

ЛИКВИДАЦИЯ АВАРИЙНЫХ РАЗЛИВОВ НЕФТИ: СОСТОЯНИЕ И ПРОБЛЕМЫ (обзор)

© Г. В. Лисичкин, И. И. Кулакова

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет,
119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3
E-mail: lisich@petrol.chem.msu.ru

Поступила в Редакцию 10 октября 2022 г.

После доработки 17 января 2023 г.

Принята к публикации 17 января 2023 г.

Нефтяные загрязнения в настоящее время представляют собой один из главных факторов техногенного воздействия на среду обитания. Основным источником нефтяных загрязнений — аварийные разливы нефти. Рассмотрены причины, масштабы и экологические последствия аварийных разливов. Обсуждены достоинства и недостатки методов ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов на поверхности акваторий. Подробно изложены особенности наиболее распространенного в практике сорбционного метода сбора нефти с поверхности воды. Проанализированы требования к нефтесорбентам и описаны их классы. Показано, что синтетические полимерные сорбенты обладают комплексом преимуществ перед другими типами нефтепоглощающих материалов. Борьба с аварийными разливами нефти должна включать деятельность, направленную на их предотвращение, что особенно актуально для нашей страны, начинающей активную эксплуатацию Северного морского пути и шельфовых месторождений горючих ископаемых в морях российской Арктики.

Ключевые слова: нефть; аварийный разлив; нефтяная пленка; сорбция; нефтесорбент; диспергент; микроорганизмы-деструкторы

DOI: 10.31857/S0044461822090018; EDN: PQYRBE

Введение

Начиная с 70-х г. XX столетия, когда нефть стала основным энергоносителем и важнейшим химическим сырьем, ее добыча неуклонно увеличивалась. Сегодня мировое производство нефти превышает 4.2 млрд т в год [1, 2]. К сожалению, вследствие износа и старения оборудования, технических аварий, неконтролируемых сбросов и утечек в процессах эксплуатации месторождений, транспортировки и потребления часть нефти теряется и попадает в окружающую среду. И хотя эта часть относительно невелика — по разным оценкам около 1%, речь идет о десятках миллионов тонн. В результате нефть и продукты ее первичной переработки стали самыми крупномасштабными загрязнителями планеты [3].

По понятным причинам разлившаяся нефть попадает в водоемы, даже если аварийный выброс произошел на суше, поэтому перед научными работниками и инженерами уже более полувека назад возникла проблема ликвидации аварийных разливов нефти (ЛАРН) на поверхности акваторий морей, рек, озер, болот и других водоемов. За прошедшее время разработаны многочисленные более или менее эффективные методы ЛАРН, основные из которых описаны в предлагаемом читателю обзоре. Среди способов ликвидации аварийных выбросов нефти наибольшее значение имеют сорбционные методы и средства, рассмотрению которых посвящена основная часть статьи.

Особая актуальность борьбы с нефтяными загрязнениями акваторий в России обусловлена расши-

рящимся в последние годы освоением Арктики, где на шельфе Северного Ледовитого океана разворачивается промышленная добыча углеводородного сырья. Вследствие низких температур воды и воздуха аварийные разливы нефти представляют собой наибольшую экологическую опасность именно в районах Крайнего Севера.

Проблема ЛАРН, естественно, актуальна не только для нашей страны, с ней сталкиваются все государства, добывающие, перерабатывающие, транспортирующие и потребляющие нефть и нефтепродукты. Методам и материалам для ЛАРН посвящены тысячи статей и патентов преимущественно на английском языке. Фирмы промышленно развитых стран разрабатывали и выпускают сотни наименований устройств и нефтесорбентов, предназначенных для ЛАРН. Однако в условиях серьезного санкционного давления импорт этих материалов и оборудования оказался недоступным для наших потребителей и прежде всего для компаний, занимающихся освоением Арктики. Поэтому в настоящем обзоре мы сосредоточились в основном на отечественных разработках.

Причины, источники и масштабы нефтяных загрязнений

В первой четверти XXI в. нефтяные загрязнения представляют собой один из ведущих факторов негативного техногенного воздействия на среду обитания. С увеличением объемов добычи, переработки и транспортировки нефти и нефтепродуктов неуклонно растет загрязнение всех экосистем и в первую очередь природных вод. По данным Комитета по природным ресурсам и экологии Государственной Думы РФ, ежегодно в России происходит более 60 крупных аварий и около 20 тыс. инцидентов, сопровождающихся значительными разливами нефти [4, 5].

Всемирный фонд дикой природы (WWF) утверждает, что каждый год в нашей стране в окружающую среду попадает около 4.5 млн т нефти, т. е. примерно 1% от ежегодной добычи. Согласно данным Гринпис России, в 2018 г. в России было зарегистрировано 8126 разливов нефти. Абсолютными рекордсменами по загрязнению природы стали компании «Роснефть» (4253 случая) и «ЛУКОЙЛ» (1508). И главная причина тому — изношенные нефтепроводы. По статистике, в том же году подавляющее большинство аварий (97%) случилось именно из-за коррозии труб [6].

Утечки нефти происходят не только из-за эксплуатации устаревшего оборудования. Потенциальным источником загрязнения может стать любой объект

нефтяного комплекса — скважины, нефтехранилища, морские нефтяные платформы, приемо-сдаточные пункты и т. п.

Таким образом, акватории рек, озер и морей, прежде всего их поверхность, являются основной ареной борьбы с нефтяными загрязнениями.

Ежегодно в Мировой океан попадает, по разным оценкам, от 0.5 до 11 млн т нефти и нефтепродуктов [7–12].

Вопреки распространенному мнению, аварийные разливы, вызванные добычей и транспортировкой, не являются главным источником загрязнения Мирового океана. Вклад различных источников загрязнений окружающей среды углеводородами на начало XXI в. по данным [13] представлен в табл. 1.

В настоящее время вклад аварийных разливов, вызванных морской добычей и транспортировкой нефти, составляет примерно 10% от суммарной ее эмиссии в морскую среду. Порядка 30% от общего нефтезагрязнения связано с судоходством — это штатные операции (сброс льяльных и балластных вод, очистка судов и др.), нелегальные сбросы судовых нефтяных отходов, аварийные ситуации. Значительная часть поступления нефти имеет природное происхождение и обусловлена ее просачиванием из недр. Кроме того, ~10% загрязнений акваторий вызвано деятельностью на суше, связанной с потреблением, хранением и переработкой нефти, и дальнейшим переносом загрязнений по рекам [9].

Попавшая в воду в результате аварии нефть довольно быстро (от нескольких часов до суток) распределяется по акватории. Основная ее часть растекается по поверхности воды, образуя более или менее толстую пленку, нарушающую газо-, энерго-, тепло- и влагообмен между атмосферой и гидросферой [9, 11, 14]. Толщина пленки зависит от объема вылившейся нефти, от интенсивности волнения и скорости течения воды.

Таблица 1

Источники загрязнения окружающей среды нефтью и нефтепродуктами [13]

Источник загрязнений	Доля в общем объеме, %
Бытовые и промышленные отходы	30
Эксплуатация судов	27
Естественные источники	24
Аварии танкеров и нефтяных платформ	12
Атмосферные осадки	7

В отличие от парафиновых и циклопарафиновых углеводородов токсичные ароматические компоненты нефти частично растворимы в воде, они обуславливают объемное загрязнение водоема. Волнение моря способствует эмульгированию плавающей нефти, и в толще воды образуется эмульсия типа «масло в воде».

Тяжелые компоненты нефти, в частности смоло-асфальтены, оседают на дно [15–17], образуя экологически опасные осадки, которые представляют собой источник вторичного загрязнения водоема.

Сразу же после разлива под тепловым воздействием подстилающего слоя воды и других природных факторов начинается процесс испарения легких углеводородов нефтяной пленки, что приводит к ее утончению. Параллельно вступают в действие микроорганизмы-деструкторы естественного происхождения, которые постепенно окисляют нефтяные углеводороды до углекислого газа и воды. Скорость этих процессов определяется количеством и составом нефти, ее плотностью и вязкостью, а также временем года и погодными условиями [9, 11, 16, 18–24]. Если аварийный выброс невелик, происходит медленное самоочищение поверхностных вод от нефтяного загрязнения. Ведущая роль в процессе самоочищения водоемов принадлежит биологическим факторам — углеводородоокисляющим микроорганизмам.

Необходимо иметь в виду, что скорость деградации нефтяного разлива критически зависит от географической широты местности, в которой произошла авария. В тропических широтах скорость самоочищения много выше, чем на Севере. Так, например, гигантское загрязнение нефтью Персидского залива и его берегов, произошедшее в 1990–1991 гг. в ре-

зультате военных действий, когда были разрушены нефтепромыслы и нефтехранилища Ирака и в залив вылилось больше 1 млн т нефти, не привело к глобальной катастрофе. В течение нескольких месяцев под действием солнечного излучения и деятельности микроорганизмов произошло самоочищение акватории Персидского залива, хотя в прибрежных песках еще 10 лет оставались пятна тяжелых нефтяных фракций [25].

Иначе обстоит дело в холодных водах северных широт, в частности в российской Арктике, где в морях Северного Ледовитого океана разрабатываются шельфовые месторождения нефти. В зимнее время в условиях полярной ночи, когда температура воды близка к 0°C, испарение легких фракций практически отсутствует, а микробиота не активна. Но и в короткий летний период температура воды никогда не превышает 10–15°C, что недостаточно для активной деятельности углеводородоокисляющих микробов.

Наличие ледяного и снежного покрова кардинально меняет ситуацию по сравнению с южными широтами. Нефть после разлива может оказаться как на поверхности льда, так и под ним [19, 26]. В случае аварии подводных нефтепроводов и подводного оборудования нефтяных платформ значительные количества нефти скапливаются подо льдом. Ликвидация таких разливов требует применения специальных нефтесборщиков, которые пока только разрабатываются. Существенную роль в процессе захвата нефти и последующего ее перемещения играет шероховатость подводной поверхности льда. Поведение разлитой нефти в условиях открытой воды и ледяного покрова сопоставлено в табл. 2.

Таблица 2
Поведение нефти в условиях открытой воды и ледяного покрова [26]

Процесс	Открытая вода	Лед на акватории
Перенос и диспергирование	Нефть растекается, толщина пленки после разлива уменьшается, что приводит к увеличению площади, занятой нефтяным разливом	Лед дрейфует как барьер, препятствуя распространению нефти; она аккумулируется в виде толстых слоев и пленок
Дрейф	Нефть дрейфует под действием течений и ветра	Нефть дрейфует независимо ото льда при ледовитости <30%. При ледовитости >60–70% нефть перемещается вместе со льдом
Испарение	Относительно быстрое испарение легких фракций с поверхности пленок	Замедление процесса в местах накопления толстых слоев нефти
Эмульгирование	Процессы усиливаются в условиях сильного волнения; скорость образования эмульсий и их стабильность зависят от типа нефти	Процессы замедляются при увеличении толщины пленок нефти, образовавшихся на льду. Образование эмульсий исключается в ситуациях сплоченного ледяного покрова

Таким образом, аварийные разливы нефти представляют собой наибольшую экологическую опасность именно в районах Крайнего Севера.

Экологические последствия нефтяных разливов

Углеводороды нефти и нефтепродуктов являются основными загрязнителями водоемов [15, 27]. При разумном природопользовании загрязнение природы невелико, она довольно быстро восстанавливается за счет естественного самоочищения (пассивное очищение) и саморегулирования. В случае же крупных аварий, утечек и т. п. природа не может самостоятельно справиться с нефтяным загрязнением и требуется активная очистка и ремедиация территорий и акваторий.

Тонна нефти, попадая в воду и растекаясь по ее поверхности, в пределе образует пленку площадью 12 кв. км и толщиной 0.1 мкм [28]. При толщине углеводородной пленки порядка 0.1 мм нарушается газообмен между объемом воды и атмосферой, замедляется как проникновение кислорода в воду, так и удаление из нее углекислого газа.

Воздействие компонентов нефти на живые организмы проявляется в нарушениях физиологической активности, заболеваниях, вызванных проникновением углеводородов в организм, изменении биологических свойств окружающей среды и т. д. Водные микроорганизмы постепенно разрушают нефтепродукты, но этот процесс идет медленно. Накопление отложений тяжелых фракций нефти на дне водоемов становится источником вторичного загрязнения гидросферы [29–31].

Снижение концентрации нефти и нефтепродуктов в воде за счет самоочищения происходит в результате их естественной деструкции, химического окисления, испарения низкокипящих фракций и биологического разрушения микроорганизмами, живущими в воде. Эти процессы характеризуются низкой скоростью, которая зависит в основном от температуры окружающей среды. Так, уменьшение массы пленки в первые дни после ее образования происходит в основном за счет испарения: в течение первых трех дней потери достигают ~25% при температуре воды 22–27°C и 12% при 2–5°C [29, 30].

Воздействие нефтяных загрязнений на водные экосистемы можно разделить на четыре основных типа:

- отравление живых организмов с летальным исходом;
- нарушение физиологической активности у гидробионтов;
- обволакивание нефтепродуктами живого организма;

— возникновение болезней, вызванное попаданием в организм углеводородов.

Разлитая нефть оказывает резко отрицательное влияние практически на все виды живых организмов [32, 33]. Наиболее токсичны ароматические углеводороды, которые зачастую приводят к отравлениям с летальным исходом. Смерть взрослых морских организмов может наступить после контакта в течение нескольких часов с растворимыми ароматическими углеводородами, содержание которых составляет всего 10⁻⁴–10⁻²%. В табл. 3 показана оценка концентрации ароматических соединений, вызывающих отравления различных морских организмов.

При аварийном разливе нефти его первой жертвой становится *орнитофауна*. Нефть разрушает оперение птиц, спутывает перья, вызывает раздражение глаз. Углеводороды, обволакивая перья, сводят на нет защитную функцию оперения. Покрытые мазутом, птицы переохлаждаются и гибнут. Разливы нефти от средних до крупных вызывают обычно гибель многих тысяч птиц. Так, авария танкера *Gerd Maersk* в устье р. Эльбы повлекла за собой гибель от 250 до 500 тыс. особей турпана. Особенно чувствительны к воздействию нефти яйца птиц [31].

Морские млекопитающие (морские выдры, полярные медведи, тюлени, новорожденные морские котики) наиболее часто погибают от разливов нефти. Загрязненный нефтью мех спутывается и теряет способность удерживать тепло и воду. Взрослые сивучи, тюлени и китообразные (киты, морские свиньи и дельфины) имеют жировой слой, в который проникает нефть, что обуславливает интоксикацию и усиливает расход тепла. Кроме того, нефть вызывает раздражение кожи, глаз и препятствует способности

Таблица 3

Концентрация ароматических соединений, вызывающая отравление морских организмов [32]

Вид организма	Концентрация, 10 ⁻⁴ %
Растения	10.0–1000.0
Рыбы	5.0–50.0
Личинки (все виды)	0.1–1.0
Обитатели морского дна (креветки и т. д.)	1.0–10.0
Брюхоногие (улитки и т. д.)	10.0–100.0
Двустворчатые моллюски	5.0–50.0
Морские ракообразные	1.0–10.0
Другие морские беспозвоночные	1.0–10.0

к плаванью. Попавшая в организм нефть вызывает желудочно-кишечные кровотечения, почечную недостаточность, интоксикацию печени, нарушение кровяного давления. Пары от испарений нефти ведут к проблемам органов дыхания у млекопитающих, которые находятся около или в непосредственной близости к большим разливам нефти. Морские выдры и тюлени особенно уязвимы к разливам нефти из-за плотности размещения, постоянного пребывания в воде и влияния меха на теплоизоляцию.

Массовая гибель *ихтиофауны* происходит обычно при крупных разливах нефти. Сырая нефть и нефтепродукты отличаются разнообразием токсичного воздействия на разные виды рыб. Присутствие нефти в воде в концентрации 0.5 млн^{-1} способно привести к гибели форели. Нефть уменьшает концентрацию растворенного в воде кислорода, что вызывает гибель рыб. Личинки и молодь рыб наиболее чувствительны к воздействию нефти, разливы которой губят икру рыб и личинки, находящиеся на поверхности воды, а молодь — в мелких водах. При концентрации нефти в морской воде $0.1\text{--}0.01 \text{ мл}\cdot\text{л}^{-1}$ икринки погибают за несколько суток. При наличии нефтяной пленки на 1 га морской поверхности может погибнуть более 100 млн личинок рыб. Рыбы подвергаются воздействию разливов нефти при употреблении загрязненной ею пищи, а также при соприкосновении с нефтью во время движения икры [8, 34]. Морские рыбы, основное звено пищевой цепи в морях умеренных широт, нередко проглатывают мелкие комочки нефти и таким образом накапливают значительные количества токсичных веществ, которые, продвигаясь по пищевым цепям, могут дойти до человека.

Беспозвоночные (зоопланктон) в силу ограниченности в передвижении часто гибнут от сбросов нефти. Влияние разливов нефти на беспозвоночных может длиться от недели до 10 лет [25]. Это зависит от вида нефти, от обстоятельств, при которых произошел разлив. Беспозвоночные являются удобными индикаторами загрязнения и нередко используются для этой цели.

Растения из-за своей неподвижности также являются удобными объектами для наблюдения за влиянием загрязнений нефти. Поступая в клетки и ткани растений, нефть вызывает токсические эффекты, проявляющиеся в подавлении образования завязей плодов и семян, в различных морфологических и биологических аномалиях, их отмирании [35]. Имеются данные о влиянии разливов нефти на гибель мангровых деревьев, большинства водорослей, об уменьшении фотосинтетической активности колоний фитопланктона [25]. Влияние разливов

нефти на основные местные виды растений может продолжаться от нескольких недель до 5 лет в зависимости от типа нефти, географической широты аварии и обстоятельств разлива. Нефть вызывает гибель растений, сокращает их воспроизводство, замедляет рост, необратимо угнетает развитие растений, вызывает морфологические изменения, на 20–30 дней задерживает начало вегетации растений. При этом гибель растений может оказаться критичной для всей экосистемы.

Обобщая, можно заключить, что нефтяные загрязнения акваторий представляют собой серьезную угрозу для всех видов биоты.

Методы ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов

Процесс ликвидации аварийного разлива нефти и нефтепродуктов в общем случае состоит из трех стадий: первая — локализация разлива; вторая — собственно сбор и извлечение продукта с поверхности воды; третья — транспортировка собранного продукта к месту переработки или утилизации.

Для ликвидации разливов нефти используются механические, термические, физико-химические и биологические методы [6, 8, 33, 35–38].

Механический сбор. Распространенный метод экстренной ликвидации аварии — механический сбор разлитой нефти и нефтепродуктов с поверхности воды. Его суть заключается в том, что пораженный участок водной поверхности перекрывают боновыми ограждениями, среди которых следует выделить [39]:

- заградительные постоянной плавучести — используются для оперативной локализации аварийных нефтяных разливов и представляют собой отдельные секции с поплавковыми элементами;
- надувные — предотвращают распространение нефтяного пятна по водной поверхности относительно небольших по площади акваторий;
- заграждения постоянной плавучести с сорбирующим элементом — совмещают функцию локализации и сбора нефтяного загрязнения: их внутренний объем заполняют полимерными сорбентами, а сам бон изготавливают из сетчатого материала, не препятствующего проникновению загрязненной воды;
- берегозащитные — предотвращают распространение нефтяного пятна в береговой зоне, и др.

После локализации разлива и сокращения его площади бонами используют специальное оборудование — нефтесборщики, или нефтяные скиммеры. Выбор скиммеров зависит от того, где и в каких условиях их будут использовать: в открытом море, в

защищенных от волнения водах, на реке или озере. Скиммеры различают по их устройству и способу сбора нефти [40]:

— олеофильные скиммеры укомплектованы гидрофобизованными дисками, лентами или щетками, на которые при вращении налипают углеводороды;

— в устройстве скиммера с пороговыми отверстиями находится подобная мембране преграда, опущенная на глубину немного ниже нефтяного слоя, через которую смесь нефти с водой попадает в емкость агрегата, где нефть отделяется от воды;

— в скиммерах циклонного типа искусственно создается водоворот, в центральной части которого понижается уровень жидкости, где и собираются загрязнения, которые затем выкачиваются;

— с помощью скиммера, оснащенного вакуумным насосом, засасывается нефтяная пленка вместе с водой, затем водно-нефтяная смесь отстаивается в резервуаре, загрязнитель транспортируется в специальные баки, а вода направляется обратно в водоем.

Вариантов локализации нефти при наличии ледяного и снежного покрова в арктических районах значительно больше, чем в умеренных широтах: нефть может быть на льду, подо льдом, а также под снегом и на снегу. В целях ЛАРН на поверхности покрытого снегом льда предлагается использовать ковшовые нефтесборщики [40], доставляемые на судах ледового класса. Если же разлитая нефть находится подо льдом в удаленных акваториях арктических морей, ликвидацию аварийных разливов целесообразно осуществлять арктическими скиммерами — навесными системами сбора нефти из-подо льда. Для удаления нефти предлагается вскрытие льда (создание лунок, колодцев, прорубей); размещение части оборудования подо льдом, а другой — на льду; забор загрязненной воды и передачу ее в емкость хранения, а также при необходимости подачу диспергентов [40].

Во многих случаях, например, если аварийный разлив произошел на малых глубинах или на болоте, возможность использования механических нефтесборных устройств и других плавучих средств отсутствует, и собирать нефть приходится вручную. Полностью ликвидировать аварийный разлив механическим сбором нефти невозможно.

Термический метод. Данный метод очистки водной поверхности от разлившейся нефти путем выжигания поверхностного слоя загрязнения является самым старым, но используется и по сей день, в том числе и в России [41]. Его применение наиболее эффективно сразу же после попадания нефти или нефтепродукта в водоем. Толщина слоя нефти должна составлять не менее 3 мм, а зона горения

должна находиться на безопасном расстоянии от пожароопасных объектов с учетом направления ветра. При выжигании нефтяной пленки в море скорость ветра не должна превышать $35 \text{ км}\cdot\text{ч}^{-1}$, поскольку под воздействием воздушных масс пленочный слой постоянно перемещается и трудно контролировать процесс горения.

Одна из отрицательных сторон термического способа ликвидации разлива — образование облаков и других, порой значительно более токсичных, соединений (например, стойких канцерогенных веществ), приводящее к сильному загрязнению воздушной среды в районе нефтяного разлива. Еще один негативный момент состоит в том, что этот способ не обеспечивает полную очистку поверхности от тяжелых нефтепродуктов, а в ряде случаев разлив просто не удаётся поджечь [42]. Как правило, термический способ применяют параллельно с другими методами.

Физико-химические методы. Данные методы реализуют в двух вариантах — эмульгирование и сорбция. Эмульгирование нефтяной пленки выполняют с помощью диспергентов — композиций, содержащих ПАВ, растворители, стабилизаторы образующейся эмульсии и различные добавки синтетического происхождения [43]. В состав диспергентов входят ПАВ, обладающие способностью стягивать тонкие пленки нефтепродуктов в крупные капли. Диспергенты превращают нефтяную пленку на поверхности воды в эмульсию типа «масло в воде», состоящую из капель нефти диаметром менее 50 мкм, взвешенных в толще воды. Высокая дисперсность ускоряет естественный процесс биологического разложения нефтяных углеводородов. К помощи диспергентов прибегают в случаях, когда разлитую нефть невозможно удалить механическим сбором. Диспергент распыляют на нефтяное пятно, после чего он начинает расщеплять пленку, не позволяя ей растекаться. Применение диспергентов вследствие их токсичности возможно только в морях и океанах. Распыление проводится с судов, вертолетов и самолетов. Применение диспергентов ограничено токсичностью либо самого ПАВ, либо растворителя его товарной формы [43–45]. При крупных разливах они могут лишь усугубить ситуацию, поэтому применение диспергентов возможно только с разрешения контролирующих органов.

Наиболее распространенный физико-химический метод очистки акваторий — сорбция нефти или нефтепродуктов. Нефть связывается с сорбентом за счет всех четырех типов поверхностных взаимодействий — адсорбции, абсорбции, капиллярного удерживания и адгезии. Считается, что наиболее важным процессом является капиллярное удерживание,

обеспечивающее от 70 до 90% емкости сорбентов [12, 13]. Эту часть поглощенных нефтепродуктов в принципе можно извлечь из сорбента механическими методами. Оставшуюся часть прессами и центрифугами извлечь не удастся, и поэтому емкость сорбента в случае его неоднократного использования падает от цикла к циклу.

Если после насыщения нефтью плавучесть сорбента сохраняется, то следующая операция — механический сбор нефтенасыщенного материала. В мире, включая Россию, в общей сложности производится и используется для ликвидации разливов нефти свыше трех сотен нефтесорбентов различной природы [8, 12, 13, 46–48] (подробнее мы рассмотрим их ниже).

Биологический метод. Метод использования нефтеокисляющих микроорганизмов — наиболее экологичный способ ликвидации разливов нефти. Этот метод обычно применяют в качестве дополнительного инструмента на заключительном этапе ликвидации аварии после механического сбора нефти или использования сорбентов, а также в тех случаях, когда другие методы неприменимы. Для очистки пораженной зоны в загрязненную среду запускают суспензии с микроорганизмами-нефтедеструкторами, которые постепенно окисляют углеводороды нефти. Как правило, данный метод применяют для очистки пленок толщиной не более 1 мм.

К сожалению, микробиологическая очистка акваторий далеко не универсальный и не слишком эффективный метод. Во-первых, процесс деструкции нефти идет медленно: для полного уничтожения загрязнения нужны месяцы. Во-вторых, микроорганизмы активно работают при температурах воды выше 20°C, т. е. метод пригоден только для южных широт и практически бесполезен в арктических морях. В-третьих, микроорганизмы охотно потребляют линейные парафиновые углеводороды, хуже разветвленные и циклопарафины и малоэффективны по отношению к ароматике, особенно полициклической [49–53].

Имеются также проблемы с хранением запаса микроорганизмов в портах, особенно в зимнее время. Необходимо еще учитывать, что нефтеокисляющие бактерии требуют подкормки в виде соединений азота и фосфора и оптимальной формой их применения являются композиции, содержащие гидрофобный сорбент-носитель, на котором адсорбционно иммобилизованы микроорганизмы и добавлены малорастворимые фосфаты и соединения азота. Понятно, что стоимость таких композиций достаточно высока, и широкого распространения они пока не получили.

На практике при чрезвычайных ситуациях мобилизуют все силы, комбинируя все доступные способы

для скорейшего устранения аварии. Однако имеющиеся сегодня технологии борьбы с крупномасштабными разливами нефти недостаточно эффективны. Мировой опыт показывает, что последствия аварий в полной мере устранить невозможно. Часть углеводородов остается в воде, оседает на дне морей и океанов, отравляя их десятилетиями [8, 33, 46–48]. Для ликвидации аварийных разливов нефти необходимо располагать комплексом технических средств, способных эффективно очищать акватории. Среди инструментов, предназначенных для ликвидации нефтяных разливов, важное место занимают нефтяные сорбенты — материалы, способные впитывать в больших количествах нефтепродукты, препятствуя тем самым их миграции в окружающей среде и вредному воздействию на живые организмы.

Требования к нефтесорбентам

Перед рассмотрением основных классов нефтесорбентов сформулируем требования, которые предъявляются к этим материалам. Следует иметь в виду, что сорбцию целесообразно использовать для поглощения пленок толщиной менее 1 мм, когда нельзя применять другие методы очистки, прежде всего механический с помощью скиммеров и термический, а использование диспергентов нежелательно из-за их токсичности.

Решая реальную конкретную задачу ликвидации нефтяной пленки, при выборе сорбента в первую очередь, как ни странно, надо понять, что делать с отработанным сорбентом, как его утилизировать [8]. Авторы большинства патентов на нефтесорбенты, как правило, заявляют, что насыщенный нефтью сорбент можно использовать как высококалорийное топливо (если сорбент органический) или как материал для дорожного строительства (если сорбент минеральный).

Однако в действительности утилизация сжиганием применима для сорбентов на основе растительного сырья (торф, кора деревьев, опилки и т. п.). Сжигание насыщенного нефтью сорбента лишь отчасти применимо к синтетическим, поскольку оно должно проводиться только в специальных печах при высокой температуре, чтобы избежать образования токсичных продуктов неполного окисления высокомолекулярных соединений. Использование отработанных минеральных или синтетических сорбентов в строительстве дорог в теории допустимо, однако в реальности проблематично вследствие нерегулярности поставок и отсутствия предварительных испытаний влияния сорбента на качество дорожного покрытия.

Захоронение отработанного сорбента на свалочном полигоне возможно лишь в случае наличия лицензии на такого рода отходы. Учет необходимости утилизации приводит к существенному сокращению круга приемлемых сорбентов.

Одна из важнейших характеристик нефтяных сорбентов — нефтеемкость [54]. Она выражается как отношение массы или объема поглощенной нефти к массе или объему сорбента. Объемная нефтеемкость эффективных сорбентов близка к единице, поскольку пористый материал не может вместить объем жидкости, превосходящий объем пор. С учетом набухания и адгезии нефти объемная нефтеемкость может немного превышать единицу. Таким образом, для удаления кубометра нефти требуется не менее кубометра сорбента. Компании-производители сорбентов, рекламируя свою продукцию, обычно выражают емкость через отношение масс. Тогда, чем меньше плотность сорбента, тем больше величина массовой нефтеемкости, которая может достигать нескольких десятков. Следует, однако, учитывать, что легкие сорбенты при использовании уносятся ветром, а для их хранения требуются склады большой площади и объема.

Экономический критерий сорбционной технологии ликвидации аварийных разливов определяется отношением цена/нефтеемкость. При этом к стоимости сорбента необходимо добавить затраты на его доставку, складирование, использование, сбор с поверхности водоема и утилизацию. В результате затраты в расчете на одну тонну извлеченной нефти могут составить несколько сотен и даже тысяч долларов. Заметный вклад в стоимость очистки вносит необходимость использования ручного труда, так как некоторые операции не удается механизировать.

Расходы на ликвидацию разливов могут быть снижены за счет многократного использования сорбента. Способные к регенерации полимерные сорбенты разработаны и коммерчески доступны. Однако практика показывает, что такие сорбенты высокоэффективны при сборе дизельного топлива или легкой нефти, тогда как в случае тяжелой нефти после двух-трех отжимов емкость сорбента значительно уменьшается, так как его поры необратимо блокируются тяжелыми фракциями.

Хороший нефтесорбент должен обладать плавучестью. В противном случае он затонет вместе с поглощенной нефтью, которая, во-первых, будет угнетать донную биоту, во-вторых, за счет десорбции часть адсорбата постепенно всплывет и создаст вторичное пленочное загрязнение. Способностью плавать обладают сорбенты, имеющие закрытые поры, наполненные воздухом, а также гидрофобизованные

материалы, поверхность пор которых не смачивается водой, и поэтому поры содержат воздух. В последнем случае после вытеснения углеводородами воздуха из гидрофобных пор сорбент тонет. Сохранять плавучесть материал должен вплоть до завершения всех операций по очистке поверхности и сбору насыщенного нефтью сорбента, т. е. несколько суток.

Поскольку на поверхности большинства нефтесорбентов помимо гидрофобных участков есть и гидрофильные, эти материалы способны кроме нефти впитывать воду. Понятно, что чем меньше водопоглощение, тем эффективнее сорбент.

Удобство использования сорбента зависит от его формы: порошок, гранулы, волокна, ткань, маты, ленты, салфетки, боны и т. д. Нефтесорбенты в виде массивных изделий (обычно это синтетические полимерные материалы) обладают высокой емкостью, но собирать их приходится вручную и их сложнее утилизировать. Трудности применения дисперсных сорбентов связаны с необходимостью наличия специального оборудования как для нанесения их на поверхность, так и для последующего сбора. Даже умеренный ветер препятствует их использованию.

Излишне упоминать о том, что сорбенты должны быть нетоксичны и безопасны для планктона и других видов водной биоты.

Основные классы нефтепоглощающих сорбентов

Для ликвидации нефтяных загрязнений на поверхности акваторий предложено множество нефтепоглощающих материалов, описанных в сотнях статей и патентов (см. например [8, 12, 13, 46, 47, 55, 56]). Далее мы рассмотрим примеры основных типов таких материалов, основываясь преимущественно на патентной литературе последнего десятилетия.

Минеральные порошки. Этот класс сорбентов начали использовать, когда проблема ликвидации разливов еще только возникла. Для устранения нефтяных загрязнений водоемов применяли и применяют до настоящего времени дисперсные минеральные материалы, такие как высушенная пористая глина, различные виды молотого пористого кремнезема, диатомит, керамзит, перлит, вермикулит, опоку, отходы от производства строительных материалов и т. п. Эффективность этих материалов невелика, поскольку они в значительной мере гидрофильны, обладают низкой нефтеемкостью и, имея плотность больше единицы, быстро тонут. Тем не менее дешевизна и доступность минеральных порошков позволяют отнести их к средствам «скорой помощи» при ЛАРН.

Подготовка этих материалов включает операции размола и высушивания.

Имеется обширный опыт применения минеральных порошков для очистки сточных вод и пресноводных водоемов. Так, с помощью мелкодисперсных глин месторождений Башкирии достигнуто снижение нефтепродуктов в стоках в 5.4–7.3 раза [57].

Для очистки природных и сточных вод от нефтепродуктов предложен сорбент на основе кремнезема. Его можно использовать при повышенных температурах (5–95°C) и при большой скорости фильтрации (23–29 м·с⁻¹), что обеспечивает высокую степень очистки сточных вод [58]. На рынке имеются различные кремнеземные сорбенты, например линейка индустриальных сорбентов Kremnos [59].

Разработана технология синтеза тонкодисперсного гидросиликата кальция, имеющего высококоразвитую поверхность, что дает возможность адсорбировать до 0.4 г нефти на 1 г поглотителя. Регенерация гидросиликатного поглотителя с сорбированной нефтью осуществляется путем прокаливания. Степень очистки составляет 99.0–99.5% при высоком качестве очищенных вод [60–63].

Для извлечения нефтепродуктов из вод, загрязненных нефтью, бензином и маслами, применяли природные цеолиты. Использование цеолитов позволило очистить загрязненную речную воду от эмульгированных нефтепродуктов полностью, а от растворенных нефтепродуктов на 86% [64].

В качестве сорбентов для очистки сточных вод от нефтяных загрязнений предложены перлиты [65]. Степень очистки может быть доведена до 100% без применения дополнительных реагентов. По данным авторов, отработанный сорбент можно применять в автомобильном строительстве.

Разработан гидрофобный сорбент на основе глауконита и предложены технологические схемы его получения в гранулированном и порошкообразном видах для сбора нефти и нефтепродуктов с различных поверхностей с эффективностью более 90% [66].

Для повышения сорбционной способности по отношению к высшим углеводородам предложен сорбционный материал на основе гидрофобного базальтового волокна. Полученный материал применялся в качестве адсорбента высших углеводородов. При интенсивной эксплуатации сорбент не терял своих свойств, а степень извлечения углеводородов даже после длительной работы предложенного материала составила 90% [64].

Модифицированные минеральные порошки. Физическое модифицирование — прогрев при повышенной температуре и пониженном давлении, обе-

спечивающий дегидратацию, увеличение удельной площади поверхности и понижение гидрофильности, — позволяет улучшить эксплуатационные свойства сорбентов и в ряде случаев приводит к разработке недорогих материалов, обладающих более или менее удовлетворительными свойствами.

Применение природных сорбентов, в частности диатомита, для очистки сточных вод экономически целесообразно, но более эффективен модифицированный сорбент. При обработке исходного порошка раствором сульфата алюминия и последующей термообработке получается материал с удовлетворительной сорбционной способностью по отношению к нефтепродуктам [67].

Качественный скачок в улучшении сорбционных свойств произошел в результате использования приема химического модифицирования пористых минеральных порошков кремнийорганическими соединениями [68], а также другими гидрофобными веществами, включая легко полимеризующиеся мономеры. Этот прием позволил получить олеофильные материалы с относительно высокой нефтепоглощающей способностью [69–74]. В порах таких сорбентов при контакте с водой остается воздух, что обеспечивает их плавучесть, а это в свою очередь позволяет собирать с поверхности водоема насыщенный нефтью поглотитель механическими средствами. Стоимость гидрофобизованных сорбентов по понятным причинам примерно на порядок выше, чем исходных порошков. Однако экологическая привлекательность процессов, в которых из отходов двух производств — промышленности строительных материалов и производства кремнийорганических соединений — удается получить полезный продукт, не вызывает сомнений.

Приведем несколько примеров модифицированных минеральных сорбентов. Для очистки воды от нефтепродуктов предложен пористый сорбционный материал на основе природных минералов (перлита, трепела, диатомита, шунгита, опоки) и термопластичных гидрофобных полимеров [75]. Для извлечения нефтепродуктов, растворенных в воде или находящихся в виде взвесей и превышающих предельно допустимые концентрации, адсорбенты, изготовленные в виде пористых пластин, погружают в отстойниках в воду и выдерживают некоторое время. После насыщения сорбента нефтепродукты из сорбирующего материала удаляют вакуумированием или центрифугированием, после чего сорбционный материал используют вновь. Эффективность непрерывного способа очистки воды от нефтепродуктов составляет по данным авторов 99.6–99.8%.

На основе перлита предложено получать полые остеклованные микросферы [73]. Для этого во время помола перлита (до фракции менее 2 мкм) в шихту вводят стеклообразующую добавку. Для снижения водопоглощения после вспучивания микросферы могут быть дополнительно обработаны гидрофобизатором.

Установлено, что высокой адсорбционной способностью обладают термически модифицированные цеолиты. Цеолитсодержащие туфы использованы для глубокой очистки сточных вод от нефтепродуктов. Их предварительно обжигали при 250–500°C. Применение сорбента приводит к снижению содержания нефтепродуктов с 64.0 до 0.51 мг·дм⁻³. Регенерацию цеолитсодержащих туфов осуществляли промывкой горячей водой с последующим их обжигом, после которого туфы полностью восстанавливали сорбционные свойства [76–78].

Для очистки сточных вод нефтяной и нефтехимической промышленности и природных водных сред от растворенных нефтепродуктов предложен сорбент на основе кварцевого песка фракции до 1.5 мм, модифицированного синтетической жирной кислотой при 70–100°C. Фильтрацию ведут при температуре сточных вод 5–40°C, при скорости фильтрации 9–12 м·ч⁻¹. Способ обеспечивает высокую степень очистки от нефтепродуктов — 99% [79].

Предложен сорбент, полученный смешением природных минералов (торфа, песка, глины или диатомита), добавлением сырой нефти, воды и раствора поверхностно-активных веществ, с последующей обработкой оксидами кальция или магния, гранулированием, сушкой и прокаливанием. Предлагаемый сорбент позволяет извлекать из сточных вод нефтепродукты на стадии доочистки за счет хороших сорбционных свойств, механической прочности и удельной фильтрующей способности [80].

Сырьем для получения гидрофобных сорбентов могут служить дешевые алюмосиликатные материалы (керамзит, перлит, вермикулит, минеральная вата и пр.) [81]. Гидрофобизацию проводят нанесением на минеральную основу органической пленки, в результате чего сорбент приобретает олеофильность и устойчивость к воздействию кислот и щелочей. Описан эффективный сорбент на основе природного слоистого алюмосиликата, полученный путем обжига и последующей обработки углеводородами нефтяного происхождения при 500–700°C с целью образования гидрофобного нанослоя [82].

Предложен сорбент, получаемый химико-термической гидрофобизацией углеводородами алюмосиликатных материалов типа керамзитового гравия, кирпичной крошки, перлита. Степень очистки сточ-

ных вод от нефти и нефтепродуктов составляет 94% при достаточно высокой их температуре (72°C) [83].

В качестве модификатора поверхности алюмосиликатных носителей (вермикулит и перлит) предложено использовать раствор лигносульфоната с добавкой силиката калия или натрия [84]. Этим составом пропитывают носитель, затем подвергают его термической обработке. Технический результат изобретения заключается в повышении (до 2.5 раза) сорбционной емкости получаемого сорбента по отношению к эмульгированным и растворенным нефтепродуктам.

Адсорбционная способность материала, полученного смешением алюмосиликатных полых микросфер (золы уноса угольных электростанций) с сырой нефтью и последующим ее выжиганием составляет 800 мг·г⁻¹ (470 мг·см⁻³). Степень объемной очистки воды от водно-эмульсионных и растворенных нефти и нефтепродуктов не менее 98% [85].

В качестве фильтровального материала предложено использовать промасленные базальтовые волокна. Эффективность очистки воды от нефтепродуктов составила 90–99.2% [86, 87].

Разработан способ очистки сильнозагрязненных сточных вод от эмульгированных и растворенных нефтепродуктов, включающий фильтрацию через чередующиеся слои тонковолокнистого холста из базальтового волокна и высокоактивного оксида алюминия, при этом внешние слои выполнены из базальтового волокна. Содержание нефтепродуктов в фильтрате после однократного пропускания составило 0.5 мг·дм⁻³ (исходная концентрация нефтепродуктов 50 мг·дм⁻³) [88].

Приведенные примеры типичны для всего перечня, насчитывающего сотни патентов. Следует отметить, что в большинстве случаев авторы предлагают использовать порошки минералов и их модифицированные формы в качестве фильтрующих материалов, а не поглотителей пленок. При этом нефтеемкость таких фильтров невелика, она редко достигает 0.5 кг·кг⁻¹, что, конечно, недостаточно для крупных разливов. Для утилизации отработанных минеральных сорбентов авторы чаще всего предлагают использовать их в дорожном строительстве, что в реальных условиях проблематично. По этим причинам рекомендовать рассмотренные материалы в качестве основного класса сорбентов для ЛАРН нельзя. Однако их можно рассматривать как недорогое вспомогательное средство, в качестве которого чаще всего используется высушенная молотая глина.

Углеродные сорбенты. Как известно, углеродные материалы, в частности активированный уголь, давно и широко применяются для сорбционной очистки са-

мых разнообразных жидкостей и газов [89, 90]. Было бы странно, если бы их не пытались использовать для ликвидации нефтяных загрязнений водоемов.

К углеродным (или угольным) сорбентам нефти и нефтепродуктов относят большой класс сорбентов, которые могут быть как природного, так и искусственного происхождения, применяемых как в нативном, так и в модифицированном виде.

Природные углеродные материалы, такие как торф, бурый и каменный уголь и даже антрацит, первоначально использовали просто в виде крошки (порошка). Однако такие сорбенты не обладают достаточно развитой поверхностью и высокой пористостью. Поэтому предпринимались попытки улучшить эти характеристики углеродных сорбентов, т. е. получить пористый углеродный материал (ПУМ) путем различных видов обработки или из разных типов исходных углеродсодержащих материалов. ПУМ в отличие от каменного угля или графита обладает свободным поровым пространством, что позволяет существенно увеличить сорбционную емкость [89, 91].

Искусственные ПУМ — активный, или активированный, уголь, терморасширенный графит, модифицированные и карбонизованные органические отходы. Активные угли состоят из множества беспорядочно расположенных микрокристаллов графита, образовавшихся при нагреве углеродсодержащего сырья. В настоящее время для сорбции нефтяных загрязнений используют гранулированные (зернистые) и порошкообразные угли, а также углеродные волокна.

ПУМ получают из всех видов углеродсодержащего сырья: торфа, бурых и каменных углей, нефтяных и каменноугольных пеков, графита [92, 93], а также из древесины и коры хвойных и лиственных деревьев (сосны, осины), лиственного опада, отходов переработки различных зерновых и масличных культур (риса, гречихи, проса, кукурузы, подсолнечника, скорлупы арахиса и грецкого ореха, косточек абрикосов и других органических отходов (хлопка, камыша, сахарного тростника) [94–105].

— Активные угли. В сорбционной очистке воды от органических загрязнителей используют в основном активные угли (АУ) из-за их высокоразвитой поверхности, имеющей большое сродство к органическим веществам. Это пористые материалы, которые получают из различных углеродсодержащих веществ органического происхождения: древесного угля (марки активированного угля БАУ-А, ОУ-А, ДАК и др.), каменноугольного кокса (марки активированного угля АГ-3, АГ-5, АР и др.), нефтяного кокса, скорлупы ко-

совых орехов, вишневых и абрикосовых косточек и др. [106–109]. Они содержат огромное количество пор и поэтому имеют сильно развитую поверхность, вследствие чего обладают высокой адсорбционной способностью. В зависимости от технологии изготовления удельная площадь поверхности углей составляет обычно $400\text{--}900\text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$ и может достигать $2000\text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$. Степень пористости характеризуется насыпной плотностью и суммарным объемом пор. Насыпная плотность промышленных АУ изменяется в пределах от 260 до $600\text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$. Промышленные АУ, как правило, являются микропористыми адсорбентами с объемом микропор до $0.5\text{ см}^3\cdot\text{г}^{-1}$, размеры микропор соизмеримы с размером сорбируемых молекул. Если АУ предназначен для сорбции нефтепродуктов, то его поры должны быть доступны для крупных молекул углеводородов. Активные угли — дорогие материалы, использование их для очистки воды без регенерации в большинстве случаев экономически невыгодно, поэтому важнейшей стадией процесса сорбционной очистки является регенерация активного угля.

В качестве сырья для производства углеродных сорбентов значительный интерес представляют каменные и бурые угли. Основная предпосылка использования ископаемых углей для получения сорбентов — сравнительно легкое образование у них требуемой пористой структуры и наличие достаточной механической прочности. С увеличением степени метаморфизма природная прочность углей уменьшается, достигая минимума у жирных углей, но затем увеличивается у тощих углей и антрацитов.

Бурые угли как сырье характеризуются развитой пористой структурой, высоким выходом летучих веществ, достаточной механической прочностью. Порошковые буроугольные сорбенты обладают гидрофобными свойствами, мезопористой структурой, высокой эффективностью при удалении нефти и нефтепродуктов с водной поверхности [110].

Бурые угли Канско-Ачинского бассейна, добываемые открытым способом, отличаются невысокой стоимостью, имеют умеренную зольность (2–10%) и низкое содержание серы (0.2–1.2%). Нефтеемкость полученных из них сорбентов составляет $130\text{--}270\text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$ при очистке нефтесодержащих вод с содержанием нефтепродуктов $100\text{--}1000\text{ мг}\cdot\text{дм}^{-3}$. Отработанные сорбенты можно утилизировать путем сжигания в энергетических установках в качестве обогороженного топлива без риска нанесения дополнительного экологического ущерба [111–114].

Описан способ получения гранулированного активированного угля для очистки воды от нефтепро-

дуктов [115], заключающийся в том, что древесный уголь и технический углерод (удельная поверхность $30\text{--}15\text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$, $30\text{--}50\text{ об}\%$) смешивают с фенолформальдегидной смолой, затем смесь гранулируют, сушат и активируют водяным паром при 850°C .

Сырьем для производства угольного сорбента МИУ-С послужил каменный уголь марки Д [116, 117]. Поровая структура полученного сорбента обеспечивает извлечение из очищаемой воды нефтепродуктов. Достоинством МИУ-С является возможность утилизации его сжиганием без каких-либо экологических последствий.

Модифицированный азотсодержащий активный уголь МАУ предназначен для очистки воды от нефтепродуктов: сорбционная емкость $350\text{--}500\text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$, остаточное содержание нефтепродуктов в воде $0.05\text{ мг}\cdot\text{дм}^{-3}$. МАУ-200 — мезопористый уголь на кокосовой и каменноугольной основе, МАУ-2А — широкопористый уголь на основе древесины и абрикосовых косточек. Углеродные сорбенты марок МАУ могут быть регенерированы всеми стандартными методами (паром, горячей водой, растворителями и др.) [118].

— Графит, будучи хорошим поглотителем соединений с большой молекулярной массой и слабой полярностью, таких как нефть и нефтепродукты [119, 120], обладает невысокой пористостью, поэтому используют его производные. Для очистки воды от нефтепродуктов предложен интеркалированный графит с добавкой высокодисперсного аморфного диоксида кремния [121]. Регенерацию насыщенного сорбента от нефтепродуктов проводят промывкой растворителем с последующей сушкой, что, разумеется, дорого и нетехнологично.

Изучена возможность применения терморасширенного графита в качестве сорбента нефтепродуктов [122, 123]. Этот материал содержит «пеноструктуры», получаемые при быстром нагреве соединений внедрения графита. Эффективность очистки загрязненной воды 97.56% при исходной концентрации нефтепродуктов $86\text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$. Отработанный сорбент можно использовать в качестве добавки к топливу. Следует отметить, что использование интеркалированного и терморасширенного графита для целей ЛАРН экономически неоправданно.

Сорбенты на основе растительного сырья. Лигнин, природный полимер, входит в состав почти всех наземных растений. В промышленном масштабе лигнин получается как отход в процессах целлюлозного и гидролизного лесохимического производства. В работах [124, 125] исследованы сорбционные свойства активных углей, полученных на основе хлопко-

вого лигнина. Процесс очистки воды от нефтепродуктов изучался в динамических условиях, использовали модельный раствор, содержащий $10\text{ мг}\cdot\text{дм}^{-3}$ керосина или бензина. Полная отработка слоя сорбента зафиксирована через 275 ч, динамическая сорбционная емкость составила $27.5\text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$; после очистки воды содержание в ней нефтепродуктов ниже ПДК.

Гидрофобизованные сорбенты, полученные из гидролизных лигнинов различного происхождения, изучены в работе [126]. Показано, что такие сорбенты эффективны для сорбции нефти и нефтепродуктов с водной поверхности: обладают длительной плавучестью в нефтенасыщенном состоянии, легко собираются с водной поверхности и пригодны для утилизации в виде порошкообразного или гранулированного топлива. Установлено, что зола шлам-лигнина обладает уникальными сорбционно-коагуляционными свойствами и может быть использована в качестве сорбента для извлечения широкого спектра загрязнений, в том числе нефтепродуктов из сточных вод, при этом в некоторых случаях не уступая таким промышленным сорбентам, как активированный уголь типа СКТ.

Использование древесных опилок в качестве сорбента позволило получить высокую степень очистки сточных вод [127–129] от нефтепродуктов. Адсорбенты, насыщенные нефтепродуктами, рекомендовано утилизировать в виде топливных брикетов.

В работе [130] подтверждена возможность производства гидрофобных сорбентов на основе двух промышленных отходов: древесных опилок и нефтешламов. Гидрофобизация древесных опилок достигается нанесением парафинов, выделенных из резервуарных нефтешламов. Это позволяет при совместной утилизации двух промышленных отходов выделить целевой продукт — эффективный нефтяной сорбент. Нефтеемкость полученного сорбента зависит от породы древесины (береза, липа, ель, сосна и др.), а также от вида и процентного содержания парафинизирующего агента (выделенного из нефтешламов) и составляет от 3.5 до $7.2\text{ г}\cdot\text{г}^{-1}$. Отработанный сорбент можно использовать в качестве топлива.

Разработан высокоэффективный сорбент на основе коры лиственницы. Он представляет собой тонкоизмельченную кору, из которой извлечены экстрактивные вещества. В результате проведенной обработки значительно увеличена удельная поверхность коры и соответственно повышены ее сорбционные свойства. Полученный сорбент не требует дополнительной активации и пригоден для очистки промышленных стоков и объектов, загрязненных нефтепродуктами [131, 132].

Для очистки поверхности воды и почвы от нефти и нефтепродуктов предложен сорбент [133], включающий волокнистый пористый материал в виде целлюлозосодержащих продуктов, модифицированный соединениями типа полидиенов. Сорбент обладает высокой сорбционной емкостью, способностью к многократной регенерации. Сорбционная емкость предлагаемого материала — 20.0 г нефти на 1 г сорбента. В качестве волокнистого пористого материала используют любые волокнистые нетканые материалы органической и (или) неорганической природы, например отходы текстильного производства, хлопковую целлюлозу, а также торф.

Для модифицирования поверхности природных целлюлозных волокнистых материалов (отходы текстильного производства, технические остатки производства ваты, низкосортная техническая вата, торф и другие целлюлозосодержащие продукты) предложено использовать окисленный атактический полипропилен [134], который наносится на поверхность волокон путем его сорбции из раствора алифатических углеводородов C_5 – C_7 . Карбоксильные группы в полимере образуют прочную водородную связь с карбонильными группами целлюлозы, что обеспечивает устойчивость полимера к вымыванию нефтепродуктами и высокую гидрофобность адсорбента. Указанные свойства позволяют существенно повысить емкость адсорбента по нефти и нефтепродуктам и обеспечить возможность его многократного использования. После отжима адсорбент может быть повторно использован.

При очистке от нефти и нефтепродуктов сточную воду пропускали через слой горелой породы со скоростью фильтрации $1.30 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ с последующей очисткой через слой сорбента из хлопкосодержащих отходов прядильного производства [135]. Пропускание воды во второй стадии через хлопкосодержащий сорбент (толщина слоя 100 мм) со скоростью фильтрации $1.50 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ при времени фильтрации 3.5 с позволяет достичь ПДК для нефти и нефтепродуктов в воде. Способ позволяет обеспечить высокую степень очистки и удешевить процесс.

В настоящее время отечественной промышленностью выпускаются углеродные волокнистые сорбенты, производство которых основано на спекании и активации целлюлозного химического волокна [136–139]. Как показали результаты проведенных исследований, применение таких сорбентов наиболее эффективно на стадии глубокой сорбционной доочистки после обработки активированным углем. Очищенные таким образом сточные воды можно сбрасывать в водоемы рыбохозяйственного назначения.

Одним из направлений в практике создания и использования сорбентов являются поглотители нефти, полученные на основе торфа. В работе [140] показано, что воздействие высоких температур на торф приводит к значительному уменьшению его гидрофильности и соответственно сорбционной активности по отношению к воде. Высокая поглощающая способность термомодифицированного торфа по отношению к нефти и нефтепродуктам создает возможность использования его для очистки сточных вод нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств. Получены [141] гидрофобные образцы торфа, содержащие добавки железа, и исследовано влияние количества модифицирующих добавок на сорбционные свойства в отношении нефтепродуктов. Эффективность очистки в модельных экспериментах составила 90.3–100%.

Помимо торфа одним из привлекательных природных биогенных образований озерно-болотного генезиса является сапропель. Достоинствами сапропелевых сорбентов являются экологическая чистота, обусловленная использованием природного органического сырья, высокая гидрофобность, простота утилизации отработанного сорбента путем сжигания. Описан способ получения сорбента, предназначенного для поглощения нефтепродуктов, который предусматривает использование модифицированной смеси торфа с сапропелем [142]. По этому способу предлагается модифицировать смесь торфа и сапропеля гелеобразной солью гуминовой кислоты с двухвалентным металлом. Сорбционная способность адсорбента по отношению к нефтепродуктам составляет от 0.3 до $1.25 \text{ кг} \cdot \text{кг}^{-1}$.

Сапропели могут быть использованы при получении различных углеродных сорбентов [143–147] для очистки воды от растворенных органических веществ и нефтепродуктов.

С позиций экономии средств, затрачиваемых на ликвидацию нефтяных пленок, представляет интерес применение растительных отходов агропромышленного комплекса и деревообработки. В первую очередь это рисовая [95] и гречишная шелуха [97], лузга проса [148] и подсолнечника [102], стержни кукурузных початков [149]. Выше мы отмечали, что предложено также использовать сечку сахарной свеклы, опад листьев, древесные опилки, мелкую щепу, древесину и кору хвойных и лиственных деревьев и пр. Однако дешевизна этих материалов не компенсирует их недостатки: низкую нефтеемкость, невозможность использования в ветреную погоду, трудность сбора с поверхности водоема. Тем не менее следует иметь в виду, что крупномасштабное сельскохозяйственное

производство представляет собой весьма значительный источник растительных отходов, которые необходимо утилизировать. Важным каналом утилизации может быть производство нефтесорбентов.

Так, в работах [149–152] использованы способы физико-химической обработки стержней кукурузных початков (СКП): обработка раствором фосфорной кислоты (СКП-ФК), раствором гидроксида натрия (СКП-Щ), раствором оксалата аммония (СКП-ОА), раствором пероксида водорода (СКП-ПЗ0), раствором пероксида водорода в щелочной среде (СКП-ПЗ) при температуре кипения растворителей. Также проведено исследование влияния обработки СКП сжиженной двуокисью углерода (СКП-СО₂). Установлено, что полученные образцы на основе СКП имеют развитую поверхность и пористую структуру. Модифицирование структуры СКП сжиженной двуокисью углерода позволяет увеличить нефтеемкость СКП на 250–300% по сравнению с необработанным СКП, которая составляет 5.0–5.6 г·г⁻¹. Нефтеемкость по нефти для исследуемых образцов снижается в следующей последовательности: СКП-СО₂ > СКП-ПЗ > > СКП-ПЗ0 > СКП-ОА > СКП-ФК > СКП-Щ > СКП.

Авторами разработана, согласована и утверждена техническая документация ТУ 2165-326-02067862–2011 «Нефтесорбент из стержней кукурузных початков» и получена опытно-промышленная партия сорбента. Степень отжима нефти составляет 68%, количество циклов регенерации не менее 3. Разработанный сорбент обладает способностью к регенерации.

Предложено множество способов повышения сорбционной емкости растительных отходов. Например, в соответствии с патентом [153] лузгу гречихи подвергают нагреву в бескислородной среде в присутствии серы и (или) иода. Продукт термообработки измельчают, гранулируют со связующим и увлажняющим агентом и активируют.

Сечку сахарной свеклы [100] промывают, сушат и измельчают до частиц заданного размера. Высушенное и измельченное сырье обрабатывают ацетатным буферным раствором при комнатной температуре и атмосферном давлении в течение 12 ч, твердый остаток отфильтровывают на пористом фильтре и высушивают при 100°C. Нефтеемкость полученного сорбента в 6 раз выше, чем нетесорбента торговой марки НЕС, созданного на основе гидрофобизированного вермикулита.

Для повышения эффективности сорбции используют процесс карбонизации растительных отходов. Применительно к рисовой и гречишной шелухе получается смесевой сорбент, содержащий высокодис-

персную композицию сажи и кремнезема, который в нанодисперсном состоянии содержится в растениях риса и гречихи [95, 154, 155].

В соответствии с патентом [156] карбонизацию рисовой шелухи проводят без подачи инертного газа путем нагревания до 500–750°C с выдержкой при конечной температуре 100–120 мин. Активацию осуществляют при 780–800°C при расходе водяного пара 2.0–2.5 кг на 1 кг карбонизованного продукта. Способ позволяет получить из рисовой шелухи мелкозернистый активный уголь с высокой сорбционной способностью.

В изобретении [157] предложен способ получения активированного угля из кофейного жмыха, образующегося в процессе производства растворимого кофе.

Карбонизация косточек вишни, абрикосов и ореховой скорлупы уже много лет используется для получения качественных активированных углей. В недавнем патенте [158] предлагается предварительно высушенное исходное сырье при температуре 200–250°C пропитывать насыщенным раствором мочевины или тиомочевины в количестве 5–10 мас% по отношению к исходному сырью и подвергать карбонизации в интервале 600–750°C.

В качестве исходного материала в способе [159] используют плоды и косточки фруктов из сельскохозяйственных отходов, которые подвергают активации карбонатами натрия или калия путем перемешивания в течение 24 ч при 20–50°C. Пропитанное активатором сырье сушат, а затем подвергают карбонизации, нагревая со скоростью 5–10 град·мин⁻¹ до 600°C. Применение этого способа позволяет получать пористые углеродные сорбенты в форме сферических гранул, обладающие высокой сорбционной способностью по отношению к нефтепродуктам.

В работах [160–162] предложен альтернативный способ утилизации многотоннажных отходов деревообработки — коры хвойных сибирских пород (лиственницы сибирской, сосны обыкновенной и пихты сибирской) путем ее химического модифицирования полиметилсилоксаном. Предлагаемый способ позволяет получать из коры слабокислотные катионообменники и поглотители нефтепродуктов. Установлено, что 1 г модифицированной коры с размером частиц 0.3–0.5 мм способен удерживать до 5 г углеводородов. Сорбционная очистка предлагаемыми сорбентами может осуществляться нанесением материала по поверхности пролива либо применением крупных блоков или матов, содержащих сорбционный материал в качестве наполнителя. Насыщенные нефтепродуктами сорбенты после механического отжима могут быть использованы как топливо.

Разработан способ получения углеродного сорбента по способу [163] из древесины березы. Способ включает карбонизацию в инертной среде измельченного сырья (фракция 2–3 мм) в интервале 300–800°C со скоростью нагрева 20 град·мин⁻¹, выдержку при конечной температуре в течение 30 мин, последующую активацию в атмосфере аргона в присутствии твердого гидроксида калия и дальнейший нагрев до 800°C со скоростью 10 град·мин⁻¹, выдержку при ней в течение 60 мин. Отмывку продукта до нейтральной среды проводили раствором кислоты, водой при 50°C. Эта технология позволила получить сорбент высокого качества.

Итак, использование необработанного дешевого растительного сырья как нефтесорбентов ограничивается его невысокой емкостью по нефтепродуктам, а учитывая его низкую плотность, следует принимать во внимание необходимость запаса, хранения и (или) транспортировки больших объемов сорбента. Модифицированное растительное сырье обладает более высокой нефтеемкостью, но такое сырье существенно дороже. При выборе сорбента принято руководствоваться критерием цена/нефтеемкость. Утилизация насыщенных углеводородами сорбентов этого класса не составляет больших трудностей — их можно использовать как добавка к топливу.

Биосорбенты. Это класс наукоемких сорбционных материалов, представляющих собой широкопористый сорбент, способный к поглощению углеводородов, но главная его функция — носитель микроорганизмов-деструкторов. Прежде чем рассматривать методы получения и свойства биосорбентов, кратко обсудим суть действия микробов, разрушающих нефть.

Способность природы к самоочищению обусловлена главным образом деятельностью группы микроорганизмов, питающихся углеводородами. Поэтому вполне закономерна идея культивировать такие микробы и затем использовать их для ликвидации аварийных разливов. Способы очистки нефтяных загрязнений с применением микроорганизмов-деструкторов углеводородов нефти известны давно [164]. Это может быть биостимуляция аборигенной (присущей данной местности) микрофлоры путем внесения питательных веществ (соединений азота и фосфора) непосредственно в загрязненную зону или внесение в нее специально выращенных микроорганизмов. Согласно современным данным, микроорганизмы-нефтеструкторы, например *Bacillus pumilus*, *Bacillus sphaericus*, *Micrococcus hylae*, *Arthrobacter viscosus*, *Bacillus licheniformis*, распространены в природе очень широко и могут быть выделены из любой почвы, осадочных пород, морской и речной воды.

Численность микроорганизмов-нефтеструкторов в естественных биоценозах зависит от климатических условий, типа почв, глубины залегания грунтовых вод [165].

Микробиологическое окисление нефти — многостадийный процесс, которому подвергаются преимущественно парафиновые углеводороды. Процесс начинается с окисления терминальной метильной группы в спиртовую, затем в альдегидную и далее в карбоксильную, которая в итоге превращается в CO₂ и H₂O. После первичного воздействия микроорганизмов на нефтяное пятно остаются полициклические нафтены, полиароматические углеводороды и смоло-асфальтеновая фракция. Эти вещества не могут быть метаболизированы отдельными микроорганизмами, для их деструкции используются так называемые консорциумы, т. е. смешанные популяции микроорганизмов, живущих симбиотически [166]. Разработка состава таких консорциумов представляет собой актуальную задачу прикладной биотехнологии. Однако создание универсального консорциума микроорганизмов, спроектированного для ликвидации любых нефтяных разливов, невозможно [167, 168]. Это обусловлено тем, что нефти разных месторождений различаются по химическому составу, а микроорганизмы-нефтеструкторы специфичны по отношению к различным углеводородам, и их активность определяется климатическими условиями.

В результате обработки нефтяного загрязнения микробиологическими препаратами в окружающей среде остаются легко разлагающийся бактериальный белок, не требующий последующей утилизации, и «несъедобные» остатки нефти. Продукты жизнедеятельности бактерий и сами отмирающие бактерии усваиваются аборигенной микрофлорой, образуя донный ил. Степень очистки зависит от вида нефтепродукта и величины загрязнения. Важное достоинство таких биопрепаратов состоит в том, что отсутствует необходимость сбора и утилизации насыщенного нефтью материала. Главные недостатки: малая скорость процесса деструкции — несколько месяцев в зависимости от географической широты разлива; отсутствие активности микроорганизмов в интервале 0–5°C и очень низкая активность в интервале 5–15°C; устойчивость ароматических углеводородов к микробиологическому окислению [169].

Наиболее удобная форма практического применения микроорганизмов — иммобилизация их на поверхности носителей. Поэтому следующим шагом в развитии нефтепоглощающих материалов стало создание композиций, содержащих сорбент-подложку, на поверхности которого адсорбционно иммобилизо-

ваны микроорганизмы-деструкторы. В качестве таких подложек используют минеральные порошки (обычно гидрофобизованные) [170, 171], растительные остатки [172–174]; синтетические полимерные материалы [175]. Для повышения активности микробов в композицию дополнительно вводят питательные элементы — простые соединения азота и фосфора. Приведем несколько примеров.

Деструкция компонентов нефти в присутствии композитных гранул агар-агара с гречишной и ячменной шелухой и микроорганизмов рода *Rhodococcus*, *Pseudomonas*, *Corynebacterium*, *Flavobacterium*, *Micrococcus*, *Arthrobacter*, *Mycobacterium* и *Bacillus* и коммерческого сорбента Униполимер-Био изучена в работе [176], причем эксперименты проведены в двух вариантах: с консорциумами из 3 и 10 видов микроорганизмов. Показано, что развитие углеводородоксилирующих бактерий в присутствии гранул сорбента с гречишной шелухой происходит значительно быстрее, чем в опытах с гранулами с ячменной шелухой. Деструкция нефти консорциумом из трех культур, иммобилизованных на сорбенте с гречишной шелухой, составила 66%, а консорциумом из 10 культур, иммобилизованных на том же сорбенте, — 85%.

В работах [177–179] описаны лабораторные исследования нефтесорбционных свойств биогибридных нетканых материалов из полипропилена, сополимера акрилонитрила с метилакрилатом и полиэфира с инкорпорированными биогенными элементами и иммобилизованными углеводородоксилирующими бактериями *Rhodococcus qingshengii* и *Leucobacter aridicollis*. Сорбционная емкость материала по мазуту достигает $70 \text{ г} \cdot \text{г}^{-1}$ при 20°C , степень биодеградации нефти — 98% за 25 сут. По данным авторов, в присутствии биогибридного материала происходит деградация не только алканов, но и трудно биоразлагаемых ароматических углеводов до экологически безопасных соединений.

Возможность использования карбоксиметилированной древесины сосны, полученной суспензионным способом, в качестве сорбента нефтепродуктов и бактерий-нефтедеструкторов *Rhodococcus equi*, *Micrococcus flavus* изучена в работе [180]. Показано, что карбоксиметилированные производные из древесины сосны с содержанием карбоксиметильных групп 10.2–12.5% обладают нефтеемкостью $6.1\text{--}6.5 \text{ г} \cdot \text{г}^{-1}$, что превышает нефтеемкость исходной древесины сосны почти в 1.5 раза.

Понятно, что получаемые композиции обладают как достоинствами, так и недостатками составляющих их компонентов. Использование в качестве

носителей минеральных сорбентов приводит к невозможности утилизации путем сжигания. Поскольку синтез рассматриваемого класса материалов — трехстадийный процесс, включающий использование недешевых ингредиентов, не вызывает удивления относительно высокая стоимость продуктов.

Как было неоднократно упомянуто, наибольшие трудности возникают при ликвидации аварийных разливов нефти в Арктике. Ледяной покров, низкая температура воды и воздуха, полярная ночь — факторы, препятствующие применению механических, термических и физико-химических методов ЛАРН. Использование микробиологического метода, не требующего сбора с поверхности акватории отработанного материала, в принципе возможно при условии применения консорциумов нефтеоксилирующих микроорганизмов, способных работать при температуре воды $5\text{--}10^\circ\text{C}$. Поэтому не вызывает удивления, что целые коллективы микробиологов целенаправленно занимаются изысканием таких микроорганизмов.

В результате экспедиций на места заброшенных арктических метеостанций в Мурманской и Архангельской областях, где почвы и воды могут быть загрязнены мазутом, дизельным топливом или бензином, были найдены микробы, питающиеся нефтью и при этом способные выжить в условиях Заполярья [181–183]. Это микроорганизмы штаммов *Arthrobacter rhombi*, *Salinibacterium amurskyense*, *Leucobacter aridicollis*, *Psychrobacter cibarius*, *Nocardia coeliaca*, *Cobetia marina*, *Halomonas boliviensis*, *Psychrobacter fozii*, *Psychrobacter maritimus*.

Ученые разработали не только способ транспортировки этих микроорганизмов и хранения без потери их активности, но и средство для эффективной и безопасной очистки нефтяных загрязнений на Крайнем Севере [184, 185]. Создана оригинальная технология, заключающаяся в том, что:

- микроорганизмы погружают в спящее состояние;
- спящих микробов помещают внутрь шариков диаметром 0.5 мм, которые способны растворяться под воздействием нефти;
- шарики высыпают в загрязненное нефтью водное пространство.

Далее запускается естественный процесс: микробы выходят на свободу, начинают поглощать углеводороды, размножаются и сами становятся пищей для зоопланктона, которым в свою очередь питаются рыбы. Таким образом, загрязнение ликвидируется, хотя и долго, но безопасно для окружающей среды [181, 186, 187].

В начале XXI в. возродился интерес к гуминовым веществам, представляющим собой сложную смесь природных соединений, которой нет в живых организмах [188]. У всех гуминовых веществ независимо от их происхождения единый принцип строения: каркасная часть — ароматический углеродный скелет, включающий поверхностные функциональные группы, среди которых преобладают карбоксильные, гидроксильные, метоксильные и алкильные; и периферическая часть, содержащая полисахаридные и полипептидные фрагменты. Такое строение гуминовых соединений позволяет химически модифицировать их с целью придания заданных свойств.

В лаборатории природных гуминовых систем химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова под руководством д.х.н. И. В. Перминовой в результате систематического исследования строения, свойств и направлений применения гуминовых веществ [189–191] предложено использовать для ликвидации аварийных разливов нефти агенты на основе природных гуминовых веществ и неионогенных ПАВ в комплексе с твердым минеральным стабилизатором. Эта технология позволяет диспергировать пленку дизельного топлива и инкапсулировать ее в составе ультрадисперсных суспензий. Эффективность и экологическая безопасность разработанного промывного агента на водной основе, представляющего собой гуминово-бentonитовую суспензию с добавками пищевых ПАВ, доказана в лабораторных и натуральных испытаниях (Норильск). Разработанный технологический регламент предусматривает использование составов на основе водной суспензии бентонитовой глины, гумата натрия/калия из природных источников и неионогенного поверхностно-активного вещества. Bentonитовый порошок обладает высокой сорбционной способностью, обусловленной наличием в его составе минерала монтмориллонита в концентрации не менее 80%. Высокая степень дисперсности бентонита позволяет готовить высокоэффективные суспензии с малым расходом порошка. Гуминовый реагент — гумат натрия или калия, производимый из угля или торфа, выполняет роль стабилизатора бентонитовой суспензии, которая инкапсулирует дизельное топливо в составе минеральной матрицы, что исключает необходимость последующего сбора и утилизации отходов. Наличие минеральной матрицы способствует иммобилизации аборигенной микрофлоры (нефтедеструкторов), которая разлагает инкапсулированное дизельное топливо быстрее, чем пленку или растворенное в воде. Предложенные технические решения могут быть использованы для

разрушения нефтяных пленок как на поверхности грунтов, так и на поверхности воды.

На отечественном рынке в последнее время появилось большое количество новых биопрепаратов для ЛАРН, подтвердивших, по данным разработчиков, эффективность в различных условиях очистки и для различных нефтепродуктов. Необходимо учитывать, что штаммы микроорганизмов-деструкторов должны иметь разрешительные документы.

В условиях санкционного давления рассчитывать на микробные препараты, разработанные биотехнологическими компаниями Западной Европы, США и Японии, не приходится. Это не критично, поскольку зарубежные бакпрепараты разработаны для районов, по климатическим и экологическим условиям резко отличающихся от регионов России, и в наших условиях оказываются малоэффективными. Среди отечественных препаратов наибольшую известность получили «Деворойл», «Ленойл», «Путидойл», «Нафтокс», «Биоприн». Эти препараты разрешены к применению Государственным комитетом санитарно-эпидемиологического надзора при Президенте РФ и экспертной комиссией Главного управления государственной экологической экспертизы Минприроды России.

Синтетические полимерные сорбенты. Развитие химии и технологии высокомолекулярных соединений дало возможность разработать многочисленные классы полимерных материалов, включая несколько групп пластиков, которые обладают прекрасными сорбционными свойствами. Анализ литературы за 2000–2017 гг., посвященной проблеме разработки сорбентов на основе полимерных материалов, предназначенных для сбора разлитой нефти и нефтепродуктов с поверхности водоемов с возможностью последующей рекуперации полезного продукта, посвящены обзоры [192–194].

Особый интерес представляют пенополимерные материалы, типичные представители которых — поролон, карбамидные пенопласты, материалы на основе полиуретановой пены и других пенополиолефинов, пенополивинилхлорида, пенополистирола, ударопрочного полистирола, пенополиамида, пенополиуретана [195–197], смесей полиамида с полимерами стирола, смесей полиэтилена, полистирола и ударопрочного полистирола, смесей полиэтилена и акрилонитрил-бутадиен-стирольных (АБС) пластиков [198–205]. Полимерные сорбенты обладают весьма высокой нефтеемкостью — до 50 г нефти на 1 г сорбента и выше, характеризуются быстротой сорбции, плавучестью после сбора нефти. Недостаток пенополимерных сорбентов — низкая насыпная плот-

ность, что делает невозможным их использование в ветреную погоду.

Отличительная особенность пеносорбентов — возможность регулирования ячеистой структуры в широком диапазоне в процессе получения [196]. В работе [197] пенополимерные сорбенты получали на основе вторичного полипропилена. Сорбенты представляют собой газонаполненные сшитые гидрофобные материалы с закрытой ячеистой макроструктурой с объемной массой от 30 до 510 кг·м⁻³. Наибольшая сорбционная емкость зафиксирована для сорбентов с объемной массой 25 кг·м⁻³ и средним диаметром ячейки 0.9–1.0 мм, а с увеличением объемной массы сорбента она понижается.

Разработаны рецептуры композиций, содержащих пеноматериал и растительный компонент. Авторы [200] получили нефтесорбент на основе пенополиуретана и шелухи гречихи без предварительной обработки последней. Выявлено, что он сорбирует 5–8 г·г⁻¹ из тонкой пленки нефти. Материал может быть изготовлен в виде матов или бонов, а также в виде крошки.

Разработан [201] древесно-полистирольный волокнистый материал для сбора нефти и нефтепродуктов, содержащий в качестве наполнителя кору осины (10–60 мас% фракции 0.5–1.0 мм). В качестве полимерного компонента для приготовления сорбента использовали гранулы (диаметр ~1 мм) вспененного полистирола и крошку (~3–5 мм) бытовых отходов полистирольного пенопласта. Формирование волокнистых композитов проводили взрывным автогидролизом смеси при достаточно мягких условиях (30°C, 60 с, 3 МПа) без применения связующих. По количеству собранной нефти (8.5–9.5 г·г⁻¹) древесно-полистирольный сорбент не уступает ряду промышленных волокнистых нефтесорбентов.

Описан дисперсный плавающий сорбент на основе пенополиуретана и отходов зерновых производств, позволяющий проводить ликвидацию углеводородных загрязнений водных поверхностей [202]. Его нефтеемкость ~16 г·г⁻¹, объем зерна крошки ~0.125 см³. Полужесткая структура обуславливает многократность (до 10 циклов) использования сорбента с регенерацией до 70–80 мас% поглощенного продукта путем его отжима.

Для удешевления производства полимерных нефтесорбентов предложено использовать вторичное сырье. Так, в [198] рассмотрены новые типы пенополимерных сорбентов, полученных механохимическим синтезом при температуре 140–210°C из смеси вторичного полиэтилена с АБС-сополимером. Установлено, что сорбенты эффективно собира-

ют нефть и нефтепродукты с водной поверхности. Максимальное значение сорбционной емкости — 30.6 г·г⁻¹ (нефть). Поглотители предназначены для многократного использования и по эффективности превосходят сорбенты на основе исходных полимерных компонентов смеси.

Сорбционные особенности пенополимерных сорбентов на основе отходов волокнистого полипропилена описаны в [203, 204]. Предложено получать порошкообразные нефтесорбенты из отходов полиолефинов (бывшая в употреблении сельскохозяйственная и упаковочная пленка, отходы кабельной промышленности и т. п.) путем охлаждения раствора полимера в алкилбензолах или n-алканах до парафинообразной массы с последующим ее измельчением в водной среде, отгонкой растворителя и сушки.

В работах [205, 206] авторы предложили классификацию пенополимерных нефтяных сорбентов по 14 основным признакам, привели результаты оценки критериев, определяющих качество и эффективность использования пенополимерных сорбентов в процессе локализации и ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов.

Разработан способ получения сорбирующего материала для сбора нефти и нефтепродуктов в виде полимерного нетканого полотна из скрепленных гидрофобных полиолефиновых (полиэтилен, полипропилен и др.) и гидрофильных (полиэфир, полиамид) либо гидрофобизованных (на основе карбоксилатных латексов) волокон с объемной плотностью 0.01–0.06 г·см⁻³ и толщиной 0.5–5.0 см [207]. Сорбирующий материал обладает высокой нефтеемкостью в широком диапазоне температур при многократном его использовании. Максимальная нефтеемкость материала составляет 53.2 г·г⁻¹.

На основе полимерных материалов созданы биогибридные нефтесорбенты. Так, в патенте [208] описана методика получения сорбента, заключающаяся в смешивании золя гидрофобного олеофильного сорбента с золем смеси масла и культуральной жидкости с микробными клетками-нефтедеструкторами. Способ позволяет получить биосорбент с равномерным распределением биоагентов по всему объему сорбента при надежной фиксации биоагента на поверхности и внутри сорбента. Полученный биосорбент можно использовать как для очистки почв, так и для очистки воды.

Авторами [209] получены волокнистые материалы на основе трех типов полимеров, содержащих алкильные, карбонильные и нитрильные функциональные группы, различающиеся толщиной, поверхностными характеристиками волокон и плотностью их упаковки в полотне. На основе этих матриц разработаны

биогибридные сорбенты путем иммобилизации нефтедеградирующих бактерий рода *Rhodococcus sp.* Показана возможность использования биогибридных материалов в качестве сорбентов для ликвидации нефтяных разливов на акваториях: сорбционная емкость таких биосорбентов в отношении нефти составляет 8,1–26,5 г·г⁻¹.

Несколько отечественных компаний организовали промышленное производство ряда полимерных материалов для ЛАРН. Сорбент Мегасорб представляет собой нетканый, волокнистый материал, выполненный в виде полотна, сформированного в единую, объемную гофрированную структуру из скрепленных между собой гидрофобных полимерных волокон. Выпускается в виде двух марок: Мегасорб-А — для сбора нефти с поверхности воды при аварийных разливах, Мегасорб-Ф — фильтрующая загрузка для выделения из воды эмульгированных нефтепродуктов. Эффективность сорбента Мегасорб на стадии предочистки, перед угольным фильтром, превосходит все традиционные методы очистки, применяемые ранее [210].

Максимальная сорбция по нефти для промышленных полимерных сорбентов достигает (г·г⁻¹): Униполимер-М — 43–67; ИРВЕЛЕН на основе полипропиена — 7,0–22,0 (режим промокания) и 5,0–9,0 (режим безнапорной фильтрации), на основе полиэтилентерефталата — 8,0–13,0 и 3,0–9,0 соответственно. Сорбент БиоМикро-Гель® переводит находящиеся в воде нефтепродукты в «желеобразное» состояние, предотвращая их растекание и воспламенение. Максимальная сорбция для лабораторных сорбционных материалов достигает по нефти 53,2 (нетканое полотно из скрепленных гидрофобных и гидрофильных волокон); по мазуту 70 (биогибридные нетканые материалы из полипропилена, сополимера акрилонитрила с метилакрилатом и полиэфира); по дизельному топливу, компрессорному и трансформаторному маслу 19,6–25,2 г·г⁻¹ (пенополимерные сорбенты из смеси вторичного полиэтилена с акрилонитрил-бутадиен-стирольным сополимером) [211–213].

Таким образом, можно заключить, что органические полимерные сорбенты в виде полотна, тканей, пучков волокон, салфеток и т. п. представляют собой наиболее эффективный класс нефтесорбентов. Важно, что используемые для ограждения аварийного разлива боны с целью увеличения их эффективности можно наполнять полимерными сорбентами.

Несомненное достоинство полимерных сорбентов — возможность их регенерации путем отжима. Кратность их использования зависит от вязкости разлившейся нефти: чем она ниже, тем большее

число раз можно использовать сорбент. Недостаток этих материалов, как уже упоминалось, — трудность утилизации. Захоронение на свалочных полигонах неприемлемо, а сжигание требует высокотемпературных топочных агрегатов.

Магнитные сорбенты. Операция сбора с поверхности воды насытившихся нефтью дисперсных сорбционных материалов требует применения специальных технических устройств. Стремление упростить эту стадию ликвидации разливов нефти и исключить ручной труд привело к простому техническому решению — использованию магнитных сорбентов. С этой целью в состав сорбирующего материала вводят ферромагнитный компонент. Наиболее доступный и дешевый ферромагнетик — частицы магнетита Fe₃O₄. Такие сорбенты после насыщения их нефтью извлекаются с поверхности водоема с помощью магнитных ловушек. В принципе любой из описанных в этом разделе нефтесорбентов можно сделать магнитным, модифицировав его дисперсией Fe₃O₄. Так, керамзит может быть использован в качестве сорбента как в чистом, так и в модифицированном виде. Но сорбционная способность модифицированного железом керамзита достигает 0,45 кг·кг⁻¹ [56]. Однако среди промышленно производимых материалов магнитных сорбентов немного. Один из них — Сорбест марки Б. Рекомендуемая напряженность поля при сборе с поверхности насыщенного нефтью материала — более 100 кА·м⁻¹.

Результаты исследований магнитных сорбентов, полученных на основе модифицированных и немодифицированных древесных опилок, обладающих способностью к удалению тонких нефтяных пленок с поверхности воды, представлены в [214]. Модифицирование древесных опилок осуществляли окислительным хлорфосфорилированием с последующим гидролизом. Магнитные свойства задавали иммобилизацией наночастиц Fe₃O₄ в полимерной матрице.

Сорбент по [215] выполнен в виде гранул размером 5–10 мкм. В его состав входят низинный торф (75–80%), атактический полипропилен (8–17%) и порошок Fe₃O₄ (8–12%), он обладает магнитными свойствами, высокой поглощающей способностью и плавучестью.

В патенте [216] описан способ получения сорбента, содержащего оксид железа Fe₃O₄ и кокосовый активированный уголь. Сорбент имеет высокую сорбционную емкость.

Понятно, что стоимость магнитных сорбентов выше, чем их немагнитных аналогов. Кроме того, при утилизации сжиганием они дополнительно образуют золу.

Заключение

Рассматривая проблему ликвидации нефтяных загрязнений акваторий в целом, следует признать, что это сложная, дорогая и трудновыполнимая процедура, которая обычно не приводит к полной очистке водоема. Поэтому стратегия борьбы с аварийными разливами нефти в значительной мере должна включать деятельность, направленную на их предотвращение.

В особенности это относится к Арктике, что актуально для нашей страны, начинающей активную эксплуатацию Северного морского пути и шельфовых месторождений горючих ископаемых. Низкая температура воды делает сомнительным применение нефтеокисляющих микроорганизмов и биосорбентов, а ледяной покров существенно затрудняет использование механических нефтесборщиков и сорбентов.

Аварийные разливы сильно различаются по степени сложности их ликвидации. Так, разливы в открытом океане или в морях на большом удалении от берега, по мнению Федерации владельцев и страховщиков танкерного флота (ИТОПФ), несовместимы с применением сорбентов, поскольку и нанесение, и сбор этих материалов в условиях открытого моря крайне сложны.

Исключительно трудно ликвидировать нефтяной разлив в ледовых акваториях арктических морей и побережий, особенно в зимнее время в условиях полярной ночи. Сорбционная очистка в данном случае использована быть не может.

Огромные трудности возникают при попытке очистить от разлившейся нефти поверхность болот, а также скалистых берегов водоемов. В этом случае сбор отработанных сорбентов невозможен. Таким образом, сорбционный метод очистки может быть с успехом использован на равнинных реках, озерах и морских побережьях.

Несмотря на обилие исследований, посвященных разработке нефтесорбентов, и предложенных сорбционных материалов и композиций, проблема радикальной ликвидации аварийных разливов путем их сорбции не решена.

В настоящее время предпринимаются попытки использовать в качестве сорбента графен и его производные, обладающие чрезвычайно развитой гидрофобной поверхностью (до $2600 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) и соответственно высокой сорбционной способностью. Но не будем забывать, что на 1 м^3 собранной нефти требуется 1 м^3 сорбента. Даже если эти материалы станут на порядок дешевле, вряд ли можно рассчитывать на их экономическую привлекательность.

Вызывает скепсис и возможность разработки биопрепаратов на основе морозоустойчивых микроорганизмов-деструкторов, способных активно функционировать при низких температурах. Вряд ли такие микроорганизмы могли возникнуть в процессе биологической эволюции, а создание генно-инженерных штаммов чревато вероятностью получить патогенные бактерии, опасные для человека.

В лабораторных условиях задача связывания сорбентом углеводородной пленки на поверхности воды легко решается, что создает иллюзию высокой эффективности сорбционных методов. В условиях реальной морской или речной акватории дело обстоит совсем иначе. Синтезированный исследователями сорбент, пусть прекрасно проявивший себя в лаборатории, зачастую оказывается практически непригодным в реальных условиях. Даже несильный ветер, не говоря о шторме, сдувает и уносит порошок или салфетки, что приводит к значительному перерасходу сорбента. Течение воды и волнение — достаточно одного-двух баллов — препятствуют равномерному нанесению сорбционных материалов. В темное время суток ликвидационные работы приходится останавливать. Как уже было отмечено, сорбционные технологии не удается применять в ледовых условиях, на болотистой местности и на мелководьях, а также в открытом океане. Для нанесения сорбента на поверхность воды и последующего его сбора требуются специальные устройства, а также привлечение ручного труда, что обуславливает невысокую производительность и дороговизну сорбционного метода. И наконец, неоднократно упоминавшаяся ранее трудно решаемая проблема утилизации отработанного сорбента приводит к заключению о невозможности ликвидации аварийных разливов только методом сорбции.

Разработанность теории сорбции углеводородных пленок и огромный массив предложенных сорбционных материалов, часть которых более или менее успешно применяется на практике, позволяют заключить, что рассматриваемая область науки достигла стадии насыщения, когда усилия большого числа исследователей уже не приводят к качественно новым результатам, а лишь незначительно улучшают известные. В соответствии с принятыми в науковедении представлениями о нелинейности этапов развития областей знания в сложившейся ситуации необходим скачок — появление принципиально новых идей и (или) методов, которые выходят за привычные рамки. Таким решением может быть, например, распыление с воздушного судна на поверхность нефтяного пятна раствора сенсбилизатора воздействия внешнего

поля, которое способно разрушить молекулы углеводородов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье, с учетом того, что один из авторов — член редколлегии ЖПХ.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках госбюджетной темы химического факультета МГУ: Нефтехимия и катализ. Рациональное использование углеродсодержащего сырья. Номер ЦИТИС 121031300092-6.

Информация об авторах

Лисичкин Георгий Васильевич, д.х.н., проф.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5482-0010>.

Кулакова Инна Ивановна, к.х.н., доцент
ORCID <https://orcid.org/0000-0003-1199-1666>.

Список литературы

- [1] OPEC Annual Statistical Bulletin 2022 (англ.). OPEC (1 ноября 2022). Дата обращения: 1 ноября 2022. Архивировано 30 сентября 2021 года.
- [2] Statistical Review of World Energy 2022 (англ.). BP (28 июня 2022). Дата обращения: 1 ноября 2022. Архивировано 9 июля 2022 года.
- [3] *Jacqueline M., Merv F.* Oil spills: Causes, Consequences, Prevention and Countermeasures // Gerard M. C. (Ed.): Fossil Fuels. Marcus Enterprise LLC, USA & University of South Carolina, USA, 2016. Chapter 7. P. 159–201. <https://doi.org/10.1142/97898146999830007>
- [4] Состоялся «круглый стол» Комитета по природным ресурсам, природопользованию и экологии (8.12.2014). <http://duma.gov.ru/news/10096/> (дата обращения: 03.09.2022).
- [5] Постановление Правительства РФ от 31 декабря 2020 г. N 2451 «Об утверждении Правил организации мероприятий по предупреждению и ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов на территории Российской Федерации, за исключением внутренних морских вод Российской Федерации и территориального моря Российской Федерации, а также о признании утратившими силу некоторых актов Правительства Российской Федерации». <https://base.garant.ru/400170332/> (дата обращения: 05.07.2022).
- [6] Методы ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов <https://dprom.online/oilngas/metody-likvidatsii-razlivov-nefti-i-nefteproduktov/> (дата обращения: 05.09.2019).
- [7] *Владимиров В. А.* Разливы нефти: причины, масштабы, последствия // Стратегия гражданской защиты: проблемы и исследования. 2014. Т. 4. № 1. С. 217–229.
- [8] *Иванова М. А., Чикина Н. С., Зенитова Л. А.* Ликвидация нефтяных загрязнений // Бутлеровские сообщ. 2012. Т. 29. № 3. С. 1–12 [*Ivanova M. A., Chikina N.S., Zenitova L.A.* Elimination of oil pollution // *Butlerov Commun.* 2012. V. 29. N 3. P. 1–12].
- [9] *Патин С. А.* Нефть и экология континентального шельфа. В 2 т. Т. 1. Морской нефтегазовый комплекс: состояние, перспективы, факторы воздействия. М.: Изд-во ВНИРО, 2017. 326 с.
- [10] *Янкевский А. В., Ганченко Д. Д., Чернева Е. В., Щерба В. А.* Экологические проблемы добычи нефти и газа на шельфе Мирового океана // Интернет-журн. «Науковедение». 2017. Т. 9. № 6. URL: <https://naukovedenie.ru/PDF/45TVN617.pdf> (дата обращения: 03.02.2022).
- [11] *Коришунова Т. Ю., Логинов О. Н.* Нефтяное загрязнение водной среды: особенности, влияние на различные объекты гидросферы, основные методы очистки // Экобиотех. 2019. Т. 2. № 2. С. 157–174 [*Korshunova T. Yu., Loginov O. N.* Oil pollution of water environment: Features, influence on various objects hydrosphere, main methods for cleaning // *Ecobiotech.* 2019. V. 2. N 2. P. 157–174]. <https://doi.org/10.31163/2618-964X-2019-2-2-157-174>
- [12] *Аренс В. Ж., Саушин А. З., Гридин О. М., Гридин А. О.* Очистка окружающей среды от углеводородных загрязнений. М: РАЕН, Интербук, 1999. 370 с.
- [13] *Аренс В. Ж., Кондрашенко В. М.* Нефтяные сорбенты: рекламные иллюзии и реальные перспективы // <https://pandia.ru/text/80/155/28094.php> (дата обращения: 21.09.2022).
- [14] *Караев С., Шихалиев К.* Экологические проблемы транспортировки нефти и нефтепродуктов и новые методы очистки водной поверхности от нефти и нефтепродуктов. Ганновер: ЕАЕН, 2014. 44 с.
- [15] *Патин С. А.* Нефтяные разливы и их воздействие на морскую среду и биоресурсы. М.: Изд-во ВНИРО, 2008. 508 с. URL: <http://hdl.handle.net/123456789/1264> (дата обращения: 01.03.2022).
- [16] *Воробьев Д. С.* Биологические основы очистки донных отложений водных объектов от нефти и нефтепродуктов: Автореф. докт. дис. Томск, 2013. 46 с.
- [17] *Thibodeaux L. J., Valsaraj K. T., John V. T., Papadopoulos K. D., Pratt L. R., Pesika N. S.* Marine oil fate: Knowledge gaps, basic research, and development needs; a perspective based on the Deepwater Horizon spill // *Environ. Engin. Sci.* 2011. V. 28. N 2. P. 87–93. <https://doi.org/10.1089/ees.2010.0276>

- [18] Паничева Л. П., Моисеенко Т. И., Кремлева Т. И., Волкова С. С. Биохимическая трансформация нефтяных углеводородов в водах Западной Сибири // Вестн. Тюмен. гос. ун-та. 2012. 12. С. 38–48.
- [19] Немировская И. А. Нефть в океане (загрязнение и природные потоки). М.: Науч. мир, 2013. 432 с.
- [20] Немировская И. А. Изменчивость концентраций и состава углеводородов во фронтальных зонах Карского моря // Океанология. 2015. Т. 55. № 4. С. 552–562 [Nemirovskaya I. A. Variability of concentration and composition of hydrocarbons in frontal zones of the Kara Sea // Oceanology. 2015. V. 55. N 4. P. 497–507. <https://doi.org/10.1134/S0001437015040128>].
- [21] Немировская И. А., Трубкин А. П., Травкина А. В. Углеводороды в водах и донных осадках Белого моря // Проблемы Арктики и Антарктики. 2015. № 3 (105). С. 77–89.
- [22] Немировская И. А., Реджепова З. Ю., Трубкин И. П. Трансформация углеводородов в зоне река — море в Арктике // Проблемы Арктики и Антарктики. 2016. № 2 (108). С. 64–78.
- [23] Леонов А. В., Пищальник В. М., Чичерина О. В. Биогидрохимия морской среды и особенности трансформации биогенных веществ и нефтяных углеводородов на юго-восточном шельфе Сахалина // Водные ресурсы. 2016. Т. 43. № 2. С. 164–187. <https://doi.org/10.7868/S032105961602005X> [Leonov A. V., Pishchalnik V. M., Chicherina O. V. Biohydrochemistry of marine environment and transformations of biogenic substances and oil hydrocarbons on the southeastern sakhalin shelf // Water Resources. 2016. V. 43. P. 306–327. <https://doi.org/10.1134/S0097807816020056>].
- [24] Леонов А. В., Семеняк Л. В., Чичерина О. В. Углеводороды в Белом море: их поступление и трансформация в морской среде в разных районах // Водные ресурсы. 2017. Т. 44. № 1. С. 38–62. <https://doi.org/10.7868/S0321059617010084> [Leonov A. V., Chicherina O. V., Semenyak L. V. Hydrocarbons in the white sea: Their inflow and transformation in the marine environment in different regions // Water Resources. 2017. V. 44. N 1. P. 78–100. <https://doi.org/10.7868/S0321059617010084>].
- [25] Последствия загрязнения нефтью для окружающей среды // https://www.itopf.org/fileadmin/uploads/itopf/data/Documents/TIPS_TAPS_new/TIP_13_2011_RU_FINAL.PDF (дата обращения: 15.07.2022).
- [26] Немировская И. А. Нефтяное загрязнение морей России // https://mhi-ras.ru/assets/files/lektsia_Nemirovskaya_IA_KIMR2016.pdf (дата обращения: 05.09.2022).
- [27] Beyer J., Trannum C. H., Bakker T., Hodson P. V., Collier T. K. Environmental effects of the Deepwater Horizon oil spill: A Review // Marine Pollution Bull. 2016. V. 110. N 1. P. 28–51. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.06.027>
- [28] Что несет за собой разлив нефти // ЗАО «ПОЛИИНФОРМ». <https://www.polyinform.ru/info/articles/razlivy-nefti/> (дата обращения: 05.05.2022).
- [29] Телегин Л. Г., Ким Б. И., Зоненко В. И. Охрана окружающей среды при строительстве и эксплуатации газонефтепроводов. М.: Недра, 1988. 187 с.
- [30] Loginov V., Ignatyeva M. N., Balashenko V. V. Harm to the resources of traditional nature management and its economic evaluation // Economy of Region. 2017. V. 13. N 2. P. 396–409. <https://doi.org/10.17059/2017-2-6>
- [31] Рамад Ф. Экологические последствия загрязнения природных вод // Основы прикладной экологии. Воздействие человека на биосферу. Л.: Гидрометеоиздат, 1981. С. 325–366.
- [32] Воздействие на окружающую среду разлива нефти. Deepwater Horizon https://ru.abcdef.wiki/wiki/Environmental_impact_of_the_Deepwater_Horizon_oil_spill (дата обращения: 05.07.2019).
- [34] Шлыгин И. А. Исследование процессов при сбросе отходов в море. Л.: Гидрометеоиздат, 1983. 451 с.
- [35] Кузнецов А. Е., Градова Н. Б. Научные основы экобиотехнологии. М.: Мир, 2006. 504 с.
- [36] Ликвидация разливов нефти <https://dprom.online/oilngas/likvidatsiya-razlivov-nefti/> (дата обращения: 05.06.2022).
- [37] Хаустов А. П., Редина М. М. Охрана окружающей среды при добыче нефти. М.: «Дело», 2006. 552 с.
- [38] Алекперов В. Ю. Нефть России: прошлое, настоящее и будущее. М.: Креатив. экономика, 2011. 432 с.
- [39] Боновые заграждения для нефти: какими бывают боны. <https://lessorb.ru/news/bonovye-zagrazhdeniya/> (дата обращения: 05.08.2022).
- [40] Торопов Е. Е., Шабалин А. А., Мохов О. А. Ликвидация разливов нефти подо льдом в удаленных арктических акваториях // Арктика: экология и экономика. 2018. Т. 32. № 4. С. 30–42. <https://doi.org/10.25283/2223-4594-2018-4-30-42>
- [41] Buist I., McCourt J., Potter S., Ross S., Trudel K. In situ burning // Pure Appl. Chem. 1999. V. 71. N 1. P. 43–65. <http://dx.doi.org/10.1351/pac199971010043>
- [42] Герлах С. А. Загрязнение морей. Диагноз и терапия / Пер. с англ. под ред. В. В. Голосова. Л.: Гидрометеоздат, 1985. 264 с. [Gerlach S. A. Title Pollution of the seas: Diagnosis and therapy].
- [43] Шольц Д. Ликвидация разливов нефти на арктическом шельфе (Передовой международный опыт) / Пер. с англ. 2013. American Petroleum Institute, US / Joint Industry Programme on Oil Spill Recovery in Ice (JIP) [Scholz D. Elimination of oil spills on the Arctic shelf (International best practices)]. https://russiancouncil.ru/library/library_rsmd/likvidatsiya-razlivov-nefti-na-arkticheskom-shelfe/ (дата обращения: 05.06.2022).
- [44] Potter S., Buist I., Trudel K., Dickins D., Owens E. Elimination of oil spills on the Arctic shelf / Shell

- Company. URL: <http://s03.static-shell.com/content/dam/shell-new/local/country/rus/downloads/pdf/wpc/new-oil/osr-book-rus.pdf> (дата обращения: 05.06.2022).
- [45] Промышленная и экологическая безопасность на арктическом шельфе: технологии, разработки, оборудование. <https://neftegaz.ru/science/ecology/331531-promyshlennaya-i-ekologicheskaya-bezopasnost-na-arkticheskom-shelfe-tehnologii-razrabotki-oborudova/> (дата обращения: 17.05.2017).
- [46] *Аренс В. Ж., Гридин О. М.* Эффективные сорбенты для ликвидации нефтяных разливов // *Экология и пром-сть России*. 1997. № 3. С. 32–37.
- [47] *Аренс В. Ж.* Богатство России — ее люди и недра. М.: РАЕН, 2011. С. 82–95.
- [48] *Таран В. Г., Боровская Л. В., Мазуренко Е. А.* Сорбенты для очистки от нефти и нефтепродуктов // *Науч. обозрение. Реферативный журн.* 2019. № 2. С. 20–23. URL: <https://abstract.science-review.ru/article/view?id=1921> (дата обращения: 02.09.2022).
- [49] *Немировская И. А.* Углеводороды в водах и осадках прибрежных морских районов Арктики // *Проблемы экологического мониторинга и моделирования экосистем*. 2017. Т. 28. № 1. С. 41–55. <https://doi.org/10.21513/0207-2564-2017-1-41-32> [*Nemirovskaja I. A.* Hydrocarbons in waters and sediments of coastal marine regions of arctic // *Ecological Monitoring and Ecosystem Modeling*. 2017. V. 28. N 1. P. 41–54].
- [50] *Коронелли Т. В.* Принципы и методы интенсификации биологического разрушения углеводов в окружающей среде // *Прикл. биохимия и микробиология*. 1996. Т. 32. № 6. С. 579–58.
- [51] *Ильинский В. В.* Микроорганизмы и защита морей от нефтяного загрязнения // *Мировой опыт и экономика России*. 2011. № 1. С. 39–41.
- [52] *Литвинова М. Ю., Ильинский В. В., Семенов М. Н., Перетрухина И. В.* Распространение и потенциальная активность углеводородокисляющих бактерий в воде среднего и северного колен Кольского залива // *Вестн. МГТУ (Тр. Мурманского ГТУ)*. 2012. Т. 15. № 3. С. 533–540. <https://doi.org/10.21443/1560-9278>
- [53] *Ананько Г. Г., Пугачев В. Г., Тотменина О. Д., Репин В. Е.* Устойчивость нефтеокисляющих микроорганизмов к низким температурам // *Биотехнология*. 2005. № 5. С. 63–69 [*Anan'ko G. G., Pugachev V. G., Totmenina O. D., Repin V. E.* Tolerance of oil-oxidizing microorganisms to a low temperature // *Biotechnology in Russia*. 2005. N 5. P. 63–69].
- [54] *Ярыгин Д. В., Руденко А. А., Дорожкин В. П., Гулая Ю. В., Дворницин А. А., Череватюк Г. В., Лим Л. А.* Проблема нормативного регулирования выбора методики определения нефтеемкости сорбентов // *Молодой ученый*. 2017. № 2.1 (136.1). С. 50–53. URL: <https://moluch.ru/archive/136/39073/> (дата обращения: 21.09.2022).
- [55] Marketing Research Agency: HCMG IEW® & EPA Inc. The market of sorbents and filters in Russia. Analysis of prices and characteristics as of 2010. USA, NewYork, 2010. <https://www.nanonewsnet.ru/articles/2011/rynok-sorbentov-filtrov-v-rossii-analiz-tsen-kharakteristik-po-sostoyaniyu-na-2010-god> (дата обращения: 01.09.2022).
- [56] *Каменищников Ф. А., Богомольный Е. И.* Нефтяные сорбенты. Ижевск-М.: Ин-т компьютер. исслед., 2005. 268 с.
- [57] *Архипова О. В., Ларионов С. Л., Обухова С. А.* Экологические аспекты применения сорбционных процессов с использованием природных глин // *Химия нефти и газа: материалы IV Междунар. конф. Т. 2.* Томск: Scientific & Technical Translation (STT), 2000. С. 411–413.
- [58] Пат. RU 2223920 (опубл. 2004). Способ очистки сточных вод от нефтепродуктов.
- [59] Сорбент индустриальной серии «KREMNOS». <https://kremnos.ru/products/sorbent/>
- [60] Пат. РФ 2090501 (опубл. 1997). Способ получения тонкодисперсного волластонита.
- [61] *Андреева Н. Н., Гладун В. Д., Акатьева Л. В.* Применение синтетического гидросиликата кальция в процессах очистки сточных вод от нефти и нефтепродуктов // *IV науч. конф. МГТУ «Станкин» и «УНЦ математического моделирования МГТК «Станкин» ИММ РАН» (тез. докл.)*. М.: Изд-во МГТУ «Станкин», 2001. С. 70–71.
- [62] *Гладун В. Д., Акатьева Л. В., Андреева Н. Н., Холькин А. И.* Получение и применение синтетического волластонита из природного и техногенного сырья // *Хим. технология*. 2004. № 9. С. 4–11.
- [63] *Гладун В. Д., Акатьева Л. В., Холькин А. И.* Синтетические силикаты кальция. М.: ИРИС БУК, 2011. 232 с.
- [64] *Сироткина Е. Е., Новоселова Л. Ю.* Материалы для адсорбционной очистки воды от нефти и нефтепродуктов // *Химия в интересах устойчив. развития*. 2005. № 13. С. 359–375 [*Sirotkina E. E., Novoselova L. Yu.* Materials for adsorption purification of water from petroleum and oil products // *Chem Sustainable Development*. 2005. N 3. P. 359–375].
- [65] *Ксенник Т. В., Юдаков А. А., Перфильев А. В.* Новый сорбент для очистки сточных вод от органических загрязнений // *Экология и пром-сть России*. 2009. С. 19–21.
- [66] *Мэжри Р., Перегудов Ю. С., Горбунова Е. М.* Технология получения модифицированных нефтесорбентов // *Вестн. Воронеж. гос. ун-та инженер. технологий*. 2020. Т. 82. № 4. С. 247–253. <http://doi.org/10.20914/2310-1202-2020-4-247-253>

- [Mejri R., Peregudov Yu. S., Gorbunova E. M. Technology for obtaining modified oil sorbents // Proceedings of Voronezh State University of Engineering Technologies. 2020. V. 82. N 4. P. 247–253. <http://doi.org/10.20914/2310-1202-2020-4-247-253>].
- [67] Романова О. А., Бузаева М. В., Климов Е. С. Химически модифицированный диатомит для очистки сточных вод от нефтепродуктов // Успехи совр. естествознания. 2009. № 3. С. 42–52. URL: <https://natural-sciences.ru/ru/article/view?id=13494> (дата обращения: 02.10.2022).
- [68] Лисичкин Г. В., Фадеев А. Ю., Сердан А. А., Нестеренко П. Н., Фурман Д. Б. Химия привитых поверхностных соединений. М.: Физматлит, 2003. 592 с.
- [69] А. с. СССР на изобретение № 95105985 (опубл. 1997). Способ получения сорбента для удаления нефтепродуктов с поверхности воды и способ очистки вод от нефтепродуктов.
- [70] Пат. РФ 2055637 (опубл. 1996). Способ получения гидрофобного адсорбента для извлечения нефтепродуктов из водных сред.
- [71] Пат. ВУ 16766 (опубл. 2013). Способ получения гидрофобного вспученного вермикулита.
- [72] Пат. РФ 2169612 (опубл. 2001). Сорбент для удаления вредных примесей из среды, их содержащей, предпочтительно для удаления нефти и высших углеводородов.
- [73] Пат. РФ 2534553 (опубл. 2014). Способ изготовления гидрофобной легковесной микросферы на основе перлита.
- [74] Пат. РФ 2642566 (опубл. 2018). Способ получения гидрофобного нефтесорбента.
- [75] Пат. РФ 2078098 (опубл. 1997). Способ получения пористых материалов на основе термопластичных смол.
- [76] Обуздина М. В. Процессы очистки сточных вод от нефтепродуктов с использованием модифицированных цеолитов: Автореф. канд. дис. Томск, 2011. 20 с.
- [77] Обуздина М. В. Природные и модифицированные цеолиты как адсорбенты нефтепродуктов из промышленных сточных вод // Вестн. ИрГТУ. 2010. № 4 (44). С. 104–110.
- [78] Обуздина М. В., Руш Е. А. Исследование закономерностей сорбционного извлечения органических загрязнителей из промышленных сточных вод цеолитами // Совр. технологии. Системный анализ. Моделирование. 2011. № 1 (29). С. 117–123.
- [79] Пат. РФ 2201897 (опубл. 2003). Способ очистки сточных вод от нефтепродуктов.
- [80] Вялкова Е. И., Большаков А. А. Очистка сточных вод с использованием природных материалов и отходов производства // Актуальные проблемы современного строительства: сб. науч. тр. Всерос. научно-техн. конф. Ч.1. Пенза, 2003. С. 194–198.
- [81] Юдаков А. А., Ксеник Т. В., Перфильев А. В. Новые высокоэффективные искусственно гидрофобизированные сорбенты для очистки сточных вод от нефтепродуктов // Водоочистка. 2009. № 5–6. С. 64–65.
- [82] Пат. РФ 2337751 (опубл. 2008). Способ получения углесодержащих сорбентов на основе слоистых алюмосиликатов для очистки вод от многокомпонентных загрязнений.
- [83] Юдаков А. А., Ксеник Т. Е., Перфильев А. В., Молчанов В. П. Гидрофобномодифицированные сорбенты для очистки нефтесодержащих вод // Вестн. ДВО РАН. 2009. № 2. С. 59–63.
- [84] Пат. РФ 2296008 (опубл. 2007). Способ получения адсорбента для очистки воды от нефтепродуктов.
- [85] Пат. РФ 2090258 (опубл. 1997). Способ получения сорбента для очистки воды от нефти и нефтепродуктов.
- [86] Лебедев И. А., Кондратюк Е. В., Комарова Л. Ф., Коценко Е. Г., Полетаева М. А. Очистка нефтесодержащих сточных вод фильтровально-сорбционными методами // Ползуновский вестн. 2006. № 2. С. 380–385.
- [87] Лебедев И. А., Комарова Л. Ф. Разработка технологий фильтровально-сорбционной очистки воды от нефтепродуктов, взвешенных веществ и ионов железа с применением минеральных базальтовых волокон // Экология и пром-сть России. 2008. С. 43–45.
- [88] Пат. RU 2106898 (опубл. 1998). Способ очистки сточных вод от нефтепродуктов, ПАВ и органических загрязнителей.
- [89] Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение / Пер. с нем. под ред. Т. Г. Плаченова и С. Д. Колосенцева. Л.: Химия, 1984. 216 с. [Aktivkohle und ihre industrielle Anwendung / Hartmut von Kienle, Erich Bader. Stuttgart, 1980].
- [90] Мухин В. М., Тарасов А. В., Клушин В. Н. Активные угли России. М.: Металлургия, 2000. 352 с.
- [91] Фенелонов В. Б. Пористый углерод. Новосибирск: ИК СО РАН, 1995. С. 513.
- [92] Пат. РФ 2359904 (опубл. 2009). Способ получения пористого углеродного материала из бурого угля.
- [93] Пат. РФ 2331468 (опубл. 2007). Способ получения нанопористого углеродного материала.
- [94] Пат. РФ 2747918 (опубл. 2020). Способ получения углеродного сорбента в форме сферических гранул.
- [95] Пат. РФ 2648778 (опубл. 2018). Способ использования рисовой шелухи в качестве нефтесорбента.
- [96] Пат. РФ 2259875 (опубл. 2005). Сорбент для удаления нефти и нефтепродуктов из жидких сред и способ его получения.
- [97] Пат. РФ 2259874 (опубл. 2005). Способ получения сорбента для удаления нефти и нефтепродуктов из жидких сред из шелухи гречихи.

- [98] Пат. РФ 2575654 (опубл. 2014). Способ получения активированного угля.
- [99] Пат. РФ 2459660 (опубл. 2012). Сорбент для удаления нефтехимических загрязнений из жидких сред и способ его получения.
- [100] Пат. РФ 2732274 (опубл. 2020). Способ получения сорбента для очистки воды от нефтезагрязнений.
- [101] Пат. РФ 2486955 (опубл. 2013). Способ получения сорбента.
- [102] Пат. РФ 2650978 (опубл. 2018). Способ получения сорбента из лузги подсолнечника.
- [103] Пат. РФ 2565194 (опубл. 2015). Способ получения сорбента на основе углеродного материала.
- [104] Решетько С. С., Новоторцев Р. Ю., Сулова Е. В. Изучение адсорбции п-крезола на сорбентах, полученных из отходов рисового производства // Кластер конференций 2021: «VI международная научная конференция по химии и химической технологии», 20–24 сентября 2021, г. Иваново. Иваново, 2021. С. 268.
- [105] Пат. РФ 2648778 (опубл. 2018). Способ использования рисовой шелухи в качестве нефтесорбента.
- [106] Пат. US 4082694 (опубл. 1978). Способ получения активированного угля.
- [107] Пат. РФ 2575654 (опубл. 2014). Способ получения активированного угля.
- [108] Пат. РФ 2331580 (опуб. 2006). Способ получения гранулированного активного угля.
- [109] Пат. РФ 2622660 (опубл. 2017). Способ получения активированного модифицированного угля.
- [110] *Передерий М. А.* Углеродные сорбенты из ископаемых углей: состояние проблемы и перспективы развития // ХТТ. 2005. № 1. С. 76–90.
- [111] *Щипко М. Л., Еремина А. О., Головина В. В.* Адсорбенты из углеродсодержащего сырья Красноярского края // Журн. Сиб. Федерал. ун-та. 2008. № 2. С. 166–180.
- [112] *Еремина А. О., Головина В. В., Угай М. Ю., Рудковский А. В., Степанов С. Г., Морозов А. Б.* Углеродные адсорбенты из бурого угля Канско-Ачинского бассейна // Совр. наукоемкие технологии. 2004. № 2. С. 55.
- [113] *Еремина А. О., Головина В. В., Угай М. Ю.* Буроугольные адсорбенты для очистки промышленных стоков // Фундаментал. исслед. 2008. № 6. С. 78–79. URL: <https://fundamental-research.ru/ru/article/view?id=3229> (дата обращения: 08.10.2022).
- [114] *Еремина А. О., Головина В. В., Щипко М. Л., Степанов С. Г., Морозов А. Б.* Буроугольные адсорбенты для очистки сточных вод от фенола и нефтепродуктов // Химия на рубеже тысячелетий: Сб. тр. междунар. науч. конф. и школы-семинара ЮНЕСКО. Ч. 2. Клязьма, 2000. С. 202–205.
- [115] Пат. SU 1758000 (опубл. 1992). Способ получения гранулированного активированного угля.
- [116] *Тарнопольская М. Г.* Физико-химические основы очистки воды угольным сорбентом МИУ-С // Водоснабжение и сан. техника. 2006. № 7. С. 35–39.
- [117] *Тарнопольская М. Г., Ковалева И. Б.* Универсальная загрузка фильтров очистки воды МИУ-С из специфического природного угля // Вода и экология: проблемы и решения. 2002. № 4. С. 40–44.
- [118] *Сергеев В. В., Якимова И. И., Панурин Н. М.* Применение углеродных сорбентов нового поколения для очистки питьевой и сточной воды (промышленной и ливневой) // Вода: Технологии, материалы, оборудование, экология. 2003. № 6. С. 2–4.
- [119] *Никитина Т. В.* Очистка вод от нефтепродуктов и ионов тяжелых металлов сорбентами на основе отходов волокнистых материалов и графита: Автореф. канд. дис. Иваново, 2011. 16 с.
- [120] *Bayat A., Aghamiri S. F., Moheb A.* Oil sorption by synthesized exfoliated graphite (EG) // Iranian Chem. Eng. 2008. V. 5. N 1. P. 51–64.
- [121] Пат. РФ 2117635 (опубл. 1998). Способ очистки вод от нефтепродуктов.
- [122] *Собгайда Н. А., Финаенов А. И.* Новые углеродные сорбенты для очистки воды от нефтепродуктов // Экология и пром-сть России. 2005. № 12. С. 8–11.
- [123] Пат. РФ 2652704 (опубл. 2018). Способ получения сорбента на основе термически расширенного графита и сорбент.
- [124] *Юнусов М. П., Перездриенко И. В., Умаров У. Т., Шерматов Б. Э.* Сорбционные свойства активного угля, полученного из хлопкового лигнина, и его применение для очистки воды от органических веществ // Химия и технология воды. 2001. № 6. С. 607–611 [*Yunusov M. P., Perezdrienko J. V., Umarov U. T., Shermatov B. E.* Sorption properties of activated carbon prepared from cotton lignin and its use for water purification from organic pollutants // J. Water Chem. Technol. V. 23. N 6. P. 607–611].
- [125] Пат. РФ 2223920 (опубл. 2004). Способ очистки сточных вод от нефтепродуктов.
- [126] *Богданов А. В.* Исследование сорбционно-коагуляционных свойств золы шлам-лигнина // Успехи современного естествознания. 2004. № 10. С. 22–26. URL: <https://natural-sciences.ru/ru/article/view?id=13506> (дата обращения: 09.10.2022).
- [127] Пат. РФ 2526983 (опубл. 2016). Способ рекультивации карт-шламонакопителей предприятий по производству беленой сульфатной целлюлозы.
- [128] Пат. РФ 2436625 (публ. 2011). Способ получения углеродного адсорбента.
- [129] *Брюханова Е. С., Ушаков А. Г., Ушаков Г. В.* Сорбент на основе вторичного сырья для очистки водных сред от жидких углеводородов // Материалы Всерос. конф. «Химия и химическая технология: достижения и перспективы». Кемерово: КузГТУ, 2012. С. 204–207.
- [130] *Пашаян А. А., Нестеров А. В.* Проблемы очистки загрязненных нефтью вод и пути их решения

- // Экология и пром-сть России. 2008. № 5. С. 32–35.
- [131] Рудковский А. В., Фетисова О. Ю., Чесноков Н. В. Сорбция нефтепродуктов углеродными сорбентами из коры лиственницы сибирской // Журн. Сиб. федерал. ун-та. 2016. Т. 9. № 1. С. 109–118. <http://doi.org/10.17516/1998-2836-2016-9-1-109-118>.
- [132] Еремина А. О., Рудковский А. В., Соболев А. А., Таран О. П., Чесноков Н. В. Пористые углеродные материалы из отходов лиственницы сибирской и коры пихты сибирской при сорбции органических поллютантов из водных растворов // Вестн. Том. гос. ун-та. Химия. 2019. № 14. С. 65–78. <https://doi.org/10.17223/24135542/14/5>
- [133] Пат. РФ 2152250 (опубл. 2000). Сорбент.
- [134] Пат. РФ 2061541 (опубл. 1996). Сорбент для сбора нефти и нефтепродуктов с поверхности воды.
- [135] Пат. РФ 2179953 (опубл. 2002). Способ очистки сточных вод от нефти и нефтепродуктов.
- [136] Гребенкин А. П., Аким Э. Л., Гребенкин А. А., Пекарец А. А., Демидов А. В. Волокнисто-минеральные отходы целлюлозно-бумажного производства как сорбенты для разлитых нефтепродуктов // Хим. волокна. 2021. № 2. С. 28–33. <https://doi.org/10.1007/s10692-021-10244-8>
[Greibenkin A. N., Akim E. L., Grebenkin A. A., Pekarets A. A., Demidov A. V. Use of fibrous and mineral pulp and paper wastes as sorbents for spilled oil products // Fiber Chem. 2021. V. 53. N 2. P. 82–87. <https://doi.org/10.1007/s10692-021-10244-8>].
- [137] Пат. РФ 2594451 (опубл. 2016). Способ получения углеродного нетканого материала.
- [138] Пат. РФ 2671709 (опубл. 2018). Способ получения углеродных волокнистых материалов из гидрат-целлюлозных волокон.
- [139] Калинин В. О., Дмитриева А. Д., Евдокимов А. Л., Моргунов Н. П. Применение углеродных волокнистых сорбентов для очистки водных растворов // Молодой ученый. 2017. № 2–1 (136). С. 11–14.
- [140] Новоселова Л. Ю., Сироткина Е. Е. Сорбенты на основе торфа для очистки загрязненных сред (обзор) // ХТТ. 2008. № 4. С. 64–77.
- [141] Пат. РФ 2560366 (опубл. 2015). Сорбент торфяной и способ его получения.
- [142] Пат. РФ 2124397 (опубл. 1999). Адсорбент для очистки от нефтепродуктов.
- [143] Плаксин Г. В., Левицкий В. А., Кривонос О. И., Шипицын Д. В., Носенко В. Н. Нефтяные сорбенты из сапропеля // Междунар. науч.-практ. конф. «Сапропель и продукты его переработки». Омск: ОМАГУ им. П. А. Столыпина, 2008. С. 78–79.
- [144] Пат. РФ 2264253 (опубл. 2006). Сорбент углерод-минеральный и способ его получения.
- [145] Пат. RU 2414961 (опубл. 2011). Сорбент углерод-минеральный и способ его получения.
- [146] Пат. РФ 2523476 (опубл. 2014). Способ получения углерод-минерального сорбента из сапропеля для очистки воды от многокомпонентных загрязнений.
- [147] Коваленко Г. А., Адеева Л. Н. Углерод-минеральный сорбент из сапропеля для комплексной очистки сточных вод // Химия в интересах устойчив. развития. 2010. Т. 18. № 2. С. 189–195 [Kovalenko G. A., Adeeva L. N. Carbon-mineral sapropel sorbent for comprehensive waste water purification // Chem. Sustainable Development. 2010. V. 18. N 2. P. 181–188].
- [148] Сафаров А. Х., Нурисламов Д. А., Ягафарова Г. Г., Акчурина Л. Р., Микулик Д. И. Перспективные сорбенты на основе отходов агропромышленного комплекса // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. 2022. Вып. 2 (136). С. 129–138. <https://doi.org/10.17122/ntj-oil-2022-2-129-138>
- [149] Левчук А. А. Разработка способа получения полисахаридного сорбента с улучшенными экологическими характеристиками для ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов: Автореф. канд. дис. Краснодар: КубГТУ, 2012. 24 с.
- [150] Овчинникова А. А., Александрова А. В. Исследование способов модификации свойств полисахаридных сорбентов // Политематический сетевой электрон. науч. журн. КубГАУ. 2011. № 71 (07). 18 с. Шифр Информрегистра: 04201100012Ш63. URL: <http://g.kubagrojii/2011/07/pd^51.pdf>
- [151] Овчинникова А. А., Александрова А. В., Щербаков В. Г., Алешин В. Н. Аналитические, технологические и региональные аспекты рационального оборота вторичных материальных ресурсов // Вектор науки Тольяттинского гос. ун-та. 2011. № 4 (18). С. 34–37.
- [152] Пат. РФ 2486955 (публ. 2013). Способ получения сорбента.
- [153] Пат. РФ 2222377 (опубл. 2004). Способ получения сорбента.
- [154] Пат. РФ 2259875 (опубл. 2005). Сорбент для удаления нефти и нефтепродуктов из жидких сред и способ его получения.
- [155] Пат. РФ 2259874 (опубл. 2005). Способ получения сорбента для удаления нефти и нефтепродуктов из жидких сред из шелухи гречихи.
- [156] Пат. РФ 2609802 (опубл. 2017). Способ получения активного угля из растительного сырья.
- [157] Пат. RU 2575654 (опубл. 2016). Способ получения активированного угля.
- [158] Пат. RU 2622660 (опубл. 2017). Способ получения активированного модифицированного угля.
- [159] Пат. РФ 2747918 (опубл. 2021). Способ получения углеродного сорбента в форме сферических гранул.
- [160] Семенович А. В., Лоскутов С. Р., Пермякова Г. В. Сбор проливов нефтепродуктов модифицированной корой хвойных пород // Химия раст. сырья. 2008. № 2. С. 113–117.

- [161] Лоскутов С. Р., Семенович А. В., Анискина А. А., Пермякова Г. В., Пяшечник М. А. Продукты технического назначения из коры хвойных пород. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2010. 114 с.
- [162] Семенович А. В., Шапченко О. А., Анискина А. А., Пермякова Г. В., Петрунина Е. А., Лоскутов С. Р. Утилизация коры хвойных пород с получением продуктов технического назначения // Материалы IX Междунар. конгр. «Биотехнология: состояние и перспективы развития». М., 2017. С. 497–498.
- [163] Пат. РФ 2436625 (опубл. 2011). Способ получения углеродного адсорбента.
- [164] Водянова М. А., Хабарова Е. И., Донерьян Л. Г. Анализ существующих микробиологических препаратов, используемых для биодegradации нефти в почве // Горн. информ.-аналит. бюл. 2010. № 7. С. 253–258.
- [165] Леонов К. А., Асташкина А. П., Мостовская Т. А., Ивасенко Д. А., Анциферов Д. В. Изучение процесса деструкции нефраса углеводородокисляющими микроорганизмами // Фундам. исслед. 2013. 8 (Ч. 3). С. 650–654. URL: <https://fundamental-research.ru/ru/article/view?id=31975> (дата обращения: 09.10.2022).
- [166] Брянская А. В., Уварова Ю. Е., Слынько Н. М., Демидов Е. А., Розанов А. С., Пельтек С. Е. Теоретические и практические аспекты проблемы биологического окисления углеводородов микроорганизмами // Вавиловский журн. генетики и селекции. 2014. Т. 18. № 4–2. С. 999–1012.
- [167] Карасева Э. В., Гирич И. Е., Худокормов А. А., Алешина Н. Ю., Карасёв С. Г. Биоремедиация черноземной почвы, загрязненной нефтью // Биотехнология. 2005. № 3. С. 67–72.
- [168] Логинова О. О., Данг Т. Т., Белоусова Е. В., Грабович М. Ю. Использование штаммов рода *Acinetobacter* для биоремедиации нефтезагрязненных почв на территории Воронежской области // Вестн. ВГУ. 2011. Т. 2. С. 127–133.
- [169] Brzeczak J., Kaszycki P. Aerobic bacteria degrading both n-alkanes and aromatic hydrocarbons: An Undervalued strategy for metabolic diversity and flexibility // Biodegradation. 2018. V. 29. N 4. P. 359–407. <https://doi.org/10.1007/s10532-018-9837-x>
- [170] А. с. СССР 95105985 А1 (опубл. 1997). Способ получения сорбента для удаления нефтепродуктов с поверхности воды и способ очистки вод от нефтепродуктов.
- [171] Пат. РФ 2754927 (публ. 2021). Способ иммобилизации микроорганизмов на монтмориллонитовые глины.
- [172] Пат. РФ 2560366 (публ. 2014). Сорбент торфяной и способ его получения.
- [173] Kolotova O. V., Sokolova I. V., Vladimtseva I. V., Zaikina K. E., Pavlova A. O. Development of a biosorbent based on garden waste for cleaning wastewater from oil products // PNRPU. Appl. Ecology. Urban Development. 2018. N 4. P. 58–71. <https://doi.org/10.15593/2409-5125/2018.04.05>
- [174] Артюх Е. А., Мазур А. С., Украинцева Т. В., Костюк Л. В. Перспективы применения биосорбентов для очистки водоемов при ликвидации аварийных разливов нефти // Изв. СПбГТИ (ТУ). Химия и хим. технология. 2014. № 26. С. 66–64.
- [175] Заболотских В. В., Васильев А. В., Тутукова К. В. Разработка сорбционного комплекса для очистки почв от нефтяных загрязнений // Изв. Самар. науч. центра РАН. 2017. Т. 19. № 5–2. С. 221–227.
- [176] Морозов Н. В., Хуснетдинова Л. З., Жукова О. В. Использование иммобилизованных на органическом сорбенте нефтеокисляющих микроорганизмов для очистки воды от нефти // Фундам. исслед. 2011. № 12. С. 576–579. URL: <https://fundamental-research.ru/ru/article/view?id=29205> (дата обращения: 09.10.2022).
- [177] Кащеева П. Б. Создание новых функциональных материалов для очистки водных сред от нефти и нефтепродуктов: Автореф. канд. дис. М., 2014. 207 с.
- [178] Пат. РФ 2528863 (опубл. 2014). Биоразлагаемый композиционный сорбент нефти и нефтепродуктов.
- [179] Пат. РФ 2469787 (опубл. 2012). Сорбирующий композиционный материал.
- [180] Маркин В. И., Курланова С. В., Ильичева Т. Н., Базарнова Н. Г., Колосов П. В. Биоразлагаемые сорбенты нефти // Биотехнология и общество в XXI веке: сб. статей. Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2015. С. 207–209.
- [181] Федоренко В. Н., Сережкин И. Н., Ламова Я. А., Князюк М. К., Нетрусов А. И., Шестаков А. И. Свойства естественных углеводородокисляющих микробных сообществ для утилизации нефтяных загрязнений в Северных регионах // Биотехнология. 2015. № 6. С. 72–78.
- [182] Vinogradova E. N., Abramov S. M., Sadraddinova E. R., Fedorenko V. N., Shestakov A. I. Microbial utilization of the oily wastes in the conditions of arctic temperature // SPE Arctic and Extreme Environments Conference and Exhibition. Moscow, Russia, Paper Number: 2013. P. 976–984. <https://doi.org/10.2118/166866-MS>
- [183] Гавирова Л. А., Щербакова П. А., СЕРЕЖКИН И. Н., ШЕСТАКОВА О. О., ИСАЧЕНКО А. И., ШЕСТАКОВ А. И. Углеводородокисляющая активность микроорганизмов морей Арктического региона при отрицательных температурах // VII Междунар. науч.-практ. конф. молодых ученых биофизиков, биотехнологов, молекулярных биологов и вирусологов. Новосибирск: АНО «Иннов. центр Кольцово», 2021. С. 101–101.

- [184] *Щербакова П. А., Гавирова Л. А., Шестакова О. О., Исаченко А. И., Шестаков А. И.* Распылительное высушивание и оценка выживаемости при хранении психроактивных углеводородокисляющих микроорганизмов // III Российский микробиологический конгресс (материалы конгресса). Псков: ООО «Конкорд», 2021. 286 с.
- [185] *Шестаков А. И., Федоренко В. Н., Виноградова Е. Н., Садраддинова Э. Р., Абрамов С. М., Шестакова О. О., Нетрусов А. И.* Микробный препарат для утилизации углеводородных загрязнений береговой зоны арктических морей // Нефть. Газ. Новации. 2013. Т. 177. № 10. С. 47–50.
- [186] *Сережкин И. Н., Ламова Я. А., Шестаков А. И.* Перспективы применения психрофильных микроорганизмов для утилизации морских нефтяных загрязнений в условиях низких температур // Тр. VI Междунар. науч.-практ. конф. «Морские исследования и образование: MARESEDU-2017». Тверь: ПолиПРЕСС, 2017. С. 577–580.
- [187] *Lamova I., Serezhkin I., Shestakova O., Isachenko A., Shestakov A.* Role of microbial emulsification in the utilization of oil hydrocarbons in the Arctic Seas // Brno (Czech Republic): Masaryk University in Brno, 2019. P. 36–37.
- [188] *Перминова И. В.* Гуминовые вещества — вызов химикам XXI века // Химия и жизнь. 2008. № 1. С. 50–55.
- [189] *Perminova I. V., Garcia-Mina J.-M., Knicker H., Miano T.* Humic substances and nature-like technologies // J. Soils and Sediments. 2019. V. 19. N 6. P. 2663–2664. <https://doi.org/10.1007/s11368-019-02330-6>.
- [190] *Perminova I. V.* From green chemistry and nature-like technologies towards ecoadaptive chemistry and technology // Pure Appl. Chem. 2019. V. 91. N 5. P. 851–864. <https://doi.org/10.1515/pac-2018-1110>
- [191] *Perminova I. V., Garcia-Mina J.-M., Podgorski D. C., Cervantes F. J., Efremenko E. N., Domingo J. L.* Humic substances and living systems: Impact on environmental and human health // Environmental Res. 2021. V. 194. P. 110726. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.110726>
- [192] *Байбурдов Т. А., Шмаков С. Л.* Полимерные сорбенты для сбора нефтепродуктов с поверхности водоемов: 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. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2018-18-1-36-44>
- [193] *Байбурдов Т. А., Шмаков С. Л.* Полимерные сорбенты для сбора нефтепродуктов с поверхности водоемов: 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. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2018-18-2-145-153>
- [194] *Байбурдов Т. А., Шиповская А. Б.* Полимерные сорбенты для сбора нефтепродуктов с поверхности водоемов: обзор русскоязычной литературы за 2000–2017 гг. (часть 3) // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2018. Т. 18. Вып. 3. С. 285–298. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2018-18-3-285-298>
- [195] *Ксенофонтов М. А.* Пенополиуретаны. Структура и свойства // Вестн. Брян. гос. ун-та. Сер. 1. 2011. № 3. С. 48–52.
- [196] *Кахраманлы Ю. Н.* Пенополимерные нефтяные сорбенты. Экологические проблемы и их решения. Баку: Элм, 2012. 305 с.
- [197] *Кахраманлы Ю. Н., Аджамов К. Ю.* Исследование процесса сорбции нефти и нефтепродуктов пенополимерными сорбентами при аварийных разливах на поверхности грунта // Нефть и газ Западной Сибири: материалы Междунар. науч.-техн. конф., посвящ. 55-летию Тюмен. гос. нефтегаз. ун-та. Т. 4. Тюмень: ТюмГНГУ, 2011. С. 321–324.
- [198] *Кахраманлы Ю. Н.* Особенности сорбции нефтепродуктов пенополимерными сорбентами на основе смеси полиэтилена и акрилонитрил-бутадиен-стирольного пластика // Вода: Химия и экология. 2012. № 1. С. 65–70.
- [199] *Генис А. В., Байдаков Б. В., Синдеев А. А., Андрианова Л. Н., Идиатулов Р. К.* Оценка сорбционных свойств полипропиленовых нетканых материалов, используемых для сбора нефтепродуктов // Нетканые материалы. Продукция, оборудование, технологии. 2012. № 3. С. 24–28.
- [200] *Чикина Н. С., Мухамедшин А. В., Зенитова Л. А.* Сорбент на основе пенополиуретана и шелухи гречихи для сбора нефтяных разливов // Успехи в химии и хим. технологии. 2007. Т. 21. № 5 (73). С. 38–42.
- [201] *Веприкова Е. В., Терещенко Е. А., Чесноков Н. В., Щипко М. Л., Кузнецов Б. Н.* Особенности очистки воды от нефтепродуктов с использованием нефтяных сорбентов, фильтрующих материалов и активных углей // Журн. Сиб. Федерал. ун-та. Сер. Химия. 2010. № 3. С. 285–304 [Veprikova E. V., Tereshchenko E. A., Chesnokov N. V., Shchepko M. L., Kuznetsov B. N. Peculiarity of water purifying from oil products with make use of oil sorbents, filtering materials and active coals // J. Sib. Federal Univ. Chem. 2010. N 3. P. 285–304].
- [202] *Чикина Н. С., Мухамедшин А. В., Анкудинова А. В., Зенитова Л. А., Сироткин А. С., Гарабаджису А. В.* Снижение экологической нагрузки от разливов нефти и нефтепродуктов с помощью сорбента на основе пенополиуретана и отходов зерновых культур // Вестн. Казан. технол. ун-та. 2009. № 6. С. 184–192.

- [203] Грузинова В. Л. Вторичное использование отходов химической промышленности в системах очистки нефтесодержащих сточных вод // Вестн. Полоц. гос. ун-та. Сер. Ф. Прикл. науки. Строительство. 2007. № 12. С. 151–155.
- [204] Почивалов К. В., Бурмистрова М. Ю., Владимиров А. В., Голованов Р. Ю., Юров М. Ю., Сиганов Д. Л. Получение и использование сорбентов нефти и нефтепродуктов из отходов полиолефинов // Экология и пром-сть России. 2005. № 10. С. 1–12.
- [205] Кахраманлы Ю. Н. Критерии подбора пенополимерных сорбентов в процессе локализации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов на водной поверхности // Вода: Химия и экология. 2012. № 5. С. 70–75.
- [206] Кахраманлы Ю. Н. Классификация пенополимерных нефтяных сорбентов // Вода: Химия и экология. 2012. № 7. С. 39–43.
- [207] Пат. РФ 2461421 РФ (опубл. 2012). Сорбирующий материал для сбора нефти и нефтепродуктов и способ его получения.
- [208] Пат. РФ 2420579 (опубл. 2011). Способ иммобилизации клеток микроорганизмов в сорбент, используемый для очистки нефтезагрязнений.
- [209] Омарова Е. О., Лобакова Е. С., Дольникова Г. А., Некрасова В. В., Идиатулов Р. К., Кащеева П. Б., Перевертайло Н. Г., Дедов А. Г. Иммобилизация бактерий на полимерных матрицах для деградации нефти и нефтепродуктов // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 16. Биология. 2012. № 1. С. 28–35.
- [210] Лакина Т. А. Высокоэффективный фильтрующий материал для очистки промышленных и сточных вод от нефтяных загрязнений — сорбент «МЕГАСОРБ» // Водоочистка. 2006. № 7. С. 38–44.
- [211] Лакина Т. А. Высокоэффективные энергосберегающие технологии очистки промышленных и сточных вод от нефтяных загрязнений. netpolpro.ru>doc/БИОГОРОД2019.pdf (дата обращения: 06.08.2019).
- [212] Мелкозеров В. М., Васильев С. И., Вельн А. Я., Крыльшикин Р. Н., Марьянчик Д. И. Эксплуатационные свойства полимерных сорбентов // Журн. Сиб. Федерал. ун-та. Сер. Техника и технологии. 2011. Т. 4. С. 369–379.
- [213] Красноперова С. А. Оценка эффективности сорбентов, применяемых для удаления нефти и нефтепродуктов // Управление техносферой: электрон. журн. 2021. Т. 4. Вып. 4. С. 413–423. <https://doi.org/10.34828/UdSU.2021.83.79.00> URL: <https://technosphere-ing.ru>
- [214] Буниятзаде И. А., Мамедов Г. Г., Азизов А. А., Аломанов Р. М., Магеррамов А. М. Магнитный сорбент для удаления тонких нефтяных пленок // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. № 4. С. 114–117.
- [215] Пат. РФ 2646084 (опубл. 2018). Магнитный сорбент для сбора нефти, масел и нефтепродуктов.
- [216] Пат. РФ 2710334 (опубл. 2019). Порошкообразный магнитный сорбент для сбора нефти.