

**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**  
**имени М.В. ЛОМОНОСОВА**

---

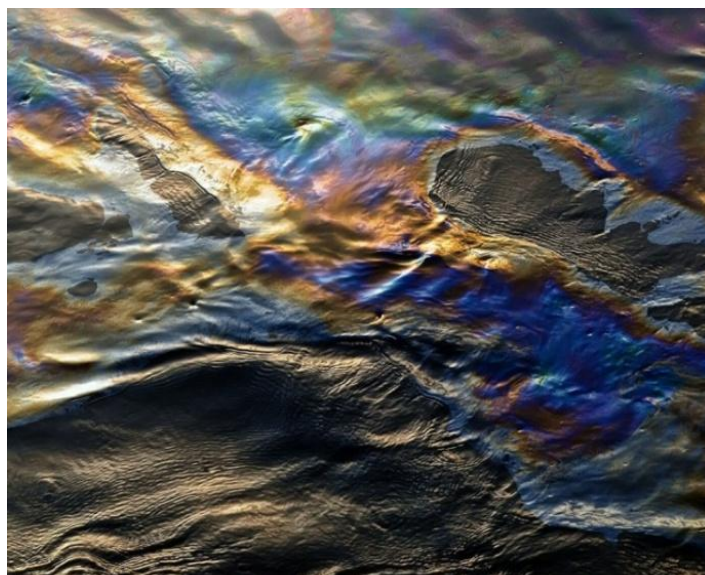
**ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ**

Кафедра химии нефти и органического катализа  
Лаборатория химии поверхности

**И.И. Кулакова, Г.В. Лисичкин**

**ЛИКВИДАЦИЯ АВАРИЙНЫХ РАЗЛИВОВ НЕФТИ.  
СОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА ПОВЕРХНОСТИ АКВАТОРИЙ  
ОТ НЕФТЯНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ**

**(Учебное пособие к спецкурсам кафедры химии нефти  
и органического катализа «Переработка нефти» и «Нефтехимия»)**



**Москва 2022**

**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**  
**имени М.В. ЛОМОНОСОВА**

---

**ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ**

Кафедра химии нефти и органического катализа  
Лаборатория химии поверхности

**Утверждено**

**методической комиссией**  
**Химического факультета**  
**МГУ имени М.В. Ломоносова**

**И.И. Кулакова, Г.В. Лисичкин**

**ЛИКВИДАЦИЯ АВАРИЙНЫХ РАЗЛИВОВ НЕФТИ.**

**СОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА ПОВЕРХНОСТИ АКВАТОРИЙ**  
**ОТ НЕФТЯНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ**

**(Учебное пособие к спецкурсам кафедры химии нефти**  
**и органического катализа «Переработка нефти» и «Нефтехимия»)**

*Рецензенты:*

**д.х.н. профессор А.В. Анисимов**

**д.х.н. профессор В.Н. Матвеев**

**Москва 2022**

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Начиная с 70-х годов XX столетия, когда нефть стала основным энергоносителем и важнейшим химическим сырьём, её добыча неуклонно увеличивалась. Сегодня мировое производство нефти превышает 4,2 млрд. тонн в год. К сожалению, вследствие износа и старения техники, 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 идёт о десятках миллионов тонн. В результате нефть и продукты её первичной переработки стали главным загрязнителем планеты.

По понятным причинам разлившаяся нефть попадает в водоёмы, даже если аварийный выброс произошёл на суше, поэтому перед научными работниками и инженерами уже более полувека назад возникла проблема ликвидации аварийных выбросов нефти (ЛАРН) на поверхности акваторий морей, рек, озёр, болот и других водоёмов. За прошедшее время разработаны многочисленные более или менее эффективные методы ЛАРН, основные из которых описаны в предлагаемом читателю учебном пособии.

В пособии последовательно рассмотрены достоинства и недостатки различных способов ликвидации аварийных разливов. Особое внимание уделено сорбционной очистке поверхности акваторий и применяемым для этой цели материалам.

Авторы пособия полагают, что выпускники Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, специализирующиеся в областях нефтехимии, физической химии и, конечно, химической экологии, должны иметь ясные представления о сути и содержании проблемы ЛАРН. Поскольку фундаментальное химическое образование, которое получают студенты нашего факультета, включает разделы, посвящённые детальному рассмотрению адсорбции, химии высокомолекулярных соединений, химии поверхности и коллоидной химии, мы сосредоточили внимание не на теории, а на практических аспектах ЛАРН.

И.И. Кулакова

Г.В. Лисичкин

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|                                   |   |  |
|-----------------------------------|---|--|
| ВВЕДЕНИЕ. АВАРИЙНЫЕ РАЗЛИВЫ НЕФТИ |   |  |
| 1                                 | Причины, источники и масштабы нефтяных загрязнений  |  |
| 2                                 | Экологические последствия нефтяных разливов   |  |
| 1                                 | Методы ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов   |  |
| 1.1                               | Механический сбор   |  |
| 1.2                               | Термический метод   |  |
| 1.3                               | Физико-химические методы  |  |
| 1.4                               | Биологический метод   |  |
| 2                                 | Требования к нефтесорбентам   |  |
| 3                                 | Основные классы нефтепоглощающих сорбентов  |  |
| 3.1                               | Минеральные порошки   |  |
| 3.2                               | Модифицированные минеральные порошки  |  |
| 3.3                               | Углеродные сорбенты   |  |
| 3.4                               | Биосорбенты   |  |
| 3.5                               | Синтетические полимерные сорбенты   |  |
| 3.6                               | Магнитные сорбенты  |  |
| 4                                 | Практические рекомендации   |  |
| Заключение                        |   |  |
| Рекомендуемая литература          |   |  |
| Приложения                        |   |  |
| 1                                 | Катастрофические разливы нефти  |  |
| 2                                 | Минералы, используемые как сорбенты   |  |
| 3                                 | Коммерческие нефтесорбенты + Российские нефтесорбенты коммерческие                                  |  |
| 4                                 | Сравнительная характеристика сорбентов российского производства для удаления нефти и нефтепродуктов |  |
| 5                                 | Коммерческие препараты–нефтедеструкторы   |  |

## ВВЕДЕНИЕ: АВАРИЙНЫЕ РАЗЛИВЫ НЕФТИ

### 1. Причины, источники и масштабы нефтяных загрязнений

В первой четверти нынешнего века нефтяные загрязнения стали ведущим фактором негативного техногенного воздействия на водные экосистемы. С увеличением объемов добычи, переработки и транспортировки нефти и нефтепродуктов неуклонно растет загрязнение 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. Так, например, по данным российского отделения Greenpeace, в 2018 г. в России было зарегистрировано 8 126 разливов нефти.

Абсолютными рекордсменами по загрязнению окружающей среды стали компании «Роснефть» (4 253 случая) и «ЛУКОЙЛ» (1 508). Согласно данным Всемирного фонда охраны дикой природы (WWF), каждый год в нашей стране в окружающую среду попадает около 4,5 млн тонн нефти, что составляет примерно 1% от ежегодной добычи. Главная причина этого – изношенные нефтепроводы: по статистике, в том же 2018 году подавляющее большинство аварий (97%) случилось именно из-за коррозии труб. Утечки нефти происходят не только из-за эксплуатации устаревшего оборудования. Потенциальным источником загрязнения может стать любой объект нефтяного комплекса – скважины, нефтехранилища, морские нефтяные платформы, приёмо-сдаточные пункты и т.п.



*Разлив нефти в Коми (р. Колва)*



*Разлив нефти на Таймыре (р. Хатанга)*



*Разлив нефти на Крайнем севере*



*Загрязнение рек в ХМАО*

Не следует думать, что Россия лидер среди нефтедобывающих стран по потерям нефти и уровню нефтяных загрязнений – список наиболее крупных разливов нефти в мире приведен в *Приложении 1*. Мировой опыт аварий, связанных с утечкой нефти, свидетельствует об обратном. В нашей стране факты утечек нефти, даже небольших, находятся на строгом контроле государственных органов. Так в действующем российском законодательстве чётко указано, что нефтяные компании обязаны принимать меры по предупреждению и ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов в водоёмы. В случае аварии предприятию грозят штрафные санкции с приостановкой деятельности<sup>1</sup>.

Беспрецедентная авария в Норильске 29 мая 2020 г. – одна из крупнейших утечек нефтепродуктов в арктической зоне в истории, создавшая угрозу для экосистемы Северного Ледовитого океана, возникла при разгерметизации резервуара на ТЭЦ-3 и привела к попаданию 21 тыс. тонн дизельного топлива за пределы промзоны. Из них по оценкам специалистов порядка 6 тыс. тонн попали в грунт, а около 15 тыс. тонн – в гидросферу. Владелец ТЭЦ-3 «Норникель» уплатил штраф в сумме 146 млрд. рублей.

---

<sup>1</sup> Постановление Правительства РФ от 31 декабря 2020



*Разлив дизельного топлива в Норильске (2020)*



*Нефтяные разливы в Коми (1994)*

Для сравнения отметим, что катастрофа подобного рода произошла в 2010 г. в Мексиканском заливе в результате взрыва нефтяной платформы. Тогда в море попало около 680 тыс. тонн нефти.

Следует иметь в виду, что разлившаяся нефть или нефтепродукты попадают в конечном счете в воду, даже если аварийный выброс произошёл на суше. Таким образом, акватории рек, озёр 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 тонн нефти и нефтепродуктов. 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. представлен в табл. 1.

**Таблица 1.** Источники загрязнения окружающей среды нефтью и нефтепродуктами.

| Источники 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 настоящее время вклад аварийных разливов, вызванных морской добычей и транспортировкой нефти, составляет примерно 10% от суммарной её эмиссии в морскую среду. Значительная часть поступления нефти имеет природное происхождение и обусловлена ее выходом из трещин и разломов земной коры. 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, и аварийные ситуации, Кроме того ~10% вызвано деятельностью на суше, связанной с потреблением, хранением и переработкой нефти, и дальнейшим переносом загрязнений по рекам.

Попавшая в воду в результате аварии нефть довольно быстро (от часов



*Нефтяные пятна на воде*

до суток) распределяется по акватории. Основная её часть растекается по поверхности воды, образуя более или менее толстую плёнку, нарушающую газо-, энерго-, тепло- и влагообмен между атмосферой и гидросферой.

Толщина плёнки зависит от объёма вылившейся нефти, от интенсивности волнения и скорости течения воды.

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

Тяжелые компоненты нефти, в частности смолоасфальтены, оседают на дно, образуя экологически опасные осадки, которые представляют собой источник вторичного загрязнения водоёма.



Сразу же после разлива под тепловым воздействием подстилающего слоя воды, с учётом влияния ветра и температуры воздуха начинается процесс испарения легких углеводородов нефтяной пленки, что приводит к её утончению. Параллельно вступают в действие микроорганизмы-деструкторы естественного происхождения, которые постепенно окисляют нефтяные углеводороды вплоть до углекислого газа и воды. Скорость этих процессов определяется количеством и составом нефти, её плотностью и вязкостью, а также временем года и погодными условиями. Если аварийный выброс невелик, происходит медленное самоочищение поверхностных вод от нефтяного загрязнения. Ведущая роль в процессе самоочищения водоемов принадлежит биологическим факторам – углеводородокисляющим 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 1990–91 гг. в результате военных действий, когда были разрушены нефтепромыслы и нефтехранилища Ирака и в залив вылилось больше 1 млн тонн 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 ещё 10 лет оставались пятна тяжелых нефтяных фракций.

Иначе обстоит дело в холодных водах северных широт, в частности в Арктике, что особенно актуально для нашей страны, разрабатывающей шельфовые месторождения нефти в морях Северного Ледовитого океана.



*Разлив нефти в Северном Ледовитом океане*

В зимнее время в условиях полярной ночи, когда температура воды близка к 0 °С, испарение легких фракций практически отсутствует, а микробиота неактивна. Да и в короткий летний период температура воды не превышает 15 °С, что недостаточно для активной деятельности углеводород-окисляющих 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 (табл.2).

**Таблица 2.** Поведение нефти в условиях открытой воды и ледяного покрова.

| Процессы                  | 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 перемешивается вместе со льдом. |
| Испарение                 | Относительно быстрое испарение легких фракций с поверхности пленок.  | Замедление процесса в местах накопления толстых слоев нефти.   |
| Эмульги-                  | Процессы усиливаются в условиях сильного волнения;   | Процессы замедляются при увеличении толщины пленок   |

|         |  |   |
|---------|--|---|
| рование | скорость образования эмульсий и их стабильность зависят от типа нефти. | нефти, образовавшихся на льду. Образование эмульсий исключается в ситуациях сплоченного ледяного покрова. |
|---------|--|---|

Существенную роль в процессе захвата нефти и последующего её перемещения играет шероховатость подводной поверхности льда. Таким образом, аварийные разливы нефти представляют собой наибольшую экологическую опасность именно в районах Крайнего севера.

## 2. Экологические последствия нефтяных разливов

Как известно, нефть представляет собой сложную смесь, состоящую из около 1000 индивидуальных веществ, большая часть которых – жидкие углеводороды различного строения (более 500 веществ или обычно 80-90% по массе) и гетероатомные органические соединения (4-5%), преимущественно сернистые (около 250 соединений), азотистые (более 30 соединений) и кислородсодержащие (около 85 соединений), а также металлокомплексные соединения ванадия и никеля. Тяжёлые компоненты нефти – смолоасфальтеновые высокомолекулярные гетероорганические соединения образуют коллоидно-дисперсную систему. Остальные компоненты – растворённые углеводородные газы C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub> (от десятых долей до 4%), вода (от следов до 10%), минеральные соли (главным образом, хлориды в концентрации 0,1–4000 мг/л и более), растворы солей органических кислот, механические примеси (частицы глины, песка, известняка). Соотношение этих компонентов сильно варьируется в нефтях различных месторождений. Углеводороды нефти относятся к классам парафинов, циклопарафинов, ароматических и нафтеноароматических. Циклопарафины составляют от 30 до 60% общего состава сырой нефти. Большинство из них являются моноциклическими. Ароматические углеводороды менее распространены в нефти и часто имеют полициклическую структуру.

Углеводороды нефти и нефтепродуктов являются основными загрязнителями водоемов. При разумном природопользовании загрязнение среды обитания 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, образует в пределе плёнку площадью 12 кв. км и толщиной 0,1 мкм. Нефтяные загрязнения воды очень заметны – это радужные пленки на воде и запах нефтепродуктов даже при их весьма незначительной концентрации. Содержание в воде нефтепродуктов выше 0,1 мг/л придает мясу рыб неустрашимый ни при каких технологических обработках привкус и специфический запах.

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.

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. Например, уменьшение массы пленки в

первые дни после ее образования происходит в основном за счет испарения: в течение первых трех дней потери достигают около 25% при температуре воды 22–27 °С и 12% – при 2–5 °С.

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

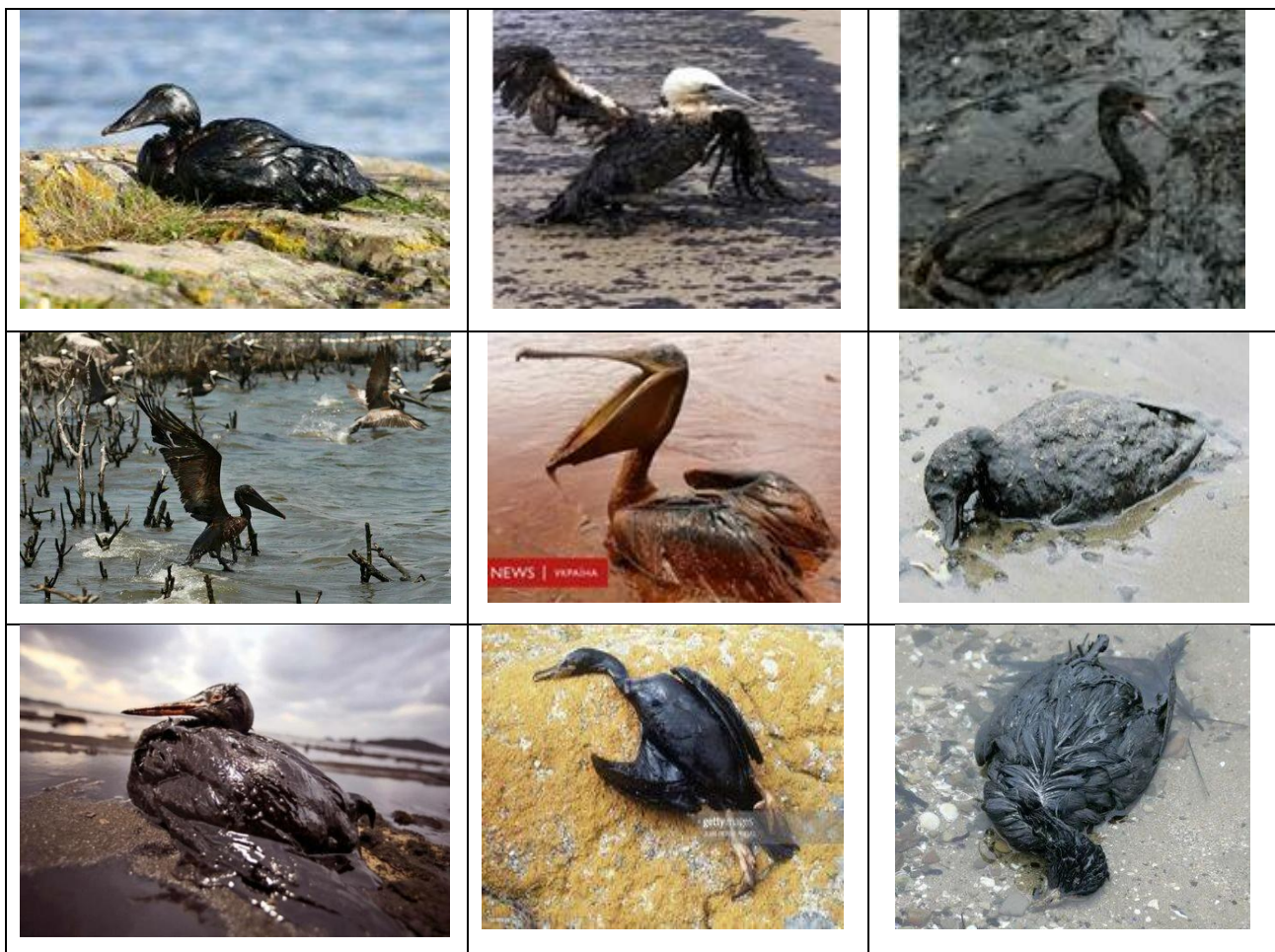
- отравление живых организмов с летальным исходом;
- нарушение физиологической активности у гидробионтов;
- обволакивание нефтепродуктами живого организма;
- возникновение болезней, вызванное попаданием в организм углеводородов.

Разлитая нефть оказывает резко отрицательное влияние практически на все виды живых организмов. 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 приведена оценка концентрации ароматических соединений, вызывающих отравления различных морских организмов.

**Таблица 3.** Концентрация ароматических соединений, вызывающая отравление морских организмов.

| 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 др.) | 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                  |

При аварийном разливе нефти его первыми жертвами становятся *морские птицы*. Разливы нефти в местах обитания оказывают как быстрое, так и длительное влияние на водоплавающих птиц. Нефть разрушает оперение, спутывает перья, вызывает раздражение глаз. Углеводороды, обволакивая перья птиц, 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 эстуарии Эльбы повлекла за собой гибель от 250 000 до 500 000 особей турпана (*Melanitta fusca*). Очень чувствительны к воздействию нефти яйца птиц.

*Морские млекопитающие*, которые в первую очередь выделяются наличием меха (морские выдры, полярные медведи, тюлени, новорожденные морские котики) наиболее часто погибают от разливов нефти.



Массовая гибель м/животных на Камчатке



Гибель рыб



Ненецкий заповедник в Печорском море





Погибшая черепаха







Эксон Вальдез, Мексиканский залив



Массовая гибель рыб при разливах 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 к плаванию. Известны случаи, когда кожа тюленей и полярных медведей впитывала нефть. 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 на теплоизоляцию меха.

Морские черепахи бессознательно проглатывают пластмассовые предметы и нефтяные сгустки, что приводит к гибели эмбрионов и личинок земноводных.

Массовая гибель *рыб* 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<sup>-1</sup> способно привести к гибели форели. Нефть уменьшает количество 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 0,1–0,01 мл/л 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. Известно, что разлив нефти в Балтийском море в 1969 г. привел к гибели многочисленных видов рыб, которые обитали в прибрежных водах. Морские рыбы, основное звено пищевой цепи в морях умеренных широт, нередко проглатывают мелкие комочки нефти. Таким образом, рыбы 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. Это зависит от вида нефти, от обстоятельств, при которых произошел разлив. Колонии беспозвоночных в больших объемах воды возвращаются к прежнему (до разлива) состоянию быстрее, чем те, которые находятся в небольших объемах воды. Это происходит из-за значительного разбавления выбросов в открытом море. 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 нефтью. 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. Имеются данные о влиянии разливов нефти на гибель мангровых деревьев,

морской травы, большинства водорослей, об уменьшении фотосинтетической активности колоний фитопланктона. 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 их рост. Нефтепродукты необратимо угнетают развитие растений, вызывают морфологические изменения, на 20–30 дней задерживают начало вегетации растений. При этом гибель растений может оказаться критичной для всей экосистемы. Так, в отстойники вблизи английского города Саутгемптона сливались отходы нефтеперегонного завода в количестве 5800 литров воды в день с очень незначительным содержанием нефтепродуктов. Систематическое загрязнение нефтью привело к гибели всей растительности на площади 36 га вокруг завода. После гибели растительности пески начали сдуваться ветрами и смываться дождями, так что эффективная глубина загрязнения почвы нефтью резко возросла. Птицы, находившие здесь прежде пропитание, вынуждены были покинуть эти места.

Обобщая, можно заключить, что нефтяные загрязнения акваторий представляют собой серьезную угрозу для всех видов биоты. Поэтому ликвидация аварийных разливов нефти – животрепещущая проблема современной науки и техники

## **1. МЕТОДЫ ЛИКВИДАЦИИ РАЗЛИВОВ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ**

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



Локализация



циклонный скиммер



Главный инструм. т ЛАРН, Это «скребок», даже не совковая лопата.





Для ликвидации разливов нефти используются основные четыре метода: механический, термический, физико-химический и биологический.

### 1.1. Механический сбор

Самый распространенный метод экстренной ликвидации аварии – это механический сбор разлитой нефти и нефтепродуктов с водной или твердой поверхности. Его суть заключается в том, что прежде всего поражённый участок водной поверхности перекрывают *боновыми ограждениями*, затем проводят либо ручной сбор, либо используя специальное оборудование – *нефтесборщики*, или *скиммеры*.



*Ручной сбор разлилоц нефти*



*Сбор нефти циклонным скиммером*

Среди наиболее часто встречаемых и востребованных видов боновых заграждений стоит выделить:

- *заградительные постоянной плавучести* – используются для оперативной локализации аварийных нефтяных разливов и представляют собой отдельные секции с поплавковыми элементами;
- *надувные* – обеспечивают предотвращение распространения нефтяного пятна по водной поверхности относительно небольших по площади акваторий;
- постоянной плавучести с сорбирующим элементом* – совмещают функции локализации и сбора нефтяного загрязнения благодаря наличию во внутреннем объёме полимерных сорбентов, а сам бон изготавливают из сетчатого материала, не препятствующего проникновению загрязнённой воды;
- *берегозащитные* – предотвращают распространение нефтяного пятна в береговой зоне.

Скиммеры бывают разных видов, их выбор зависит от того, где и в каких условиях их будут использовать: в открытом море, в защищённых от волнения водах, на реке или озере. В зависимости от типа скиммеры собирают нефть разными способами:

- *олеофильный скиммер* – такие системы укомплектованы гидрофобизированными дисками, лентами или щётками, на которые при вращении налипают углеводороды;

- *скиммер с пороговыми отверстиями*, в котором находится подобная мембране преграда, опущенная на глубину немного ниже нефтяного слоя; смесь проходит через пороговое отверстие в ёмкость агрегата, где нефть отделяется от воды;
- *скиммеры циклонного типа*, в таком оборудовании искусственно создаётся водоворот, который в центральной части сопровождается понижением уровня жидкости, где и происходит сбор загрязнений, которые затем выкачиваются;
- *скиммер, оснащённый вакуумным насосом*, с помощью которого засасывается нефтяная плёнка вместе с водой; затем водно-нефтяная смесь отстаивается в резервуаре, загрязнитель транспортируется в специальные баки, а вода направляется обратно в водоём.

Во многих случаях, например, если аварийный разлив произошел на мелководье, возможность использования механических нефтесборных устройств и других плавучих средств отсутствует и собирать нефть приходится вручную.

## **1.2 Термический метод**

Термический 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.



Его применение наиболее эффективно сразу же после попадания нефти или нефтепродукта в водоём. 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 нужно соблюдать ещё несколько правил. Так, скорость ветра во время операции не должна

превышать 35 км/ч, поскольку под воздействием воздушных масс плёночный слой постоянно перемещается, а при сильном ветре трудно контролировать процесс горения. Также при термическом способе необходимо устанавливать специальные огнеупорные боновые ограждения и применять дополнительные меры пожарной безопасности.

Одной из отрицательных сторон термического способа ликвидации загрязнения являются облака сажи и других, порой значительно более токсичных соединений (например, стойких канцерогенных веществ), приводящие 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 тяжёлых нефтепродуктов, а в ряде случаев разлив не удастся поджечь. Как правило, термический способ применяют параллельно с другими методами.

### **1.3. Физико-химические методы**

Физико-химические 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. В состав диспергентов входят ПАВ, обладающие способностью стягивать тонкие плёнки нефтепродуктов в крупные капли. Диспергенты превращают нефтяную плёнку 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 плёнку, не позволяя ей растекаться. Применение диспергентов вследствие их токсичности возможно



только в морях и океанах. Распыление проводится с судов, вертолётов и самолётов. При использовании воздушных судов поверхность нефтяного пятна можно обработать диспергентами в десятки раз быстрее, чем при использовании даже самых высокопроизводительных скиммеров.

Применение диспергентов ограничено токсичностью либо самого ПАВ, либо растворителя его товарной формы. При крупных разливах они могут лишь усугубить ситуацию, поэтому применение диспергентов возможно только с разрешения контролирующих органов.

Другой физико-химический метод очистки акваторий – *сорбция нефти и нефтепродуктов*. Это самопроизвольный процесс поглощения твердым телом веществ из окружающей среды, а сам поглотитель называют *сорбентом* или чаще, *нефтесорбентом*. Для осуществления сорбционной очистки не требуется сложного приборного оформления, поэтому методы этой группы нетрудно реализовать.

Среди процессов сорбции различают *абсорбцию*, когда происходит поглощение всем объемом сорбента (или распределение веществ между двумя несмешивающимися жидкими фазами), и *адсорбцию*, когда происходит самопроизвольное перераспределение компонентов системы между объемом смеси и поверхностным слоем сорбента, иначе *адсорбента*. Вещество, молекулы которого могут адсорбироваться, называют *адсорбтивом*, а уже адсорбированное вещество – *адсорбатом*. Процесс, обратный адсорбции, называется *десорбцией*.

Кратко напомним, что по механизмам сорбции различают *физическую* (или *ван-дер-ваальсову*) *адсорбцию*, *хемосорбцию* (или *активированную адсорбцию*) и *капиллярную конденсацию*. Физическая адсорбция обусловлена действием молекулярных сил: дисперсионных, электростатических и индукционных; она идет при низких температурах, обратима, слабо специфична, ее тепловой эффект мал. Хемосорбция – это результат химического взаимодействия адсорбированных атомов или молекул с атомами поверхностного слоя сорбента; она может быть необратимой, идет при

повышенных температурах, специфична и сопровождается большим тепловым эффектом. Капиллярная конденсация – образование жидкой фазы в порах и капиллярах твердого сорбента размером пор от 2 до 200 нм при поглощении паров вещества. При этом конденсация идет при давлениях, меньших давления насыщенного пара этого вещества над плоской поверхностью. Заполнение пор сорбента жидкой нефтью происходит по механизму капиллярного эффекта за счёт сил поверхностного натяжения ( $F = 2\sigma/R$ , где  $\sigma$  – поверхностное натяжение,  $R$  – радиус капилляра).

Вклад в извлечение сорбентом нефти вносит также *адгезия* – прилипание к поверхности тонкого слоя углеводородов. Адгезия обусловлена межмолекулярными ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями.

В чистом виде каждый из перечисленных механизмов, как правило, не реализуется, и обычно наблюдаются смешанные механизмы.

Следует отметить, что в случае нефтяных сорбентов наиболее важным процессом является капиллярное удержание, обеспечивающее от 70 до 90% емкости сорбентов. Эту часть поглощенных нефтепродуктов, в принципе, можно извлечь из сорбента механическими методами. Остальную часть прессами и центрифугами извлечь не удастся.

Нефтесорбенты после попадания на поверхность загрязненной акватории сразу же начинают связывать углеводороды. Если после насыщения нефтью плавучесть сорбента сохраняется, то следующая операция – механический сбор насыщенного нефтью материала. В мире, включая Россию, в общей сложности производится и используется для ликвидации разливов нефти около трёх сотен различных нефтесорбентов (см. *Приложение 2*). Подробнее мы рассмотрим некоторые из них ниже.

По состоянию на 2022 г производство нефтесорбентов в России налажено на 27 предприятиях (от Санкт-Петербурга до Южно-Сахалинска).

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, а использование диспергентов недопустимо из-за их токсичности.

#### **1.4. Биологический метод**

*Биологический метод* довольно действенный и, что самое главное, экологичный способ ликвидации разливов нефти – это использование нефтеокисляющих микроорганизмов. Этот метод используют в качестве дополнительного инструмента на заключительном этапе ликвидации аварии после механического сбора нефти или использования сорбентов и диспергентов. Для более полной очистки поражённой зоны в загрязнённую среду вводят суспензии с нефтеокисляющими бактериями. ФОТО Микроорганизмы способствуют деструкции углеводородной массы. Как правило, их применяют для очистки плёнок толщиной не более 1 мм. Биологический способ безвреден для окружающей среды. Этот метод успешно применили, например, во время катастрофы в Мексиканском заливе.

К сожалению, микробиологическая очистка акваторий далеко не универсальный и не слишком эффективный метод. Во-первых, процесс деструкции нефти идёт медленно: для полного уничтожения загрязнения нужны месяцы. Во-вторых, микроорганизмы активно только для южных широт и практически бесполезен в арктических морях. В-третьих, микроорганизмы охотно потребляют линейные парафиновые углеводороды, хуже разветвленные и циклопарафины, и почти совсем не эффективны по отношению к ароматике, особенно полициклической. 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 (см. Приложение 5).

На практике при чрезвычайных ситуациях мобилизуют все силы, комбинируя 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 всё равно остаётся в воде, оседает на дне морей и океанов, отравляя их десятилетиями. Учёные и инженеры продолжают придумывать новые способы борьбы с утечками.

Для ликвидации аварийных разливов нефти (ЛАРН) необходимо располагать комплексом технических средств, способных эффективно очищать акватории. Среди средств по предотвращению и ликвидации нефтяных разливов важное место занимают нефтяные сорбенты – материалы, способные впитывать в больших количествах нефть и нефтепродукты, препятствуя тем самым их миграции в окружающей среде и вредному воздействию на живые организмы.



льдинами

Локализация нефтяного пятна бонами и

## 2. ТРЕБОВАНИЯ К НЕФТЕСОРБЕНТАМ

Перед рассмотрением основных классов нефтесорбентов сформулируем требования, которые предъявляются к этим материалам.

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. Возможные варианты утилизации отработанных нефтесорбентов представлены на схеме.

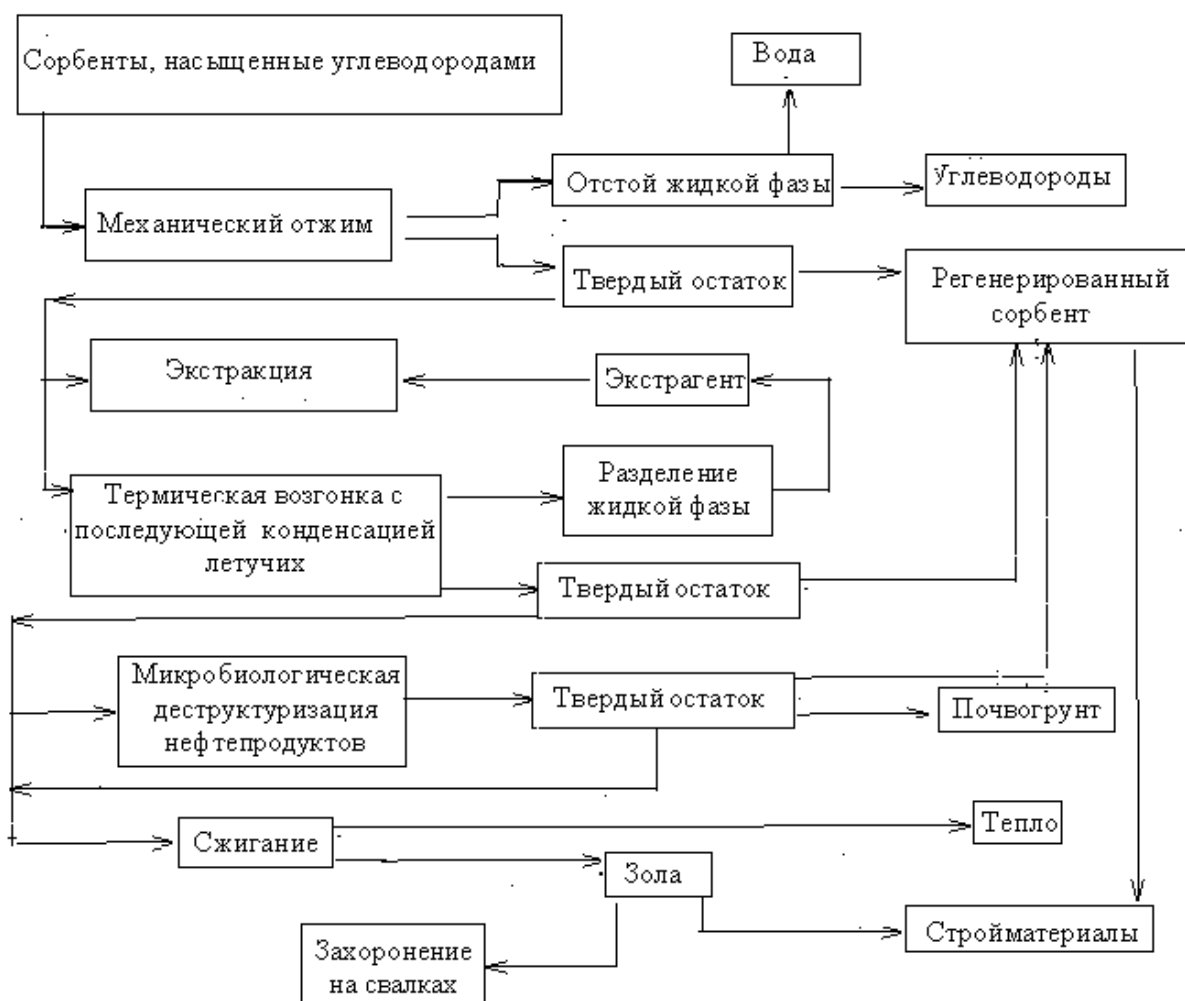


Схема возможных вариантов утилизации сорбентов после сбора нефтяных загрязнений (по В.Ж. Аренсу).

Сжигание насыщенного нефтью сорбента неприменимо к минеральным сорбентам и, 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. Вывоз отработанного сорбента на свалку возможен лишь в случае наличия лицензии на технологию захоронения такого рода отходов. Использование замазученных минеральных или синтетических сорбентов в строительстве дорог в теории допустимо, однако в реальности проблематично вследствие нерегулярности поставок и отсутствия предварительных испытаний.

Учёт необходимости утилизации и ее приемлемых вариантов приводит к существенному сокращению круга подходящих сорбентов. Предпочтительно использовать либо материалы многократного действия, способные к регенерации путём отжима, либо сорбенты из природного органического сырья (растительные отходы, торф), которые можно достаточно просто сжечь или подвергнуть ускоренной биodeградации при добавлении известных коммерческих биопрепаратов.

Итак, первые два требования к нефтесорбенту – возможность *многократной регенерации* путём отжима и относительная *лёгкость утилизации*.

Одна из важнейших характеристик нефтяных сорбентов – *ёмкость поглощения нефти*. Она выражается как отношение массы или объёма поглощенной нефти к массе или объёму сорбента. Объёмная нефтеёмкость эффективных сорбентов близка к единице, поскольку пористый материал не может вместить объем жидкости, превосходящий объем пор. С учётом набухания и адгезии нефти объёмная нефтеёмкость может немного превышать единицу. Таким образом, для удаления кубометра нефти требуется не менее кубометра сорбента. Компании-производители сорбентов, рекламируя свою продукцию, обычно выражают ёмкость через отношение масс. Тогда, чем меньше плотность сорбента, тем больше величина массовой нефтеёмкости, которая может достигать нескольких десятков. Следует учитывать, что лёгкие сорбенты при использовании уносятся ветром, а для их хранения требуются склады большой площади.

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

Расходы на ликвидацию разливов могут быть понижены за счёт многократного использования сорбента. Способные к *регенерации* полимерные сорбенты разработаны и коммерчески доступны. Однако практика показывает, что такие сорбенты высокоэффективны при сборе дизельного топлива или лёгкой нефти, тогда как в случае тяжёлой нефти после двух-трех отжимов ёмкость сорбента значительно уменьшается, так как его поры необратимо блокируются тяжёлыми фракциями.

Хороший нефтесорбент должен обладать *плавучестью*. В противном случае он затонет вместе с поглощённой нефтью, которая, во-первых, будет угнетать донную биоту, а во-вторых, за счёт десорбции часть адсорбата постепенно всплывёт и образует вторичное плёночное загрязнение. Способностью плавать обладают сорбенты, имеющие закрытые поры, наполненные воздухом, а также сорбенты на основе гидрофобизованных материалов, поверхность пор которых не смачивается водой и поэтому поры содержат воздух. В последнем случае после вытеснения воздуха из гидрофобных пор углеводородами сорбент тонет. Не терять 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 доля гидрофильных, 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 ёмкостью, 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.



### 3. ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ НЕФТЕПОГЛОЩАЮЩИХ СОРБЕНТОВ

Для ликвидации нефтяных загрязнений на поверхности акваторий предложено множество нефтепоглощающих материалов. Далее мы рассмотрим примеры основных типов таких материалов, основываясь преимущественно на патентной литературе.

#### 3.1. Минеральные порошки

Этот класс сорбентов начали использовать, когда проблема ликвидации разливов еще только возникла. Для устранения нефтяных загрязнений водоёмов применяли и применяют до настоящего времени дисперсные минеральные материалы, такие как высушенная пористая глина, различные виды молотого пористого кремнезема, диатомит, керамзит, перлит, вермикулит, опока, отходы от производства строительных материалов и т. п. (см. Приложение 2). Эффективность этих материалов невелика, поскольку они в значительной мере гидрофильны и поэтому обладают низкой нефтеёмкостью, 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.

Опыт применения минеральных порошков для очистки пресноводных водоёмов свидетельствует об их эффективности. Так с помощью *мелкодисперсных глин* месторождений Башкирии достигнуто снижение нефтепродуктов в сточных водах в 5,4–7,3 раза.

Для очистки сточных вод от нефтепродуктов предложен сорбент на основе *силикагеля*. Процесс ведут при температуре сточных вод 5–95 °С, скорость фильтрации составляет 23–29 м/с. Способ обеспечивает высокую степень очистки сточных вод и дает возможность его использования при повышенных температурах и высокой скорости фильтрации.

Разработана технология синтеза тонкодисперсного *гидросиликата кальция*, имеющего высокоразвитую поверхность, что даёт возможность

адсорбировать на 1 г поглотителя до 0,4 г нефти и нефтепродуктов. Регенерация гидросиликатного поглотителя с сорбированной нефтью осуществляется путем прокаливания. Степень очистки составляет 99,0–99,5% при высоком качестве очищенных вод.

*Керамзит* может быть использован в качестве сорбента, как в чистом, так и модифицированном виде. Сорбционная способность модифицированного железом керамзита составляет 0,45 кг нефти на 1 кг сорбента.

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%.

В качестве сорбентов для очистки сточных вод от нефтяных загрязнений предложены *перлиты*. Степень очистки может быть доведена до 100% без применения дополнительных реагентов. По данным экспериментальных исследований, отработанный сорбент можно применять в автодорожном строительстве.

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%.

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.

### 3.2. Модифицированные минеральные порошки

*Физическое модифицирование* – прогрев при повышенной температуре и пониженном давлении, обеспечивающий 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.

Качественный скачок в улучшении сорбционных свойств произошел в результате использования приема *химического модифицирования* пористых минеральных порошков кремнийорганическими соединениями, а также другими гидрофобными веществами, включая легко полимеризующиеся мономеры. Этот прием позволил получить олеофильные материалы с относительно высокой нефтепоглощающей способностью. 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.

Приведём несколько примеров модифицированных минеральных сорбентов. Для очистки воды от нефтепродуктов предложен пористый сорбционный материал на основе *природных минералов* (шунгита, перлита, трепела, диатомита, опоки) и термопластичных гидрофобных полимеров. 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 99,6–99,8%.

*Керамзит* может быть использован в качестве сорбента, как в чистом, так и модифицированном виде. Сорбционная способность модифицированного железом керамзита достигает 0,45 кг нефти на кг сорбента.

Установлено, что высокой адсорбционной способностью обладают термически модифицированные цеолиты. Цеолитсодержащие туфы использованы для глубокой очистки сточных вод от нефтепродуктов. Их предварительно обжигают при 250–500 °С. Применение сорбента приводит к снижению содержания нефтепродуктов с 64 до 0,51 мг/дм<sup>3</sup>. Регенерацию цеолитсодержащих туфов осуществляли промывкой горячей водой с последующим их обжигом, после которого туфы полностью восстанавливают сорбционные свойства.

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 °С. Фильтрацию ведут при температуре сточных вод 5–40 °С, при скорости фильтрации 9–12 м/ч. Способ обеспечивает высокую степень очистки от нефтепродуктов – 99%.

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 способ позволяет извлекать из сточных вод нефтепродукты на стадии доочистки за счет хороших сорбционных свойств, механической прочности и удовлетворительной фильтрующей способности.

Описан эффективный сорбент на основе природного слоистого алюмосиликата, полученный путём обжига и последующей обработки углеводородами нефтяного происхождения при 500–700 °С с целью образования гидрофобного нанослоя.

Сырьем для получения гидрофобных сорбентов могут служить дешевые *алюмосиликатные материалы* (керамзит, перлит, вермикулит, минеральная вата и пр.). Гидрофобизацию проводят нанесением на минеральную основу органической пленки, в результате чего сорбент приобретает олеофильность, гидрофобность, устойчивость к воздействию кислот и щелочей.

Предложен сорбент, получаемый из алюмосиликатных материалов типа керамзитового гравия, кирпичной крошки, перлита путем термической гидрофобизации их углеводородами. Степень очистки сточных вод от нефти и нефтепродуктов составляет 94% при достаточно высокой температуре сточных вод 72 °С.

В качестве модификатора поверхности алюмосиликатных носителей (вермикулит и перлит) предложено использовать раствор лигносульфоната с добавкой силиката калия или натрия. Этим составом пропитывают носитель, затем подвергают его термической обработке. Технический результат изобретения заключается в повышении (до 2,5 раз) сорбционной емкости получаемого сорбента по отношению к эмульгированным и растворенным нефтепродуктам.

Адсорбционная способность материала, полученного смешением алюмосиликатных полых микросфер (зола уноса угольных электростанций) с сырой нефтью и последующим ее выжиганием составляет 800 мг/г (470 мг/см<sup>3</sup>). Степень объемной очистки воды от водно-эмульсионных и растворенных нефти и нефтепродуктов не менее 98%. В качестве фильтровального материала предложено использовать промасленные базальтовые волокна. Эффективность очистки воды от нефтепродуктов составила 90–99,2%. 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  $0,5 \text{ мг/дм}^3$  (исходная концентрация нефтепродуктов  $50 \text{ мг/дм}^3$ ).

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 плёнок. При этом нефтеёмкость таких фильтров невелика, она редко достигает  $0,5 \text{ кг/кг}$ , что, конечно, недостаточно для крупных разливов. Для утилизации отработанных минеральных сорбентов, авторы чаще всего предлагают использовать их в дорожном строительстве, что в реальных условиях, как сказано выше, 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.

### ***3.3 Углеродные сорбенты***

Как известно, углеродные материалы, в частности активированный уголь, давно и широко применяются для сорбционной очистки самых разнообразных жидкостей и газов. Было бы странно, если бы их не пытались использовать для ликвидации нефтяных загрязнений водоёмов.

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 достаточной 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 разных типов исходных углеродсодержащих материалов. ПУМ, в отличие от каменного угля или графита, обладает свободным поровым пространством, что позволяет существенно увеличить сорбционную ёмкость.

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, 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 др. органических отходов (хлопка, камыша, сахарного тростника).

**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 кокосовых орехов, вишнёвых и абрикосовых косточек и др. Они содержат огромное количество пор и поэтому имеет сильно развитую

поверхность, вследствие чего обладают высокой адсорбционной способностью. В зависимости от технологии изготовления удельная площадь поверхности углей составляет обычно 400–900 м<sup>2</sup>/г и может достигать 2000 м<sup>2</sup>/г. Степень пористости характеризуется насыпной плотностью и суммарным объемом пор. Насыпная плотность промышленных АУ изменяется в пределах от 260 до 600 г/дм<sup>3</sup>. Промышленные АУ, как правило, являются микропористыми адсорбентами с объемом микропор до 0,5 см<sup>3</sup>/г, 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 сырьё 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.

Бурые угли Канско-Ачинского бассейна, добываемые открытым способом, отличаются невысокой стоимостью, имеют умеренную зольность (2–10%) и низкое содержание серы (0,2–1,2%). Нефтеёмкость полученных из них сорбентов составила 130–270 мг/г при очистке нефтесодержащих вод с



содержанием нефтепродуктов 100–1000 мг/дм<sup>3</sup>. Отработанные сорбенты можно утилизировать путем сжигания в энергетических установках в качестве обогороженного топлива без риска нанесения дополнительного экологического ущерба.

Описан способ получения гранулированного активированного угля для очистки воды от нефтепродуктов, заключающийся в том, что древесный уголь и технический углерод (с удельной поверхностью 30–15 м<sup>2</sup>/г, 30–50% об.) смешивают с фенолформальдегидной смолой, затем смесь гранулируют, сушат и активируют водяным паром при 850 °С.

Сырьем для производства угольного сорбента МИУ-С послужил каменный уголь марки Д. 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 350–500 мг/г, остаточное содержание нефтепродуктов в воде 0,05 мг/дм<sup>3</sup>. 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.).

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

Изучена возможность применения терморасширенного графита в качестве сорбента нефтепродуктов. Этот материал представляет собой пеноструктуры, получаемые при быстром нагреве соединений внедрения графита. Эффективность очистки загрязнённой воды 97,56%: при исходной концентрации нефтепродукта 86 г/дм<sup>3</sup>. Отработанный сорбент можно использовать в качестве добавки к топливу.

Заметим, что использование для целей ЛАРН интеркалированного и терморасширенного графита экономически неоправданно.

### ***3.4 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.

Так, исследованы сорбционные свойства активных углей, полученных на основе *хлопкового лигнина*, в процесс очистки воды от нефтепродуктов в динамических условиях с использованием модельного раствора, содержащего 10 мг/дм<sup>3</sup> керосина или бензина. Полная отработка слоя сорбента зафиксирована через 275 ч, динамическая сорбционная емкость составила 27,5 мг/г; после очистки воды содержание в ней нефтепродуктов ниже ПДК

Изучены гидрофобизованные сорбенты, полученные *из гидролизных лигнинов* различного происхождения. 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 илам-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 от нефтепродуктов. Адсорбенты, насыщенные нефтепродуктами рекомендовано утилизировать в виде топливных брикетов.

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. Нефтеёмкость 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 г/г. Отработанный сорбент можно использовать в качестве топлива.

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

Для очистки сточных вод от нефти и нефтепродуктов предложен сорбент, 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 волокнистые нетканые материалы органической и/или неорганической природы, например

*отходы текстильного производства, хлопковую целлюлозу, торф*, а также полимерные волокна и базальтовое волокно.

В качестве активного вещества для модифицирования поверхности природных целлюлозных волокнистых материалов (*отходов текстильного производства, технические остатки производства ваты, низкосортная техническая вата, торф и другие целлюлозосодержащие продукты*) предложено использовать окисленный атактический полипропилен, который наносится на поверхность волокон путем его сорбции из раствора алифатических углеводородов C5–C7. 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 ёмкость адсорбента по нефти и нефтепродуктам и обеспечить возможность его многократного использования. После отжима адсорбент может быть повторно использован.

Для очистки от нефти и нефтепродуктов воду пропускали через слой *горелой породы*, затем очищали на слое *сорбента из хлопкосодержащих отходов прядильного производства* с толщиной слоя 100 мм. Это позволило достичь ПДК для нефти и нефтепродуктов в воде. Способ позволяет не только обеспечить высокую степень очистки, но и удешевить процесс.

В настоящее время отечественной промышленностью выпускаются углеродные волокнистые сорбенты, производство которых основано на спекании и активации *целлюлозного химического волокна*. 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 водоёмы рыбохозяйственного назначения.

Одно из направлений в практике создания и использования сорбентов являются поглотители нефти, полученные на основе торфа. 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 создаёт возможность использования его для очистки сточных вод нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств.

Помимо торфа одним из привлекательных природных биогенных образований озерно-болотного генезиса является *сапрпель*. Достоинством сапрпелевых сорбентов являются экологическая чистота, обусловленная использованием природного органического сырья, высокая гидрофобность, простота утилизации отработанного сорбента путём сжигания.

Описан способ получения сорбента, предназначенного для поглощения нефтепродуктов, который предусматривает использование *модифицированной смеси торфа с сапрпелем*. По этому способу предлагается смесь торфа и сапрпеля модифицировать гелеобразной солью гуминовой кислоты с двухвалентным металлом. Сорбционная способность адсорбента по отношению к нефтепродуктам составляет от 0,3 до 1,25 кг/кг. Таким образом, сапрпели могут быть использованы для получения углеродных сорбентов 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 и гречишная шелуха, лузга проса и подсолнечника, стержни кукурузных початков. 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 нефтеёмкость, невозможность использования в ветреную погоду, трудность сбора с поверхности водоёма. Тем не менее необходимо 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 Кубанского государственного аграрного университета использованы различные 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-П30), раствором пероксида водорода в щелочной среде (СКП-ПЗ) при температуре кипения растворителей. Также проведено исследование влияния обработки СКП сжиженной двуокисью углерода (СКП-СО<sub>2</sub>). 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 и составляет 5,0–5,6 г/г. Нефтеёмкость по нефти для исследуемых образцов снижается в следующей последовательности:

СКП-СО<sub>2</sub> > СКП-ПЗ > СКП-П30 > СКП-ОА > СКП-ФК > СКП-Щ > СКП.

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

Предложено множество способов повышения сорбционной ёмкости растительных отходов. Например, лузгу гречихи подвергают нагреву в бескислородной среде в присутствии серы и/или йода. Продукт термообработки измельчают, гранулируют со связующим и увлажняющим агентом и активируют.

Сечку сахарной свеклы промывают, сушат и измельчают до частиц заданного размера. Высушенное и измельченное сырьё обрабатывают ацетатным буферным раствором при комнатной температуре и атмосферном давлении в течение 12 ч, твердый остаток отфильтровывают на пористом

фильтре и высушивают при 100 °С. Нефтеёмкость полученного сорбента в 6 раз выше, чем нефтесорбента 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 высокодисперсную композицию сажи и кремнезема, который в нанодисперсном состоянии содержится в растениях риса и гречихи.

В соответствии с патентом карбонизацию рисовой шелухи проводят без подачи инертного газа путём нагревания до 500–750 °С с выдержкой при конечной температуре 100–120 мин. Активацию осуществляют при 780–800 °С 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 странах – производителях кофе предложен способ получения активированного угля из 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 предлагается предварительно высушенное исходное сырье при температуре 200–250 °С пропитывать насыщенным раствором мочевины или тиомочевины в количестве 5–10% мас. по отношению к исходному сырью и подвергать карбонизации в интервале 600–750 °С.

В качестве исходного материала в способе используют плоды и косточки фруктов из сельскохозяйственных отходов, которые подвергают активации карбонатами натрия или калия путем перемешивания в течение 24 ч при температуре от 20 до 50 °С. Пропитанное активатором сырье сушат, а затем подвергают карбонизации, нагревая со скоростью 5–10 град/мин до 600 °С. Применение этого способа позволяет получать пористые

углеродные сорбенты в форме сферических гранул, обладающие высокой сорбционной способностью по отношению к нефтепродуктам.

Для сбора нефтепродуктов предложен сорбент на основе *коры сосны, лиственницы и пихты, гидрофобизованной полиметилсилоксановой жидкостью*. 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 из древесины березы. Способ включает карбонизацию в инертной среде измельченного сырья (фракция 2–3 мм) в интервале 300–800 °С со скоростью нагрева 20 град/мин, выдержку при конечной температуре в течение 30 мин, последующую активацию в атмосфере аргона в присутствии твердого гидроксида калия и дальнейшего нагрева до 800 °С со скоростью 10 град/мин, выдержку при ней в течение 60 мин. Отмывку продукта до нейтральной среды проводили раствором кислоты, водой при 50 °С. Эта технология позволяет получать сорбент высокого качества.

Показана перспективность использования полимолекулярных комплексов *хитозана с синтетическими (поливиниловым спиртом) и биополимерами (метилцеллюлозой, белками молочной сыворотки, желатином)* в качестве сорбционных материалов для очистки воды от нефтепродуктов.

Итак, использование необработанного дешёвого растительного сырья как нефтесорбентов ограничивается его невысокой ёмкостью по нефтепродуктам, а учитывая его низкую плотность, следует принимать во внимание необходимость запасания, хранения и/или транспортировки больших объёмов сорбента. Модифицированное



растительное сырьё обладает более высокой нефтеёмкостью, но такое сырьё существенно дороже. При выборе сорбента следует руководствоваться критерием «цена/нефтеёмкость». Утилизация насыщенных углеводородами сорбентов этого класса не составляет больших трудностей – их можно использовать как добавка к топливу.

### **3.4 Биосорбенты**

Биосорбенты представляют собой класс наукоёмких широкопористых материалов, способных не только поглощать жидкие углеводороды, но и разлагать их благодаря наличию в их составе микроорганизмов-деструкторов. Прежде чем рассматривать методы получения и свойства биосорбентов, имеет смысл обсудить 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. Это может быть биостимуляция аборигенной (присущей данной местности) микрофлоры путем внесения питательных веществ (соединений азота и фосфора) непосредственно в загрязненную зону или внесение в неё специально выращенных микроорганизмов. Согласно современным данным, микроорганизмы-нефтедеструкторы, 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-нефтедеструкторов в естественных биоценозах зависит от климатических условий, типа почв, глубины залегания грунтовых вод.

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  $\text{CO}_2$ . 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 смешанные популяции нефтеокисляющих микроорганизмов, так называемый *консорциум*. Разработка состава таких консорциумов представляет собой актуальную задачу прикладной биотехнологии. Утвердилось мнение, что создание универсального биопрепарата, спроектированного специально для задач ЛАРН, невозможно. Причина этого в том, что нефти разных месторождений отличаются друг от друга по химическому и фракционному составу.

В результате обработки нефтяного загрязнения биопрепаратами 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 микробиологических препаратов 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  $0-5\text{ }^\circ\text{C}$  и очень низкая активность в интервале  $5-15\text{ }^\circ\text{C}$ ; сравнительная устойчивость ароматических углеводородов к микробиологическому окислению.

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

иммобилизованы микроорганизмы-деструкторы. В качестве таких подложек используют минеральные порошки (обычно гидрофобизованные), торф и растительные остатки, синтетические полимерные материалы. Для повышения активности микробов в композицию дополнительно вводят питательные элементы – простые соединения азота и фосфора. Приведём несколько примеров.

Деструкция компонентов нефти изучена 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», причем эксперименты проведены в двух вариантах: с консорциумами из 3 и 10 видов микроорганизмов. Показано, что развитие углеводородокисляющих бактерий в присутствии *гранул сорбента из гречишной шелухи* происходит значительно быстрее, чем в опытах с *гранулами ячменной шелухи*. Деструкция нефти консорциумом из трёх культур, иммобилизованных на сорбенте из гречишной шелухи, составила 66%, а консорциумом из 10 культур, иммобилизованных на том же сорбенте, – 85%.

Описаны лабораторные исследования нефтесорбционных свойств биогибридных нетканых материалов из полипропилена, сополимера акрилонитрила с метилакрилатом и полиэфира с инкорпорированными биогенными элементами и иммобилизованными углеводородокисляющими бактериями *Rhodococcus qingshengii* и *Leucobacter aridicollis*. Сорбционная емкость материала по мазуту достигает 70 г/г при 20 °С, степень биodeградации нефти – 98% за 25 суток. В присутствии биогибридного материала происходит деградация не только алканов, но и трудно биоразлагаемых ароматических углеводов до экологически безопасных соединений.

Изучена возможность использования карбоксиметилированной древесины сосны, полученной суспензионным способом, в качестве сорбента нефтепродуктов и бактерий нефтеструкторов *Rhodococcus equi, Micrococcus*

*flavus*. Показано, что карбоксиметилированные производные из древесины сосны с содержанием карбоксиметильных групп 10,2–12,5% обладают нефтеемкостью 6,1–6,5 г/г, что превышает нефтеемкость исходной древесины сосны почти в 1,5 раза.

Понятно, что получаемые композиции обладают как достоинствами, так и недостатками составляющих их компонентов. Использование в качестве носителей минеральных сорбентов приводит к невозможности утилизации путём 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 нефтеокисляющих микроорганизмов, способных работать при температуре воды 5–10 °С. Поэтому не вызывает удивления, что целые коллективы микробиологов целенаправленно занимаются изысканием таких микроорганизмов.

Исследователями группы микробных биотехнологий биофака МГУ им. М.В. Ломоносова 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. 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.

Создана оригинальная технология, заключающаяся в том, что:

- микробов 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 практически естественный процесс: микробы выходят на свободу, начинают поедать углеводороды, размножаются и сами становятся пищей для зоопланктона, который, в свою очередь, поедает рыбы. Таким образом, загрязнение ликвидируется, хотя и долго, но зато безопасно для окружающей среды.

В начале XXI в. возродился интерес к гуминовым веществам, представляющим собой сложную смесь природных соединений, которой нет в живых организмах. 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 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-бентонитовую суспензию с добавками пищевых ПАВ, доказана в лабораторных и натурных 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. Бентонитовый 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 плёнку или растворенное в воде. Предложенные технические решения могут быть использованы для разрушения нефтяных плёнок как на поверхности грунтов, так и на поверхности воды.

На отечественном рынке в последнее время появилось большое количество 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 «Путидойл», «Деворойл», «Ленойл», «Белвитамил», «Нафтокс», «Биоприн» (см. Приложение 5). Эти препараты разрешены к применению Государственным Комитетом санитарно-эпидемиологического надзора при Президенте РФ и экспертной комиссией главного управления государственной экологической экспертизы Минприроды России.

### ***3.5 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. Это прежде всего пенополимерные сорбенты.

Типичные представители таких сорбентов – поролон, карбамидные пенопласты, материалы на основе полиуретановой пены и др. Они изготавливаются на основе пенополиолефинов, пенополивинилхлорида, пенополистирола, ударопрочного полистирола, пенополиамида, пенополиуретана, смесей полиамида с полимерами стирола, смесей полиэтилена, полистирола и ударопрочного полистирола, смесей полиэтилена и акрилонитрил-бутадиен-стирольных (АБС) пластиков. Они обладают весьма высокой нефтеёмкостью – порядка 50 г нефти на 1 г сорбента, характеризуются быстротой сорбции, плавучестью после сбора нефти. Недостаток пенополимерных сорбентов – низкая насыпная плотность, что делает невозможным их использование в ветреную погоду.

Отличительная особенность пеносорбентов – возможность регулирования ячеистой структуры в широком диапазоне в процессе получения. Пенополимерные сорбенты, полученные на основе вторичного полипропилена, представляют собой газонаполненные сшитые гидрофобные материалы с закрытой ячеистой макроструктурой с объемной массой от 30 до 510 кг/м<sup>3</sup>. Наибольшая сорбционная емкость зафиксирована для сорбентов с

объемной массой  $25 \text{ кг/м}^3$  и средним диаметром ячейки  $0,9\text{--}1,0 \text{ мм}$ , т.е. с увеличением объемной массы сорбента ( $30\text{--}510 \text{ кг/м}^3$ ) сорбционная емкость понижается.

Разработаны рецептуры композиций, содержащих пеноматериал и растительный компонент. Получен нефтесорбент на основе *пенополиуретана и шелухи гречихи без предварительной обработки последней*. Выявлено, что он сорбирует  $5\text{--}8 \text{ г/г}$  нефти из тонкой пленки. Материал может быть изготовлен в виде матов или бонов, а также в виде крошки.

Разработан *древесно-полистирольный волокнистый материал* для сбора нефти и нефтепродуктов, содержащий в качестве *наполнителя окорку осины* ( $10\text{--}60\%$  мас. фракции  $0,5\text{--}1,0 \text{ мм}$ ). В качестве полимерного компонента для приготовления сорбента использовали гранулы (диаметр  $\sim 1 \text{ мм}$ ) *вспененного полистирола и крошку* ( $\sim 3\text{--}5 \text{ мм}$ ) *бытовых отходов полистирольного пенопласта*. Формирование волокнистых композитов проводили взрывным автогидролизом смеси при достаточно мягких условиях ( $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $60 \text{ с}$ ,  $3 \text{ МПа}$ ) без применения связующих. По количеству собранной нефти ( $8,5\text{--}9,5 \text{ г/г}$ ) 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. Его нефтеёмкость  $\sim 16 \text{ г/г}$ , объём зерна крошки  $\sim 0,125 \text{ см}^3$ . Полужесткая структура обуславливает многократность (до 10 циклов) использования сорбента с регенерацией до  $70\text{--}80\%$  мас. поглощенного продукта путем его отжатия.

Для удешевления производства полимерных нефтесорбентов предложено использовать вторичное сырьё. Так, рассмотрены новые типы пенополимерных сорбентов, полученных механохимическим синтезом при температуре  $140\text{--}210 \text{ }^\circ\text{C}$  из смеси вторичного полиэтилена с АБС-сополимером. Установлено, что сорбенты эффективно собирают нефть и нефтепродукты с



водной поверхности. Максимальное значение сорбционной емкости: 30,6 г/г (нефть). Сорбенты предназначены для многократного использования и по своей эффективности превосходят сорбенты на основе исходных полимерных компонентов смеси.

Изучены сорбционные особенности пенополимерных сорбентов на основе отходов волокнистого полипропилена и 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.

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

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<sup>3</sup> и толщиной 0,5–5,0 см. Сорбирующий материал обладает высокой нефтеёмкостью в широком диапазоне температур при многократном его использовании. Максимальная нефтеёмкость материала составляет 53,2 г/г.

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.* Оценена

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.

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 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. Максимальная сорбция по нефти для промышленных полимерных сорбентов достигает: «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 г/г, 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 (пенополимерные сорбенты из смеси вторичного полиэтилена с акрилонитрил-бутадиен-стирольным сополимером).

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 путём 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.

### **3.6 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 необходимо ввести ферромагнитный компонент. Наиболее доступный и дешёвый ферромагнетик – частицы магнетита  $Fe_3O_4$ . Такие сорбенты после насыщения их нефтью извлекаются с поверхности водоёма с помощью магнитных ловушек. В принципе, любой из описанных выше нефтесорбентов можно сделать магнитным, модифицировав его дисперсией  $Fe_3O_4$ . Так, упомянутый выше *керамзит* может быть использован в качестве сорбента, как в чистом, так и в модифицированном виде.

Описаны результаты исследований магнитных сорбентов, полученных на основе *модифицированных и немодифицированных древесных опилок*, обладающих способностью к удалению тонких нефтяных пленок с поверхности воды. Модифицирование древесных опилок осуществляли окислительным хлорфосфорилированием с последующим гидролизом. Магнитные свойства задавали иммобилизацией наночастиц  $Fe_3O_4$  в полимерной матрице. Поглощающая емкость магнитных сорбентов

составляет 2 г/г. Сорбенты обладают способностью длительно удерживать поглощенную нефть и легко извлекаются из воды магнитными ловушками.

Сорбент на основе низинного торфа (75-80%), гидрофобизированного атактическим полипропиленом (8-17%), с содержанием порошка  $Fe_3O_4$  (8-12%) выполнен в виде гранул размером 5-10 мкм. Он обладает магнитными свойствами, высокой поглощающей способностью и плавучестью. Также описан способ получения сорбента на основе кокосового активированного угля, содержащий оксид железа  $Fe_3O_4$ . Сорбент имеет высокую сорбционную ёмкость.

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

#### **4. Практические рекомендации**

В этом разделе мы перечислим последовательность действий, которые надо предпринять химик, привлечённому частной или государственной компанией, занимающейся ликвидацией аварийного разлива нефти. Рассмотрим два варианта: подготовка материалов и оборудования для борьбы с потенциально возможным разливом и комплекс мер, необходимых для ликвидации только что произошедшей аварии.

В первом случае имеется резерв времени, необходимый для всесторонней основательной подготовки материалов и средств для ликвидации возможного аварийного разлива. Обычно база для складирования материалов сооружается на территории морского или речного порта. При проектировании базы надо предусмотреть площади для хранения сорбентов. Принимая во внимание, что 1 м<sup>3</sup> сорбента свяжет примерно такой же объём нефти, площадь для хранения сорбционных материалов должна быть

достаточно внушительной. Должна быть обеспечена низкая влажность воздуха и обогрев помещения, что особенно важно в случае хранения биосорбентов, содержащих микроорганизмы.

Выбор нефтесорбента зависит от финансовых возможностей компании, но предпочтительно использовать регенерируемые многоразовые тканые или нетканые полимерные сорбенты, имеющие высокие значения нефтеёмкости по массе (порядка 20-30) и оптимальное соотношение цена/нефтеёмкость.

На складе должны быть предусмотрены помещения для хранения бонов (порядка сотни метров), скиммерной аппаратуры, приспособлений для отжима нефти из насыщенного ею сорбента, защитной спецодежды для персонала.

Необходимо заранее позаботиться об утилизации отработанного сорбента на предприятиях, использующих высокотемпературные печные агрегаты, например металлургические печи.

Хотя работа по ликвидации разлива не требует особой квалификации, целесообразно заранее обучить персонал приёмам постановки боновых ограждений, внесению сорбента на поверхность акватории, сбору насыщенного нефтью материала и отжиму из него нефти.

Понятно, что упомянутые мероприятия требуют значительных финансовых вложений, которые, вообще говоря, могут и не окупиться, если аварии не случится.

Второй случай – принятие срочных мер по ликвидации разлива – связан с необходимостью действовать быстро и безошибочно. В благоприятной ситуации, если поблизости от места аварии имеется описанная выше база, остаётся только реализовать заранее подготовленную схему действий: установить боновые ограждения, собрать скиммерами толстый слой нефти, нанести на поверхностную тонкую плёнку сорбирующий материал, собрать его, отжать от нефти и повторить операцию. Отработанный сорбент должен быть направлен на утилизацию, но это мероприятие второй очереди.

Однако рассчитывать на благоприятную ситуацию не приходится: аварии, как правило, происходят на значительном удалении от баз с

техническими средствами для сбора нефти. Поэтому, хотя порядок действий и в этом случае остаётся прежним, полимерные сорбционные материалы в нужном количестве быстро доставить до места аварии проблематично – они, обладая низкой плотностью, занимают огромный объём, неприемлемый для воздушного и даже для автомобильного транспорта.

В такой ситуации целесообразно воспользоваться менее эффективными, но более плотными и доступными материалами. Это может быть торф, отходы деревообработки, макулатура и т.п. Если необходимо быстро избавиться от нефтяных пятен, а при этом состояние дна не критично, можно использовать дешевые минеральные сорбенты (высушенная глина, бентонит, перлит, вермикулит). Такие сорбенты имеют низкую плавучесть, поглотив нефть, они быстро тонут. Их не надо утилизировать, но надо быть готовым к тому, что часть нефти снова всплывёт, поскольку донные микроорганизмы-деструкторы не успеют её окислить.

Проблема утилизации отработанного сорбента возникает и в случае использования торфа и растительных отходов. Лучше всего эти материалы сжигать.

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 (ИТОРФ), не совместимы с применением сорбентов, поскольку и нанесение и сбор этих материалов в условиях открытого моря крайне затруднительны. Исключительно трудно ликвидировать нефтяной разлив в ледовых акваториях Арктики, 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. В этом случае сбор отработанных сорбентов просто невозможен.

Таким образом, сорбционный метод очистки может быть с успехом использован на равнинных реках, озёрах и морских побережьях.







## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассматривая проблему ликвидации нефтяных загрязнений акваторий следует признать, что это сложная, дорогая и трудновыполнимая манипуляция, которая обычно не приводит к полной очистке водной поверхности. 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 бессмысленным применение нефтеокисляющих микроорганизмов и биосорбентов, а ледяной покров препятствует использованию механических нефтесборщиков и сорбентов.

Несмотря на обилие исследований, посвящённых разработке нефтесорбентов, несмотря на тысячи предложенных сорбционных материалов и композиций, проблема радикальной ликвидации аварийных разливов не решена.

В лабораторных условиях задача связывания сорбентом углеводородной плёнки на поверхности воды легко решается, что создаёт 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 тёмное время суток ликвидационные работы приходится останавливать. Как уже было отмечено, сорбционные

технологии не удаётся применять в ледовых условиях, 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 упомянутая ранее трудно решаемая проблема утилизации отработанного сорбента приводит к заключению о невозможности ликвидации аварийных разливов только методом сорбции. В большинстве случаев в условиях реального разлива необходимо использовать комплекс методов, один из которых сорбционный.

Разработанность теории сорбции углеводородных плёнок и массив предложенных сорбционных материалов, часть которых более или менее успешно применяется на практике, приводят к выводу о том, что рассматриваемая область науки достигла этапа насыщения, когда усилия большого числа исследователей уже не приводят к качественно новым результатам, а лишь незначительно улучшают известные. В сложившейся ситуации необходим скачок – появление принципиально новых идей и/или методов, которые выходят за привычные рамки. Таким решением могло бы стать, например, распыление с воздушного судна на поверхность нефтяного пятна раствора сенсбилизатора воздействия внешнего поля, которое способно разрушить молекулы углеводородов.

Это достойная задача для выпускников Химического факультета МГУ.



## Рекомендуемая литература

1. *Аренс В.Ж., Саушин А.З., Гридин О.М., Гридин А.О.* Очистка окружающей среды от углеводородных загрязнений. М., РАЕН, Интербук, 1999, 12 с.
2. *Немировская И.А.* Нефть в океане (загрязнение и природные потоки). М.: Научный мир, 2013. 432 с.
3. *Патин С.А.* Нефть и экология континентального шельфа. Т. 1: Морской нефтегазовый комплекс: состояние, перспективы, факторы воздействия. М.: Изд-во ВНИРО, 2017. 326 с.
4. *Сарнавский Д.В. Сабодаш О.А.* Особенности распределения нефти при аварийных разливах в ледовых условиях Арктики // Евразийский Союз Ученых — публикация научных статей в ежемесячном научном журнале. Технические науки. 2018. Т.49. № 1. С. 63-67.
5. *Караев С., Шыхалиев К.* Экологические проблемы транспортировки нефти и нефтепродуктов и новые методы очистки водной поверхности от нефти и нефтепродуктов. – Ганновер, 2014, 44 с.
6. *Говорушко С.М.* Экологические проблемы добычи, транспортировки и переработки ископаемого топлива. – Владивосток: Дальнаука, 2014. 208 с.
7. *Богоявленский В.И.* Чрезвычайные ситуации при освоении ресурсов нефти и газа в Арктике и Мировом океане // Арктика, экология и экономика. 2014. № 4(16). С. 48-59.
8. *Торопов Е. Е., Шабалин А.А., Мохов О.А.* Ликвидация разливов нефти подо льдом в удаленных арктических акваториях. // Арктика: экология и экономика. 2018. № 4 (32), С. 30-42. [arctica-ac.ru likvidaciya-razlivov-nefti-podo-ldom-v-udalennyh-arkticheskikh-akvatoriyah.pdf](http://arctica-ac.ru/likvidaciya-razlivov-nefti-podo-ldom-v-udalennyh-arkticheskikh-akvatoriyah.pdf)
9. *Perminova I.V.* From Green Chemistry and Nature-Like Technologies towards Eoadaptive Chemistry and Technology // Pure and Applied Chemistry. 2019. V. 91. N 5. P. 851-864. [doi.org/10.1515/pac-2018-1110](https://doi.org/10.1515/pac-2018-1110)
10. *Xu X., Liu W., Tian Sh., Wang W., Qi Q., Jiang P. , Gao X., Li F., Li H., Yu H.* Petroleum Hydrocarbon-Degrading Bacteria for the Remediation of

Oil Pollution Under Aerobic Conditions A Perspective Analysis // *Frontiers in Microbiology*. 2018. V. 9. P. 2885. [doi.org/10.3389/fmicb.2018.02885](https://doi.org/10.3389/fmicb.2018.02885)

11. Байбурдов Т.А., Шмаков С.Л. Полимерные сорбенты для сбора нефтепродуктов с поверхности водоёмов: обзор русскоязычной литературы за 2000-2017 гг. (Ч. 1). // *Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология*. 2018 Т. 18, вып. 1 С. 36–44.
12. Байбурдов Т.А., Шмаков С.Л. Полимерные сорбенты для сбора нефтепродуктов с поверхности водоёмов: обзор русскоязычной литературы за 2000-2017 гг. (Ч. 2). // *Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология*. 2018 Т. 18. Вып. 2. С. 145–153.
13. Байбурдов Т. А., Шиповская А. Б. Полимерные сорбенты для сбора нефтепродуктов с поверхности водоёмов: обзор англоязычной литературы за 2000-2017 гг. (Ч. 3) // *Изв. Саратов. Ун-та. Нов. сер. Сер: Химия. Биология. Экология*. 2018. Т. 18, Вып. 3. С. 285-298. DOI: [10.18500/1816-9775-2018-18-3-285-298](https://doi.org/10.18500/1816-9775-2018-18-3-285-298)
14. 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 Волкакже о признании утратившими силу некоторых актов Правительства Российской Федерации».
15. Маценко С.В., Росов Г.Г., Волкова Т.А. Ликвидация разливов нефти и нефтепродуктов на море и внутренних акваториях. Расчет достаточности сил и средств (Методические рекомендации).– Новороссийск: ФГОУ Военная академия им. адмирала Ф.Ф. Ушакова». 2009, 92 с.
16. Технические документы ИТОПФ // <https://www.itopf.org/ru/knowledge-resources/documents-guides/tehnicheskie-informacionnye-dokumenty/>.
17. Обзор рынка сорбентов (поглотителей) для ликвидации разливов нефтепродуктов в России (INFOMINE Research Group). –М.: 2022 /[https://infomine.ru/files/catalog/300/file\\_300\\_eng.pdf/](https://infomine.ru/files/catalog/300/file_300_eng.pdf/)

## ПРИЛОЖЕНИЯ

### *Приложение 1.*

#### **Катастрофические разливы нефти в истории человечества**

<https://neftegaz.ru/analysis/ecology/329375-krupneyshie-razlivy-nefti-v-istorii-chelovechestva/>

#### **1. Разлив нефти во время войны в Персидском заливе**

Дата: 19 января 1991 года

Место: Персидский залив, Кувейт

Объем разлитой нефти: 8 млн баррелей (1.1 млн тонн).

Нанесен серьезный ущерб экологии Персидского залива, погибло 30 тыс. птиц. В – Кувейте, Турции, ОАЭ шли черные дожди. На "высыхание" 320 нефтяных озер ушло все последующее десятилетие.

#### **2. Нефтяной фонтан в Калифорнии**

Дата: 14 мая 1910 год

Место: штат Калифорния, США

Объем разлитой нефти: почти 11 млн баррелей (1,5 млн тонн).

Сначала скважину пытались закрыть коробкой из бревен, потом пришлось ее взорвать.

Место разлива огородили стеной из мешков с песком, постоянно ее достраивая.

Через 18 месяцев нефтяной фонтан перестал бить. Следы аварии видны до сих пор, на этом месте установлен памятник.

#### **3. Взрыв нефтяной платформы Deepwater Horizon**

Дата: 20 апреля 2010 года

Место: Мексиканский залив

Объем разлитой нефти: 5 млн баррелей (682 тыс. тонн).

Взрыв нефтяной платформы Deepwater Horizon на месторождении Макондо,

Последовавший после аварии разлив нефти стал крупнейшим в истории США и превратил аварию в одну из крупнейших техногенных катастроф по негативному влиянию на экологическую обстановку.

В момент взрыва на установке Deepwater Horizon погибло 11 человек и пострадало 17 из 126 человек, находившихся на борту.

Через повреждения труб скважины на глубине 1,5 км в Мексиканский залив за 152 дня вылилось около 5 млн баррелей нефти, нефтяное пятно достигло площади 75 тыс. км<sup>2</sup>, что составляет около 5% площади Мексиканского залива.

#### **4. Разлив нефти с платформы Ixtoc I**

Дата: 3 июня 1979 года

Место: Залив Кампече, Мексика

Объем разлитой нефти: 4 млн баррелей (545 тыс. тонн)

Ixtoc I — бывшая нефтяная скважина, созданная полупогружной нефтеразведочной платформой Sedco 135. Находилась в заливе Кампече на юге Мексиканского залива, около 100 км к северо-западу от города Сьюдад-дель-Кармен, на глубине около 50 м. Авария на скважине привела к одному из крупнейших нефтяных разливов в истории. Из месторождения под напором прорвалась нефть, что привело к ее возгоранию на поверхности моря, и платформа Sedco 135 загорелась и рухнула в море.

На начальном этапе разлива из скважины вытекало около 30 тыс. баррелей (5 тыс. м<sup>3</sup>) нефти в сутки.

В июле 1979 г. с помощью закачки бурового раствора в скважину выброс снизился до 3, тыс. м, а в августе — до 2 тыс. м<sup>3</sup> в сутки. Окончательно остановить утечку удалось только к марту 1980 г. при помощи бурения дополнительных скважин рядом с аварийной.

#### **5. Разлив в результате столкновения танкеров Atlantic Empress и Aegean Captain**

Дата: 19 июля 1979 года

Место: у берегов Тринидада и Тобаго

Объем разлитой нефти: 287 тыс. тонн

В Карибском море столкнулись два танкера — Atlantic Empress и Aegean Captain. Atlantic Empress горел на протяжении недели, после чего прогремело несколько взрывов и нефть из него стала выливаться со скоростью десятки тонн в час.

Этот разлив нефти стал самым масштабным в истории судоходства — 287 тыс. тонн.

#### **6. Разлив на реке Колва**

Дата: 8 сентября 1994 года

Место: река Колва, Россия

Объем разлитой нефти: 220 тыс. тонн

Авария произошла на нефтепроводе Харьяга – Усинск вследствие коррозионного разрушения трубы. На нефтепроводе не проводились в полном объеме работы ни по ремонту его, ни по устройству антикоррозийной защиты

#### **7. Разлив на месторождении Новруз**

Дата: 10 февраля-18 сентября 1983 года

Место: Персидский залив, Иран

Объем разлитой нефти: 260 тыс. тонн

Разлив был спровоцирован ударом танкера о платформу, после чего горючее загорелось и началась утечка со скоростью 1,5 тыс. баррелей в сутки.

## **8. Крушение танкера Castillo de Bellver**

Дата: 6 августа 1983 года

Место: Залив Салданья, ЮАР

Объем разлитой нефти: 250 тыс. тонн

Танкер Castillo de Bellver загорелся и развалился пополам в 100 км от Кейптауна (ЮАР).

В Индийский океан вылилось более 250 тыс. тонн нефти.

Течение унесло нефтяную пленку в океан, и побережье ЮАР не пострадало.

## **9. Крушение танкера Amoco Cadiz**

Дата: 16-17 марта 1978 года

Место: у побережья Франции

Объем разлитой нефти: 223 тыс. тонн

Танкер Amoco Cadiz сел на мель неподалеку от побережья Франция. Быстро локализовать утечку нефти из-за штормовой погоды не удалось.

В результате катастрофы погибло около 20 тыс. птиц. В спасательных работах принимали участие более 7 тыс. человек. В воду вылилось 223 тыс. тонн нефти, образовав пятно размером в 2 тыс. км<sup>2</sup>. Нефть распространилась также на 360 км побережья Франции.

## **10. Крушение танкера ABT Summer**

Дата: **28 мая 1991 года**

**Место: у побережья Анголы**

**Объем разлитой нефти: 260 тыс. тонн**

Танкер ABT Summer, перевозивший 260 тыс. тонн сырой нефти взорвался на расстоянии 1400 км от побережья Анголы. Корабль трое суток горел, и его остов так и не был обнаружен. К счастью, открытое море разнесло нефть в разные стороны, и серьезного экологического ущерба удалось избежать.



## **Минералы, используемые как сорбенты.**

**Базальтовое волокно** производят из базальтовых пород путем их плавления и преобразования расплава в волокна. Базальты – породы магматического происхождения.

**Вермикулит** — минерал из группы гидрослюд, имеющих слоистую структуру, состава  $(Mg, Fe, Fe)_3 [(Si, Al)_4 O_{10}] [OH]_2 \cdot 4H_2O$ . Продукт вторичного изменения (гидролиза и последующего выветривания) тёмных слюд биотита и флогопита. Представляет собой крупные пластинчатые кристаллы золотисто-жёлтого или бурого цвета. Если вермикулит подвергнуть нагреванию, то его пластинки станут нитеподобными гранулами, похожими на червячков (ит. Vermicelli – червяки). Пористая структура данного материала действует подобно губке, поглощает, удерживает влагу, объёмы которой превышают его собственный вес в 4 раза.

**Горелые породы** (горельники, глиежи, порцелланит) — горные породы, образованные при высокотемпературных преобразованиях первичных пород в воздушной атмосфере. Горелые породы осадочного происхождения образуются при возгорании

**Диатомит** – рыхлые или сцементированные кремнистые отложения, осадочная горная порода белого, светло-серого или желтоватого цвета, состоящая более чем на 50 % из панцирей диатомей – одноклеточных водорослей. Диатомиты бывают морского, реже пресноводного (озёрного) происхождения. Содержат 70–98% кремнезёма, обладают большой пористостью, малым объёмным весом, хорошими адсорбционными свойствами.

**Керамзит** – лёгкий пористый материал, получаемый путём обжига во вращающейся печи легкоплавкой, вспучивающейся глины при 1100–1200 °С. Керамзитовые зёрна имеют овальную форму и размеры 5– 40 мм. Производится также в виде песка.

**Минеральная вата** – это волокнистый материал, который получают из расплавов горных пород, а также металлургических шлаков и их смесей. Чаще всего производители минераловатной продукции используют в качестве сырья горные породы. Благодаря этому минеральная вата получает высокое качество, за счет чего ее можно эксплуатировать достаточно долго.

**Опока** — микрозернистая микропористая кремнёвая (содержание  $SiO_2$  по массе до 92–98%) осадочная горная порода. В отличие от глин – прочная и не размокает в воде.

**Перлит** – горная алюмосиликатная порода вулканического происхождения. В момент соприкосновения лавы с поверхностью Земли образуется минерал обсидиан, который позже гидратируется подземными водами с образованием гидроксида обсидиана — перлита. Нередко перед применением перлит подвергают термической обработке в специальных печах, где под воздействием высоких температур он вспучивается.

**Трѐпел** — рыхлая или слабо сцементированная тонкопористая опаловая осадочная порода. Состоит из скелетов радиолярий. Отличается от диатомита малым содержанием органических остатков; состоит из мелких сферических опаловых телец (глобул) размером 0,01 — 0,001 мм, с примесью глинистых минералов, глауконита, кварца, полевых шпатов.

### **Коммерческие сорбенты для нефти и нефтепродуктов**

**Сорбент "Лигносорб"** ОАО "Бобруйский завод биотехнологий" начал производство, разработанного белорусскими учеными на основе лигнина, который остается после обработки древесины.

**Нефлесорбент лигниновый Лигносорб Эдванс** (Компания «ЭдвансНефтеХим» (республика Беларусь) – гидрофобизованный сорбент на основе отходов гидролизных производств эффективно поглощает нефть и нефтепродукты, обладает длительной плавучестью в нефтенасыщенном состоянии, легко собирается с водной поверхности и может быть утилизирован в виде калорийного твердого топлива. Нефлесорбент Лигносорб Эдванс в мешках по 25 кг, в матах, боннах и нефтеловушках для водных поверхностей. Он представляет собой однородный порошок, который обладает высоким сродством к нефти и нефтепродуктам (2-5 г/г) и удерживается в нефтенасыщенном состоянии на поверхности воды в течение 5 суток и более. Имеет насыпную массу 350 кг/м<sup>3</sup> и легко наносится на поверхность воды и почву с помощью различных распылителей. При использовании Лигносорб Эдванс в качестве нефлесорбента полностью решается и вопрос с его утилизацией, так как он превращает нефть и нефтепродукты в твердую гидрофобную массу, которая легко собирается с поверхности и может быть переработана как твердое топливо в печах любой мощности.

**Сорбент Белнефлесорб – экстра.** Это экологически чистый продукт на основе верхового торфа, который наносится на пути движения нефтесодержащей жидкости и связывает ее, препятствуя дальнейшему распространению по площади. Может использоваться как на твердой поверхности, так и на воде

### **Обзор самых эффективных нефтяных сорбентов**

**Сорбент AG-Sorb** – сорбент на основе модифицированной целлюлозы для нефти, кислот, масла, дизтоплива, мазута, жира, токсичных жидкостей, нефтешлама; обладает высокой сорбционной способностью для быстрой ликвидации последствий разливов, применяется на суше и на воде, используется для рекультивации загрязненных территорий.

**Сорбирующее полотно UVMILK®** - сорбент из полимерного сырья для сбора ГСМ обеспечивает эффективное и быстрое устранение горюче-смазочных материалов благодаря высокой сорбционной емкости и структуре нетканого материала.

**ЭКОПРОСОРБ (компания ПроЭкология)** представляет собой минеральный сорбент на основе верхового торфяного мха. ЭКОПРОСОРБ является универсальным средством. Он пригоден для ликвидации последствий разливов нефтепродуктов, масел, бензина и других углеводородов на грунте или водной поверхности, и рекультивации нефтезагрязненных территорий и различных других химически вредных жидкостей.

**Нефлесорбент ПРОФСОРБ УЛЬТРА (фильтрующий)** – полностью натуральный, изготовлен на основе вспученного вермикулита. За счет развитой пористой поверхности обладает высокой сорбционной емкостью. Позволяет снизить концентрацию нефтепродуктов на 96-98%.

**Синтетический нефлесорбирующий материал «Мегасорб»** сделан из волокнистого материала, который имеет гофрированную структуру, а гидрофобные полимерные волокна образуют свободные полости. Именно в них и накапливается нефть. В сравнении с природными сорбентами он имеет ряд преимуществ: многократное использование, большая нефтеемкость и высокая эффективность.

**Нефледеструктор Русский Богатырь** предназначен для удаления нефтепродуктов и масел, биодеградаци и утилизации нефтепродуктов и масел из поверхностных сточных вод, сточных вод предприятий, из загрязненных почв и твердых поверхностей (асфальт, бетон, плитка и т.д.). Бактериальный препарат для удаления нефтепродуктов состоит из набора природных бактерий, усиленных полезными ферментами.

**Активный уголь ОУ-ВК (ТУ 2162-001-38903868)** изготовлен из экологически чистого сырья – древесины березы методом воздействия водяным паром при температуре 800-950°C с следующим измельчением. Представляет собой мелкозернистый продукт. Основным его преимуществом является развитая пористая структура, позволяющая более полно улавливать нефтепродукты из пленок различной толщины.

**Сорбент терморасщепленный графитовый (СТРГ)**, представляет собой порошкообразный графит с макропористой структурой. Имеет хорошие абсорбирующие характеристики по нефтепродуктам (40 г/г). Обладает абсолютной плавучестью, может держаться на поверхности воды до 100 дней. Утилизировать сорбент с нефтепродуктами можно с помощью предназначенных для этих целей печей.

#### **Сорбент промышленный ГО**

- Минеральное волокно гранулированное
- Впитывает все виды жидкостей
- Сорбционная емкость: до 15 л./кг

#### **Нефлесорбент ПРОФСОРБ УЛЬТРА (фильтрующий)**

- Вспученный вермикулит
- Эффективен в качестве фильтрующей загрузки
- Гидрофобный
- Сорбционная емкость: 8 кг/кг

### **Сорбент нефти ЭКО ПРОФСОРБ**

- Торфяной сфагновый мох (Верховой торф)
- Биоразлагаемый
- Гидрофобный
- Сорбционная емкость: 7 кг/кг

### **Сорбирующее полотно для нефтепродуктов WR101-Н**

- 80 см х 60 м, 1 рулон в упаковке
- Одно полотно способно впитать до 156 л нефтепродуктов.
- Не тонет на водной поверхности даже при полном насыщении
- Термоскрепление препятствует образованию ворсистой и разрушению материала при эксплуатации
- Впитывает жидкость и надежно удерживает ее внутри пор, исключая возможность десорбции и образования новых разливов
- Прочная конструкция подходит для многократного использования и уборки больших объемов загрязнений

### **Сорбирующие боны WS2**

- Диаметр 7.5 см, длина 7 м
- Сорбционная емкость: 16 л/шт
- Материал изделий из нетканого полотна можно регенерировать путем отжима

**Сорбент "НьюСорб"** гидрофобный сорбент для нефти и нефтепродуктов

**Сорбент "НьюСорб-ППУ"** многократный сорбент для нефти, нефтепродуктов, масел, диз. Топлива.

**Сорбент «Ньюсорб-М»** сорбент для химикатов, легких нефтепродуктов

**Сорбент "БиоНьюсорб"** биоразлагающийся сорбент для ликвидации разливов сырой нефти и нефтепродуктов

**Сорбент «Пирсорб»** сорбент для сорбции нефти и нефтепродуктов

**Сорбент «Пирсорб» Экстра** - гидрофобный сорбент для сорбции нефти и нефтепродуктов

**Сорбент «Пирсорб» БИО** биоразлагаемый сорбент для сорбции нефти и нефтепродуктов

**Сорбент "Силисорб"** для дезактивации нефтяных разливов и утилизации их отходов

**Сорбенты Унисорб-Экстра, Унисорб-Экстра Био** для дезактивации нефтяных разливов и утилизации их отходов

**Сорбент нетканый гидрофобный "СНГ"** для очистки от нефтепродуктов, кислот и щелочей

**Сорбенты С-ВЕРАД, С-ВЕРАД БИО** для сбора разливов нефти, масел, кислот. Природный минерал с 99 % пористостью, с нанокуглеродной гидрофобной поверхностью с внедренными нефтеокисляющими бактериями и природным активатором.

**Сорбент С-ВЕРАД и АКВА-ВЕРАД** для очистки стоков от нефтепродуктов, масла, жира  
(в фильтрах очистных сооружениях)

**Сорбирующее полотно С-ВЕРАД**

**Сорбент кремнеуглеродный ТШР** для ликвидации и сбора аварийных разливов  
нефтепродуктов.

*Приложение 4.*

**Сравнительная характеристика сорбентов российского производства для удаления нефти и нефтепродуктов**

| Наименование                                      | Основа сорбента                        | Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup> | Расход, кг/т нефти | Затраты на удаление 1 т нефти, долл. \$ |
|---|--|---------------------------------------|--------------------|---|
| Лесорб экстра                                     | мох                                    | 60                                    | 90-100             | 500-600                                 |
| Сорбойл   | торф                                   | 420                                   | 320-360            | 750-1000                                |
| СибСорбент-1                                      | сапрпель, торф, мох                    | Нет данных                            | 100                | 450                                     |
| УСВР  | углерод                                | 10                                    | 24-25              | 750-1000                                |
| Терморасширенный графит                           | углерод                                | 1-3                                   | <10                | Нет данных                              |
| Вспушенный графит, полученный химическим способом | углерод                                | 20                                    | <20                | Нет данных                              |
| На основе фуллеренов                              | углерод                                | Нет данных                            | <20                | Нет данных                              |
| Активированный уголь                              | углерод                                | 400-450                               | 20-50              | 2500-7000                               |
| Карбонизированный уголь «АКАНТ-МЕЗО»              | углерод                                | 500                                   | 100                | Нет данных                              |
| Из каменного угля Г6                              | углерод                                | 350-400                               | 30-40              | Нет данных                              |
| Версойл   | вермикулит, модифицированный углеродом | Нет данных                            | 80-160             | Нет данных                              |
| С-ВЕРАД   | Вермикулит, модифицированный углеродом | 110-140                               | 160-500            | Нет данных                              |

|  |  |            |          |            |
|--|--|------------|----------|------------|
| НЕСо-1                                 | Вермикулит                                   | 120        | >1000    | 200-300    |
| Вспученный перлит                      | Перлит                                       | 100-200    | 300-1000 | Нет данных |
| Гидрофобизованный<br>вспученный перлит | Перлит,<br>кремнийорганические<br>соединения | Нет данных | 100-160  | Нет данных |
| Униполимер-М                           | Полиуретан                                   | <10        | 20-25    | 1500-1800  |
| Уреникс-013                            | Полиуретан                                   | 20         | 38-40    | 5700-6000  |
| Резиновые порошки                      | Резиновые отходы                             | Нет данных | 300-350  | Нет данных |
| Мегасорб                               | Полиуретан                                   | 20         | 83-86    | 8000-8500  |
| Экосорб                                | Полиолефин                                   | 40         | 54-56    | 2000-2200  |
| МУЛЬТИ-С                               | Полипропилен                                 | 50         | 54-56    | 2900-3000  |
| Ирвелен                                | Полипропилен                                 | 50         | 280-290  | 7500-8000  |
| Сорбенты Би-ТЭК                        | Полипропилен                                 | 50         | 40-50    | Нет данных |
| НПМ                                    | Целлюлоза хлопковая                          | 30         | 55-56    | 1300-1400  |



## Приложение 5

Известные препараты – нефтедеструкторы <https://infopedia.su/21x10416.html/>

| № п/п | Название препарата | Производитель  | Бактерии, содержащиеся в препарате  | Условия применимости  | Цена (тыс. руб/кг) |
|-------|--------------------|--|---|---|--------------------|
| 1     | Ленойл             | Институт Биологии Уфимского научного центра РАН и ЗАО НПП «Биомедхим» (только производит), г. Уфа. | Консорциум штаммов <i>Acinetobacter sp. ИБ ДТ - 5.1/1</i> , <i>Ochrobactrum sp. ИБ ДТ-5.3/2</i> .   | Загрязнение поверхности почвы в широком диапазоне температур (3-40 °С), концентрация углеводов в почве не более 15%.  | 4,5                |
| 2     | Гумиком            | Производственная площадка ООО «ЭМТ» в Самарской области, г. Кинель                                 | Смесь кислых веществ биохимического превращения отмерших высших растений, извлекаемых из бурого угля водными щелочными растворами; представляющая собой группу аморфных конденсированных поликарбоновых кислот с относительно высокой молекулярной массой, находящихся в виде свободных гуминовых кислот и солей (гуматов) кальция, натрия, магния, железа и т.д. | Доза внесения препарата 0,1–0,5 мл на г опилок. Высушивание сорбента при оптимальной для нефтеокисляющих микроорганизмов 35–40 °С, 2 ч в потоке воздуха. Для повышения сорбционных свойств обработка гидрофобизирующим реагентом – жидким парафином путем распыления: 5–15 г/кг способствует увеличению нефтеемкости до 4,1 кг/кг, влагоемкости до 1,0 кг/кг. | 0,1                |
| 3     | Путидойл           | Разработка ЗапСибНИГН, г. Тюмень   | <i>Pseudomonas putida</i> .   | Концентрация загрязнений в почве не более 10%, при глубине проникновения не более 15 см и при 10-35°С.  | 2,6                |
| 4     | Деворойл           | Разработка ИНМИРАН, г. Москва  | Ассоциация бактерий и дрожжей, включающая   | Загрязнение поверхности почвы до 20 кг/м <sup>2</sup> , рН 4,5–9,5, 10–50 °С.   | 3,5                |

|   |         |   |  |  |      |
|---|---------|---|--|--|------|
|   |         |   | липофильные и гидрофильные штаммы, с различным оптимумом рН и высокой осмофильностью (до 120 г/л NaCl), медленнорастущие и быстро растущие ( <i>Rhodococcus spp.</i> – 3 штамма, <i>Alcaligenes sp.</i> , <i>Jarrowia lipolytica</i> и др.). |  |      |
| 5 | Биоприн | Разработка ГосНИИ-Синтезбелок, г. Москва  | <i>Acinetobacter oleovorum</i> , дрожжи р. <i>Candida</i> .  | 3 – 45 °С, рН 3,5–10, загрязнение до 20 г/кг почвы.  | 2,45 |
| 6 | Экойл   | Разработка ГНЦ прикладной микробиологии, п. Оболensk Моск. обл.   | <i>Pseudomonas sp.</i> на модифицированном торфе, <i>Acinetobacter sp.</i> , <i>Mycobacterium flavescens</i> . ассоциации микроорганизмов в жидком или лиофилизированном виде.   | Температура не ниже 5 °С, загрязненность до 25 г/кг.   | 6,3  |
| 7 | Биоойл  | ООО “Биоойл” создано в 2002г. (ранее – ЗАО “Биоойл”, затем АО) как биотехнологическое предприятие. г. Новосибирск | Препарат представляет собой смесь культур микроорганизмов <i>Acinetobacter</i> , <i>Enterobacter</i> , <i>Bacillus</i> , находящихся в лиофилизированном (высушенном) состоянии.   | Препарат разработан для применения в температурном диапазоне от 1 до 38 °С. Применение препарата не требует никаких особых мер при работе с ним. | 13,0 |