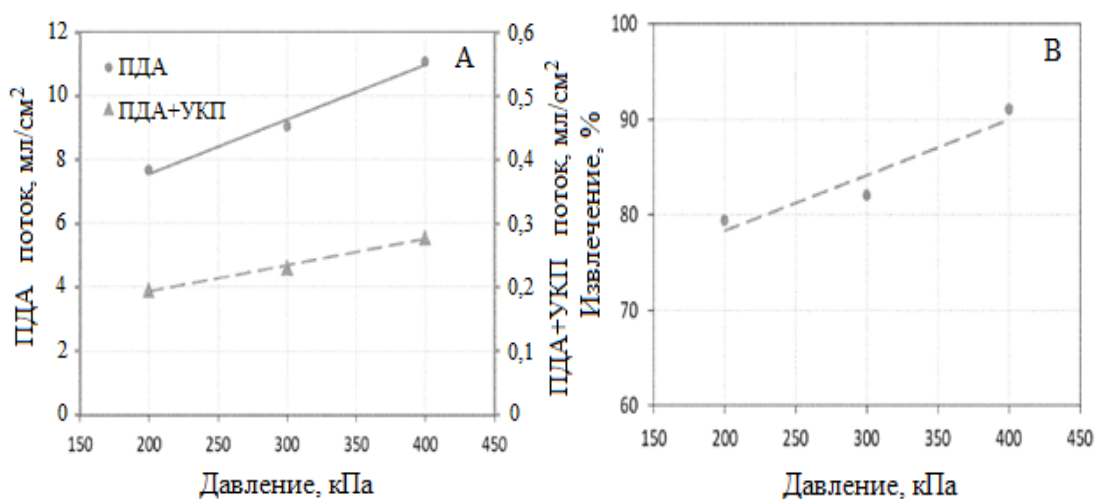


Рис. 6. Влияние трансмембранного давления на показатели процесса разделения дизельного топлива и воды: А – изменение потока воды через мембраны с покрытием ПДА и ПДА + УКП; В – изменение эффективности извлечения дизельного топлива с использованием ПДА + УКП.

Fig. 6. Influence of transmembrane pressure on the parameters of the process of choosing diesel fuel and water: A - change in water flow through membranes, absorption of PDA (polydofoamine) and PDA + CDC (carbide-derived carbon); B – change in the efficiency of detection of diesel fuel in the Collection of PDA + CDC.

Несмотря на то, что увеличение трансмембранного давления привело к увеличению потока очищенной воды, прошедшему через мембрану, содержащую полидофамин, оно значительно повысило эффективность извлечения дизельного топлива при использовании покрытия ПДА + УКП.

Созданная композитная мембрана может быть использована для удаления дизельного топлива, мазута, керосина, ароматических или алифатических углеводов.

Трехмерные сорбенты

Среди новых адсорбентов для разделения нефти и воды, обладающих достаточной пористостью и большой удельной поверхностью, выделяются трехмерные адсорбенты.

Полиуретановая (ПУ) губка, представляющая собой трехмерный пористый материал, с одной стороны обладает низкой плотностью, хорошей эластичностью и высокой скоростью впитывания. С другой стороны, поверхность губки, содержащая гидрофильные гидроксильные и карбоксильные группы, не является идеальной для поглощения гидрофобной нефти [24]. Однако в последние годы появилось много работ по модификации ПУ губок с использованием общих методов приготовления полиуретановых адсорбентов, включающие химическое осаждение, нанесение покрытия погружением, полимеризацию, метод горячего растворения и т. д. [25–27].

Разработан способ получения полиуретановой губки, модифицированной полидофамином, силаном и полиолефином, способной разделять нефть и воду [28]. Приготавливают раствор А из дофамина и силана в метаноле. В полученный раствор погружают полиуретановую губку. Для получения раствора Б олефин с числом атомов углерода 12–18, предпочтительно гексадецен, перемешивают с петролевым эфиром в присутствии инициатора – азобисизогептанонитрила. Пропитанную раствором А полиуретановую губку помещают в раствор В на 1 час. Концентрация дофамина в растворе А составляет 0,8–8 г/л, а концентрация силана составляет 4–40 г/л, процентное содержание олефина по массе в растворе В составляет 12%–40%, а инициатора 0,1%–1%. Полидофамин прочно фиксируется на поверхности полиуретановой губки за счет содержащейся в нем катехиновой функциональной группы. Результаты испытания губки, полученной при использовании различных концентраций дофамина и силана (примеры 1–5) проведенные для разделения н-гексан/вода, отражены в таблице 2.

Дополнительная модификация полиолефином, полученным сополимеризацией силана с олефином, придает предложенному адсорбенту превосходные гидрофобные и липофильные свойства.

Модифицированная полиуретановая губка, имеет значительное увеличение, как контактного угла, начальной адсорбционной способности, так и регенеративной адсорбционной способности.

Повторное пропитывание раствором В оказывает решающее значение для улучшения эффекта модификации полиуретановой губки.

Свойства сжатия полиуретановой губки, модифицированной полидофамином, силаном и полиолефином, показаны на рисунке 7 [28].

Таблица 2. Адсорбционная способность полиуретановой губки, модифицированной полидофамином, силаном и полиолефином.

Table 2. Adsorption capacity of polyurethane sponge modified with polydopamine, silane and polyolefin.

№	Количество использованного модификатора, г		Адсорбционная способность после 1-го цикла	Адсорбционная способность после 10-го цикла	Краевой угол смачивания
	Дофамин	Силан			
1	0,4	2	89	81	149°
2	0,6	3	75	68	135°
3	0,8	4	76	68	147°
4	0,5	3	83	75	148°
5	0,7	3	88	79	150°
6	—	—	—	—	101°

Многократное использование губки позволяет сохранить высоту сжатия практически неизменной.

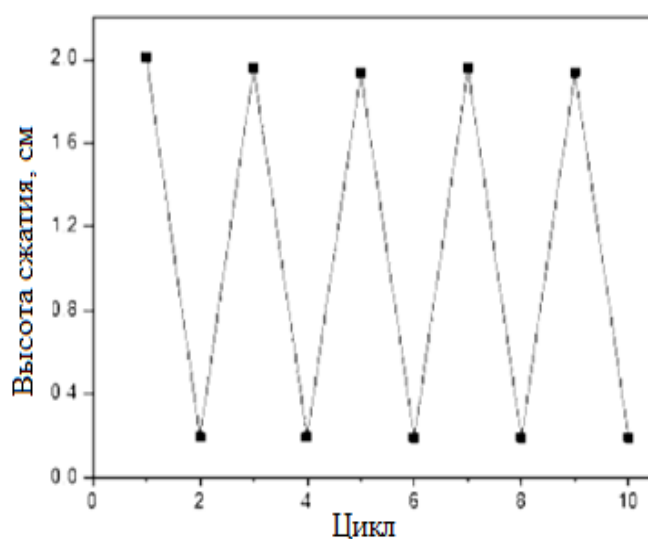


Рис. 7. Изменение высоты сжатия модифицированной полиуретановой губки в зависимости от цикла использования.

Fig. 7. Changing the compression height of the modified polyurethane sponge depending on the cycle of use.

Способ изготовления гидрофобной губки, наполненной углеродными нанотрубками, позволил обогатить ее гидроксильными группами [29]. Перед реакцией окисления осуществляют ультразвуковую очистку полиуретановой губки ацетоном, абсолютным этанолом и дистиллированной водой последовательно в течение 20 мин для каждого реагента. Очищенную

полиуретановую губку сушат в вакууме при температуре 80°C в течение 24 часов. Подготовленную губку погружают в раствор $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$, после окисления добавляют гидроксированные углеродные нанотрубки, связующий силановый агент и бензольный растворитель для получения модифицированного раствора. Результаты испытания на гидрофобность представлены на рисунке 8 [29].

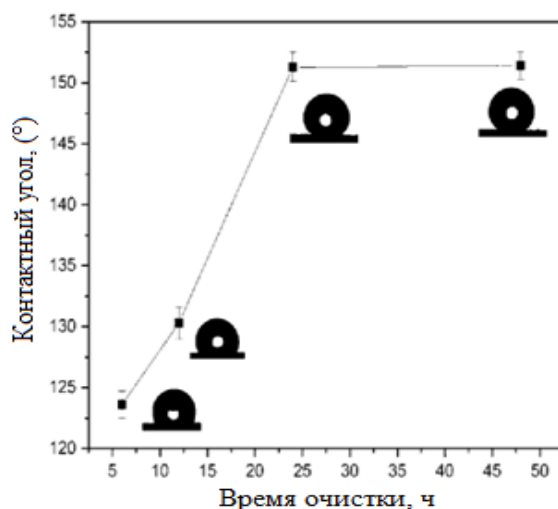


Рис.8. Изменение контактного угла в зависимости от времени очистки.

Fig.8. Change in contact angle with cleaning time.

Проведенные испытания на гидрофобность при использовании октадецилтрихлорсилана в качестве связующего агента показали, что с увеличением времени связывания контактный угол с водой постепенно увеличивается, достигая максимума при времени очистки 24 ч, сохраняя значение гидрофобности при последующем увеличении времени. С одной стороны, углеродные нанотрубки увеличили шероховатость поверхности полиуретановой губки, улучшили гидрофобность, повысили эффективность разделения нефти и воды, а с другой стороны, сами углеродные нанотрубки также способствуют увеличению скорости поглощения нефти полиуретановой губкой.

Использованию меланиновой губки также посвящена работа [30], в которой предложена ее модификация посредством разработанной нижеприведенной технологии.

Полидиметилсилоксан с концевыми гидроксильными группами, этилортосиликат и дибутилдилаурат растворяли в н-гексане, добавляли газофазный нано- SiO_2 , диспергировали ультразвуком и перемешивали магнитной мешалкой, получая композитный раствор ПДМС/ SiO_2 . В этот композитный раствор добавляли измельченную меланиновую губку, которую извлекали через 30 минут и после отверждения сушили в печи при 55°C для получения модифицированной ПДМС/ SiO_2 губки.

Полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа ТМ3030 изображение меланиновой губки до и после модификации указывает на то, что модифицированное вещество прочно прикреплено к скелету губки.

По сравнению с не модифицированной губкой модифицированная губка сохраняет хорошую пористость.

Микрофотографии губки, снятые до и после модификации показали, что поверхность исходной структуры губки является гладкой, а поверхность модифицированной губки – шероховатой.

Поглощающую способность губки рассчитывали по формуле:

$$K = \frac{m_1 - m_0}{m_0}$$

где: m_1 – масса губки после поглощения нефти;

m_0 – масса губки до поглощения нефти.

Модифицированная губка обладает хорошей термостойкостью, плавает на поверхности воды, в отличие от не модифицированной губки, впитывающей воду и погружающейся на дно.

Модификация свойств материалов для разделения нефти и воды

Появились изобретения, целью которых является создание функциональных материалов для разделения нефти и воды, связанной с возможностью придания определенных свойств.

Авторы работы [31] разработали технологию, которая позволила увеличить рециркуляцию материала для водонефтяного разделения, устойчивого к растрескиванию и разрушению. Предложенная технология включает следующие стадии:

- реакция нановолокна целлюлозы с полиэтиленгликолем при температуре 25 – 30°C с получением каркаса аэрогеля;
- погружение каркаса аэрогеля из полиэтиленгликоль-целлюлозного нановолокна в дофамин при температуре 25 – 30°C.

Массовое соотношение нановолокон целлюлозы, полиэтиленгликоля и дофамина составляет 1:(1 ÷ 5):(1 ÷ 10), оптимальные значения 1:(1 ÷ 3):(1 ÷ 10).

Прочность каркаса регулируют содержанием гидроксильных групп на поверхности нановолокон целлюлозы. Считается предпочтительным перед реакцией целлюлозных нановолокон с полиэтиленгликолем провести модификацию поверхности нановолокон целлюлозы силаном, например, пропилтриметоксисиланом. Массовое отношение целлюлозных нановолокон к силановому связующему агенту составляет 1:0,5 ÷ 5, оптимальные значения 1:1 ÷ 2. Длинные сегменты нановолокна целлюлозы способствуют сшиванию, придавая каркасу аэрогеля более сильную опорную силу. Использование полиэтиленгликоля придало материалу антибактериальные свойства широкого спектра действия и значительно увеличило его эффективность.

Среди многих материалов для разделения нефти и воды полимерные микросферы обладают такими преимуществами, как высокая удельная площадь поверхности и возможность модификации поверхности.

В связи с наличием указанных свойств полимерных микросфер, предложена технология получения супергидрофобной пленки [32]. Силановые микросферы получены гидролизом и конденсацией силанового мономера, затем образовавшийся гель промывается до нейтральной реакции и сушится.

Второй этап включает реакцию радикальной сополимеризации силановых микросфер (обычно 2~3 мкм) и модифицирующих мономеров в растворителе, при этом массовое отношение силановых микросфер к модифицирующему мономеру равно 0,04:1 – 0,32:1. Продукт осаждается, фильтруется и сушится. В результате образуется полимерный порошок. В качестве модифицирующих мономеров возможно использовать стирол, неполные эфиры, бутилметакрилат.

Для получения супергидрофобной пленки использована разница в растворимости различных сегментов полимера, поэтому после испарения растворителя при комнатной температуре образовавшиеся структуры похожи на морских ежей. Полученный полимерный порошок растворяют в N,N-диметилформамиде для получения раствора с концентрацией 20 – 30 мг/мл, который затем наносится на поверхность подложки. В результате на поверхности образуется супергидрофобная пленка. Результаты испытания полученной пленки при использовании стеклянной подложки приведены на рисунке 9 [32].

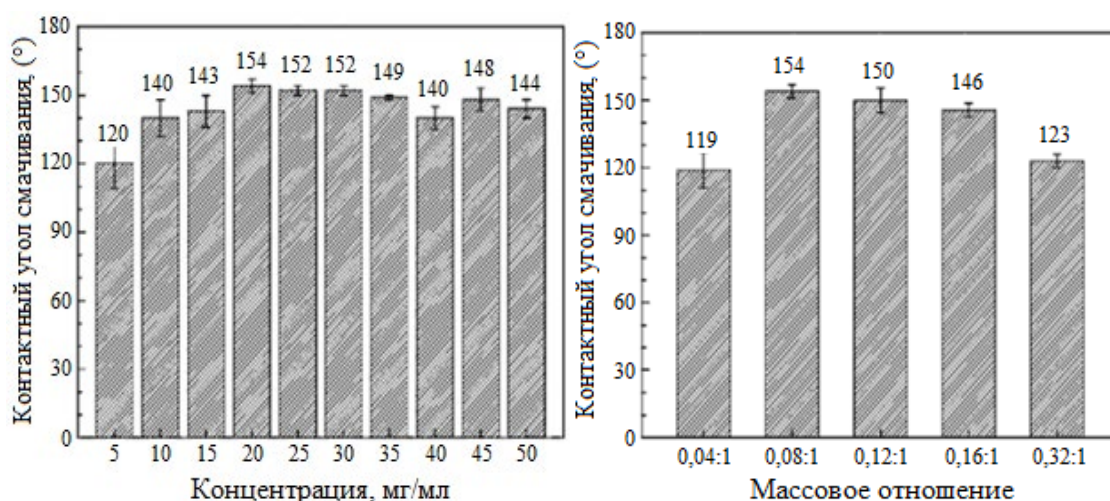


Рис.9. Зависимость контактного угла смачивания от: А- концентрации полимерного раствора; В – от массового соотношения силановых микросфер и модификатора.

Fig. 9. Dependence of the contact wetting angle on: A - concentration of the polymer solution; B - from the mass ratio of silane microspheres and modifier.

Представленные результаты подтвердили супергидрофобность полученной пленки, поскольку контактный угол составил более 150°.

В работе [33] авторами получен материал, представляющий собой углеродное волокно, модифицированное фторборатом диазония. Способ получения включает следующие стадии:

- войлок из углеродного волокна промывают по 2 часа поочередно в ацетоне, этаноле и деионизированной воде, затем высушивают.
- к раствору гидрохлорида 4-трифторметилдiazобензола приливают водный раствор фторбората натрия, перемешивая при температуре ниже при 5°С, для получения осадка тетрафторбората 4-трифторметилбензола.
- подготовленное углеродное волокно погружают в раствор тетрафторбората 4-трифторметилдiazония (фторборат диазония) в ацетоне с

концентрацией 10 мг/мл, выдерживают в течение 12 часов, трижды промывают ацетоном и водой, получая композитное волокно.

Для испытания на коррозионную стойкость композитное волокно погружали в растворы соляной кислоты и аммиачной воды с pH 1–13.

Результаты испытаний композитного углеродного волокна представлены на рисунке 10 [33].

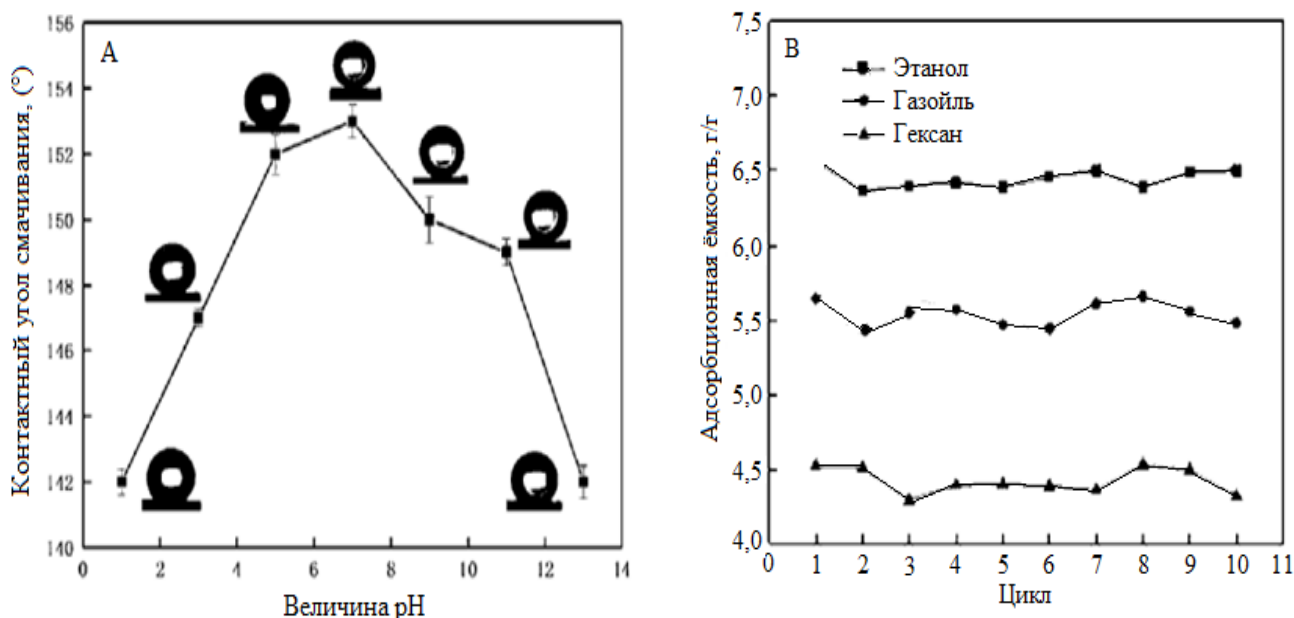


Рис. 10. Характеристика композитного углеродного волокна, модифицированного фторборатом диазония: А – диаграмма коррозионной стойкости мембраны; В – эффективность адсорбции при многократном использовании.

Fig. 10. Characteristics of the composite carbon fiber modified with diazonium fluoroborate: A – diagram of the corrosion resistance of the membrane; B is the efficiency of adsorption during repeated use.

Из рисунка видно, что контактный угол композитного волокна с водой может достигать 153°, что позволяет считать этот адсорбент супергидрофобным.

Проведенные исследования показали, что для войлока из углеродного волокна, обладающего трехмерной пористостью, модифицированного фторборатом диазония, характерны стабильные химические свойства, широкий адсорбционный спектр, а также большой срок использования.

Интересным направлением в создании новых адсорбентов является разработка композитного материала, полученного гидролизом олигомера, содержащего фторалкильную и алкоксильную группы, в присутствии частиц магнитного оксида железа [34]. Используемые олигомеры имеют общую формулу, представленную на рисунке 11.

Полученные композитные частицы представляют структуру, в которой конденсаты олигомеров диспергированы на поверхности частиц магнитного оксида железа.

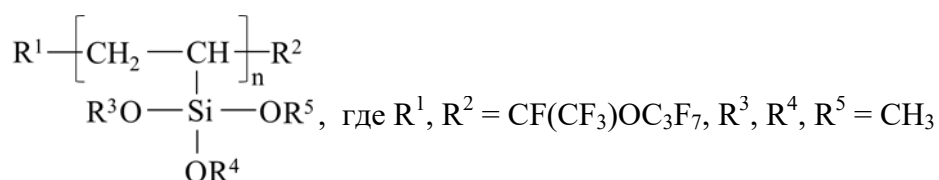


Рис. 11. Структура олигомера, использованного для покрытия частиц оксида железа.

Fig. 11. Structure of the oligomer used to coat the iron oxide particles.

Определены условия процесса получения адсорбента, позволяющие конденсату олигомера диспергировать равномерно на поверхности частиц магнитного оксида железа, представляющих сердцевину. За счет равномерного и плотного расположения конденсата олигомеров на поверхности частиц оксида железа они не обнажены. Для растворения олигомера могут быть использованы низшие спирты, такие как метанол, этанол, н-пропанол и изопропанол. Содержание частиц магнитного оксида железа в исходном реакционном растворе предпочтительно составляет от 5 до 1000 мг, температура реакции от -5°C до 50°C , время гидролиза от 1 до 72 ч.

Примечательным является тот факт, что полученная структура магнитного композита, после завершения процесса адсорбции воздействием внешнего магнитного поля, позволяет ускорить процесс извлечения углеводородов из водной среды. Предлагается также использовать композитные частицы с такими подложками как стекло, пленки, натуральные или синтетические волокна и т. д. Высокая эффективность отделения нефти от воды сохраняется при многократном использовании.

Опубликованы результаты исследования, позволяющие получить намагниченные композиты для удаления отработанного моторного масла и сырой нефти [35]. Магнитные наночастицы получены добавлением 5 М раствора NaOH к смешанному раствору 0,25 М $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и 0,5 М $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, при pH до 11 и комнатной температуре. Образовавшиеся частицы магнетита оставляют отстаиваться, затем отделяют и промывают до нейтральной среды. После сушки при 60°C магнитные наночастицы Fe_3O_4 имеют размеры в диапазоне 13,3 – 29,2 нм. Магнитные наночастицы покрывают древесными опилками при смешивании в весовых отношениях равных 2:1, 1:1, 1:2, 1:3, 1:5 и 1:10 в условиях микроволнового излучения мощностью 200 Вт в течение 5 мин, в отсутствие растворителя. Схема образования магнитных частиц адсорбента показана на рисунке 12.

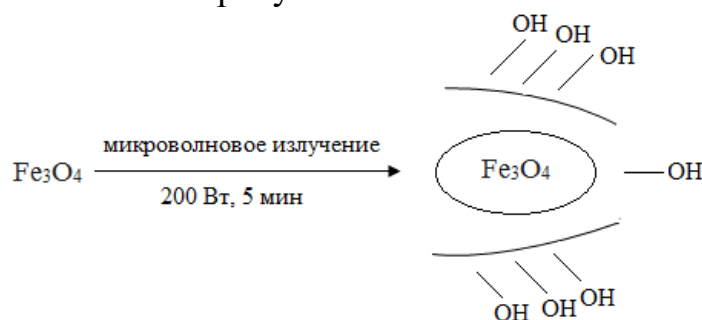


Рис.12. Образование магнитной частицы

Fig.12. Formation of a magnetic particle

Результаты проверки эффективности намагниченных композитов по удалению отработанного моторного масла и сырой нефти, осуществленной при использовании адсорбента массой 0,1 мг, объем масла 5 мл, времени контакта 20 мин, представлены на рисунке 13 [35].

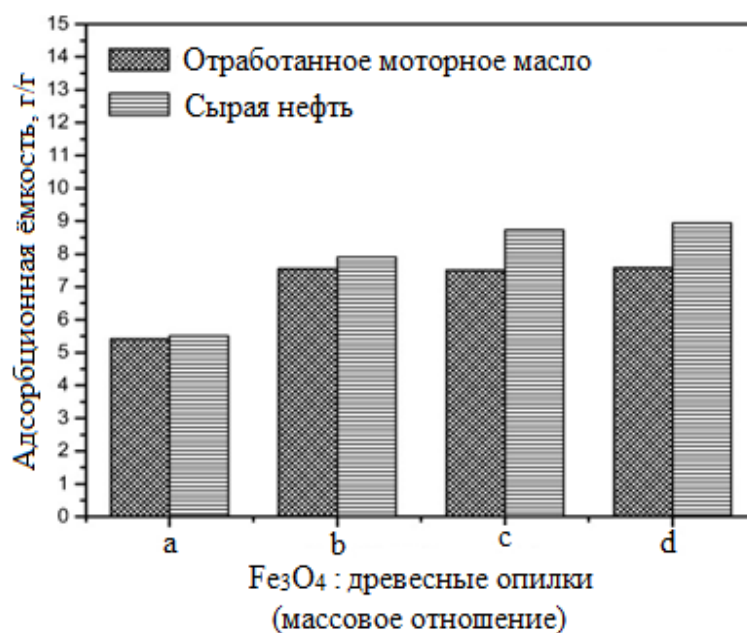


Рис.13. Адсорбционная способность намагниченных композитов с различным массовым соотношением Fe₃O₄ - древесные опилки: (a) 2:1, (b) 1:1, (c) 1:2 и (d) 1:3.

Fig. 13. Adsorption capacity of magnetized composites with different mass ratio Fe₃O₄:sawdust: (a) - 2:1, (b) - 1:1, (c) - 1:2, (d) - 1:3.

Из рисунка видно, что оптимальным массовым соотношением Fe₃O₄:древесные опилки является 1:3, обеспечивающим адсорбцию 7,58 и 8,94 г/г для моторного масла и сырой нефти соответственно.

Приведенная в нашей работе небольшая часть примеров из огромного массива разработанных инновационных решений по разделению нефти и воды, размещенных в международных базах данных, иллюстрирует возможности современной научной мысли, направленной на устранение негативных последствий разливов нефти.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обзор рассмотренных источников информации, посвященных разработке технологии адсорбционного разделения нефти и воды, не позволил выделить основную тенденцию исследований, а также утверждать об универсальности одной из созданных разработок, поскольку каждая из них решает определенную задачу, несомненно, полезную для ликвидации последствий разливов нефти. Приведенные в обзоре примеры инновационных решений, иллюстрируют повышенный интерес к трехмерным материалам, из которых наиболее распространенными являются губки и мембраны.

Несмотря на то, что многие созданные технологии направлены на улучшение характеристик адсорбентов, упрощение процесса их получения, а

также использование более дешевого сырья, на наш взгляд, не уделено достаточного внимания длительному и трудоемкому этапу извлечения самих адсорбентов из водной среды после адсорбции нефти.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы / References

1. Yang Z., Chen Z., Lee K., Owens E., Boufadel M.C., An C., Taylor E. (2021). Decision support tools for oil spill response (OSR-DSTs): Approaches, challenges, and future research perspectives. *Marine Pollution Bulletin*. 167:112313–112328. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112313>.
2. Gizatullin B., Papmahl E., Mattea C., Stapf S. (2021). Quantifying Crude Oil Contamination in Sand and Soil by EPR Spectroscopy. *Appl. Magn. Reson.* 52, 633–648. <https://doi.org/10.1007/s00723-021-01331-4>.
3. Black death of the planet <https://plus-one.ru/ecology/2020/06/05/chernaya-smert-planety>
4. Reza Behnood, Bagher Anvaripour, Nematollah Jaafarzade, Haghighi Fard, Masoumeh Farasati. (2013). Application of Natural Sorbents in Crude Oil Adsorption. *Iranian Journal of Oil & Gas Science and Technology*, 2(4), 1–11. <https://doi.org/10.22050/ijogst.2013.4792>
5. Zunaira Asif, Zhi Chen, Chunjiang An, Jinxin Dong. (2022). Environmental Impacts and Challenges Associated with Oil Spills on Shorelines. *J. Mar. Sci. Eng.* 10(6); 762. <https://doi.org/10.3390/jmse10060762>
6. Zakaria, N.N.; Convey, P.; Gomez-Fuentes, C.; Zulkharnain, A.; Sabri, S.; Shaharuddin, N.A.; Ahmad, S.A. (2021). Oil bioremediation in the marine environment of antarctica: A review and bibliometric keyword cluster analysis. *Microorganisms* , 9, 419. <https://doi.org/10.3390/microorganisms9020419>
7. Поведение морских разливов нефти. Технический информационный документ. https://www.itopf.org/fileadmin/uploads/itopf/data/Documents/TIPS_TAPS_new/TIP_2_2011_RU_FINAL.pdf
8. Pat. 106986416, China, 2017.
9. Li L., Li H., Qu C. (2019). A Review of the Mechanism of Microbial Degradation of Petroleum Pollution // *Materials Science and Engineering*. 484. Article ID 012060. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/484/1/012060>
10. Panagiotis G., Matteo D., Andrea F., Jonathan D.V.H., Hamme W.S., Jaco V. (2016). The Interaction between Plants and Bacteria in the Remediation of Petroleum Hydrocarbons: An Environmental Perspective. *Frontiers in Microbiology*. 7. Article ID 1836. P. 1–27. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2016.01836>
11. Noor Al-Jammal, Tatjana Juzsakova. (2017). Review on the effectiveness of adsorbent materials in oil spills clean up. *Proceedings of 7th International Conference of ICEEE, 17–19 of November 2016, Budapest, Hungary*. P. 131–137. ISBN 978-963-449-063-0.
12. Pat.112642406, China, 2021
13. Pat.113756127, China, 2021.
14. Sippel I., Akhmetgaleeva G. A., Magdin K.A. (2021). Removal of oils from water surfaces with modified Linden sawdust. *AGRITECH-IV-2020 IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science* 677, 1–5. 052016 IOP Publishing <https://doi.org/10.1088/1755-1315/677/5/052016>

15. Pat. 2025891, Netherlands, 2021
16. Pat. 114874531, China, 2022.
17. Pat. 112090295, China, 2022.
18. Pat. 20200197878, USA, 2022
19. Panchan Dansawad, Yujie Yang, Xin Li, Xiaopeng Shang, Yanxiang Li, Zhiwei Guo, Yashiqing, Shengyong Zhao, Siming You, Wangliang Li. (2022). Smart membranes for oil/water emulsions separation: A review. *Advanced Membranes*. 2, 100039
<https://doi.org/10.1016/j.advmem.2022.100039>
20. Guoliang Liu, Yahui Cai, Hongye Yuan, Jinliang Zhang, Zunmin Zhang, Dan Zhao. (2023). Mesh membranes coated with zirconium metal-organic framework nanosheets of optimized morphology for oil-water separation. *Journal of Membrane Science*. 668, 121077.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2022.121077>
21. Pat. 114452956, China, 2022
22. Pat. 111686478, China, 2022
23. Pat. 20210121831, USA, 2020
24. Santamaria-Echart A., Fernandes I., Barreiro F., Corcuera M.A., Eceiza A. (2021). Advances in Waterborne Polyurethane and Polyurethane-Urea Dispersions and Their Eco-friendly Derivatives: A Review. *Polymers*. 13:409. <https://doi.org/10.3390/polym13030409>
25. Zhi Chien Ng, Rosyela Azwa Roslan, Woei Jye Lau, Mehmet Gürsoy, Mustafa Karaman, Nora Jullok, Ahmad Fauzi Ismail. (2020) A Green Approach to Modify Surface Properties of Polyurethane Foam for Enhanced Oil Absorption. *Polymers (Basel)*. 12(9): 1883.
<https://doi.org/10.3390/polym12091883>
26. Seung Mo Kong, Youngbae Han, Nam-Il Won, Yang Ho Na. (2021). Polyurethane Sponge with a Modified Specific Surface for Repeatable Oil–Water Separation. *ACS Omega*. 6(49), 33969–33975. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c05301>
27. Rangabhashiyam Selvasembian, Willis Gwenzi, Nhamo Chaukura, Siyanda Mthembu. (2021). Recent advances in the polyurethane-based adsorbents for the decontamination of hazardous wastewater pollutants. *Journal of Hazardous Materials*. 417, 125960
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125960>
28. Pat. 114752104, China, 2022
29. Pat. 113754922, China, 2022
30. Pat. 114561039, China, 2022
31. Pat. 114949933, China, 2022
32. Pat. 114262410, China, 2022
33. Pat. 113073466, China, 2022
34. Pat. 2020063375, Japan, 2020
35. Soliman E.M, Ahmed S.A, Fadl A.A. (2020). Adsorptive removal of oil spill from sea water surface using magnetic wood sawdust as a novel nano-composite synthesized via microwave approach. *J Environ Health Sci Eng*. Jun. <https://doi.org/10.1007/s40201-019-00440-4>