

Обзорная статья
УДК 66.067.8.081.3
DOI: 10.31857/S0869769824060085
EDN: HSMBPC

Неорганические сорбенты для очистки воды от нефтепродуктов на основе минерального и техногенного сырья: получение, применение, регенерация

О. Н. Цыбульская[✉], Т. В. Ксеник, А. А. Юдаков, А. В. Перфильев

Оксана Николаевна Цыбульская
кандидат технических наук, старший научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
ont55@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0003-4215-7041>

Татьяна Витальевна Ксеник
научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
tksenik2609@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0003-3578-7096>

Александр Алексеевич Юдаков
доктор технических наук, главный научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
etcih@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-7264-2761>

Александр Владимирович Перфильев
кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
a.v.perfilev@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-9331-2710>

Аннотация. Представлен обзор основных тенденций развития сорбционных методов очистки водных объектов от нефти и нефтепродуктов с использованием минеральных сорбентов. На основе анализа литературных данных преимущественно двух последних десятилетий, включая результаты собственных исследований авторов, описаны природные и искусственные сорбенты, а также продукты их модификации. Рассмотрены методы и устройства для получения сорбционных материалов, особенности их практического применения, приведены результаты изучения основных свойств и обоснована необходимость разработки способов регенерации отработанных сорбентов. Показана перспективность применения минеральных материалов природного и техногенного происхождения в качестве основы для создания новых эффективных сорбентов нефтепродуктов.

Ключевые слова: сорбенты нефтепродуктов, минеральная основа, пористая структура, модификация, регенерация, нефтеемкость

Для цитирования: Цыбульская О.Н., Ксеник Т.В., Юдаков А.А., Перфильев А.В. Неорганические сорбенты для очистки воды от нефтепродуктов на основе минерального и техногенного сырья: получение, применение, регенерация // Вестн. ДВО РАН. 2024. № 6. С. 104–126. <http://dx.doi.org/10.31857/S0869769824060085>

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН, тема № 0205-2022-0002.

Review article

Inorganic sorbents for water purification from petroleum products based on mineral and technogenic raw materials: production, application, regeneration

O. N. Tsybul'skaya, T. V. Ksenik, A. A. Yudakov, A. V. Perfilev

Oksana N. Tsybul'skaya

Candidate of Sciences in Engineering, Senior Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
ont55@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0003-4215-7041>

Tatyana V. Ksenik

Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
tksenik2609@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0003-3578-7096>

Alexander A. Yudakov

Doctor of Sciences in Engineering, Chief Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
etcih@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-7264-2761>

Aleksandr V. Perfilev

Candidate of Sciences in Chemistry, Senior Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
a.v.perfilev@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-9331-2710>

Abstract. The article presents a review of the main trends in the development of sorption methods for cleaning water bodies from oil and oil products using mineral sorbents. Based on an analysis of literature data primarily from the last two decades, including the results of their own research by the authors, natural and artificial sorbents and their modifications are described. Methods and devices for obtaining sorption materials, features of their practical application, and the results of studying their basic properties are considered. The need to develop methods for regenerating spent sorbents is substantiated. The prospects for using mineral materials of natural and technogenic origin as a basis for creating new effective oil product sorbents are shown.

Keywords: petroleum product sorbents, mineral base, porous structure, modification, regeneration, oil capacity

For citation: Tsybul'skaya O.N., Ksenik T.V., Yudakov A.A., Perfilev A.V. Inorganic sorbents for water purification from petroleum products based on mineral and technogenic raw materials: production, application, regeneration. *Vestnik of the FEB RAS*. 2024;(6):104–126. (In Russ.). <http://dx.doi.org/10.31857/S0869769824060085>

Funding. The work was carried out within the framework of the state task of the Institute of Chemistry, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, topic N 0205-2022-0002.

Введение

Нефтяная промышленность играет ключевую роль в экономике Российской Федерации. Обладая значительными запасами нефти, Россия занимает одно из лидирующих мест среди мировых производителей. Объемы добычи нефти стабильно возрастают во всем мире, что увеличивает риск аварийных ситуаций с потенциально серьезными последствиями для окружающей среды. Основные причины аварий связаны со сложностью технологий добычи и переработки нефти, необходимостью ее транспортировки из отдаленных регионов. В 2022 г. нефтеперерабатывающая отрасль страны столкнулась с проблемами, вызванными санкциями на технологии переработки нефти и высокотехнологичное оборудование, что отрицательно сказалось на безопасности и увеличило вероятность возникновения чрезвычайных ситуаций. В 2023 г. выросло количество случаев загрязнения водных систем, зафиксированных службами мониторинга природной среды [1]. Для предотвращения, ликвидации и локализации разливов нефти и нефтепродуктов Правительство Российской Федерации разработало комплекс мер, включающий применение разнообразных технологий и материалов [2].

Один из путей решения проблемы очистки загрязненных водных объектов связан с разработкой новых сорбентов нефти и нефтепродуктов и усовершенствованием технологий их производства [3–5]. Для получения сорбентов нефтепродуктов используются различные материалы как природного, так и искусственного происхождения. В работах [6, 7] представлена обширная классификация сорбентов для очистки от нефтепродуктов, содержащихся в воде в растворенной, эмульгированной формах или в виде пленки. По типу основы среди многочисленных видов разрабатываемых сорбентов авторы выделяют неорганические и органические. На практике успешно применяются сорбенты на основе растительных отходов, на синтетической основе (полиэтилен, полипропилен), углеродные сорбенты, сорбенты на основе пористых алюмосиликатных материалов и др.

Неоспоримыми достоинствами обладают неорганические сорбенты на основе природного минерального сырья, которые благодаря своим свойствам могут использоваться в дисперсном и гранулированном видах в различных устройствах и системах для очистки от нефтезагрязнений [8, 9]. Преимуществом неорганических материалов природного происхождения следует считать прежде всего их значительные запасы в России и других странах, отсутствие токсичности по отношению к окружающей среде, доступность добычи и обработки, невысокую стоимость, а также комплекс физико-химических свойств.

Цель настоящей статьи – рассмотреть способы получения неорганических сорбентов нефтепродуктов, созданных на основе природного минерального и искусственного сырья, специфику их применения, возможность регенерации, а также оценить эффективность существующих сорбентов, перспективы разработки новых модифицированных минеральных сорбентов и возможные пути усовершенствования технологий получения.

Сорбенты нефтепродуктов из минерального сырья

Некоторые виды природных минеральных материалов обладают сорбционными свойствами, что делает их привлекательными для использования в производстве сорбентов нефтепродуктов. Также перспективным направлением является получение сорбентов из искусственного сырья, включая пористые строительные материалы или техногенное сырье. Эти материалы обладают высокой поглощательной способностью, устойчивы к воздействию окружающей среды и могут использоваться без дополнительной подготовки

для сбора разливов нефти или очистки воды в качестве фильтрующей загрузки. Однако несмотря на эти преимущества, использование природного или техногенного сырья в исходном виде, за редким исключением, оказывается неэффективным и требует улучшения его свойств для достижения требуемых характеристик [10]. В табл. 1 приведена классификация сорбентов, описанных в данной статье, в соответствии с типом сырья, используемого для их производства.

Анализ современного рынка сорбентов в России показал, что основную его часть занимают неорганические сорбенты – 43%. По оценкам авторов [11], к наиболее распространенным относятся сорбенты на основе алюмосиликатов. В табл. 2 представлены некоторые промышленно выпускаемые сорбционные материалы на минеральной основе, среди которых наиболее востребованы сорбенты на основе вермикулита.

Основной критерий, по которому производители оценивают качество сорбента, – нефтеемкость. Существуют два типа нефтеемкости: статическая, определяемая погружением сорбента в нефтепродукт, и динамическая, определяемая в реальных условиях. Последняя обычно ниже, так как зависит от многих факторов. Каждый производитель может использовать собственную методику тестирования и оценки нефтеемкости сорбента, что приводит к различиям в результатах и затрудняет прямое сравнение между разными продуктами. Поэтому при выборе сорбента остается вопрос о его реальной эффективности, так как

Таблица 1

Классификация сорбентов нефтепродуктов по исходному сырью

Группы		Сырье	Ссылки на источник
Природные	Слоистые силикаты	Глина	[23]
		Опока	[24]
		Диатомит	[8, 22, 53]
		Бентонит	[28–30, 40]
		Монтмориллонит	[27, 41]
		Глауконит	[19–21]
		Вермикулит	[14–18, 39]
	Каркасные силикаты	Цеолит	[6, 31, 32]
		Шабазит	[6]
		Морденит	[6]
		Клиноптилолит	[6, 33, 34]
Углеродсодержащие породы	Шунгит	[29, 51]	
Искусственные	Продукты производства	Керамзитовый гравий	[6, 25, 26]
		Вспученный перлит	[35, 38, 56]
	Техногенные	Мел	[42]
		Карбонатный шлам	[43, 44]
		Отходы горнорудного производства	[45, 46]
		Пеностекло	[47, 48]
		Пеносиликат	[58–60]

Промышленно выпускаемые в России минеральные сорбенты нефтепродуктов

Название	Основа	Нефтеемкость, кг/кг	Насыпная плотность, кг/м ³	Плавуемость	Регенерируемость
ООО «ПетроПерлит» (http://petroperl.ru/sorbent_petrosorb)					
Петросорб	Перлит	7–8	70–100	+	+
ООО «Терра-экология инжиниринг» (https://terra-ecology.ru/katalog-produkcii/sorbents)					
Профсорб Ультра	Вермикулит	2	70–200	+	–
ОАО «Ковдорслюда» (https://region.murman.ru/economy/invest/innovation/giknc_4.shtml)					
Версойл	Вермикулит	8–12	78–110	+	+
ООО ПП «Арталия» (https://www.cverad.ru/products/sorbent/)					
С-Верад	Вермикулит	2	110–140	+	+
ООО «НПО Поволжский завод сорбентов «ТАТСОРБ»» (https://tatsorbent.ru)					
НЕС	Вермикулит, перлит	6–8	80–130	+	Нет данных
ООО «Глауконит» (https://glaukos.ru/)					
Глауконит	Глауконит	2,9–5,2	1300–1400	+	Нет данных
Лессорб-экстра (https://lessorb.ru/)					
Цеолит-сорб-К	Цеолит	0,48–0,79	725	Нет данных	+
ООО «ГАЗТУРБО» (http://gasturbo.ru/)					
Новосорб	Вермикулит	0,4 кг/1 л сор- бенга	50–120	+	+
АО АМК-Групп (https://www.amk-grupp.ru)					
ОДМ-1Ф	Диатомит	1,3	590–670	+	+

не все производители предоставляют однозначные и объективные данные. Выпускаемые промышленностью сорбенты нефтепродуктов имеют определенные ограничения в применении. Некоторые из них оказываются недостаточно эффективными при использовании в соленой воде, другие являются дорогостоящими или сложными в производстве. Нужно также отметить, что в реальных условиях разливов нефтепродуктов на величину сорбционной емкости может значительно повлиять температура. Чтобы оценить эффективность сорбента в конкретных условиях его применения, например в аварийной ситуации, необходимо учитывать дополнительные факторы и владеть информацией о таких свойствах, как плавуемость, водопоглощение, удерживающая способность.

В литературе встречаются публикации сравнительных испытаний отдельных выпускаемых промышленностью сорбентов, но в большинстве это лабораторные эксперименты. В исследованиях [12, 13] проведена оценка эффективности использования коммерческих сорбентов для ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов на поверхности морской воды при положительных и отрицательных температурах. Представлены реальные показатели сорбционной способности коммерческих сорбентов относительно нефти, дизельного топлива и судового масла. Выяснилось, что эти характеристики в зависимости от типа нефтепродукта варьируются в диапазоне от 10 до 20%. Полученные значения сорбционной емкости относительно нефти для сорбентов на минеральной основе «Новосорб» и на базе вспученного

вермикулита составили 4,72 г/г и 4,62 г/г соответственно, что оказалось ниже значений, заявленных производителями (6 и 8–12 г/г). Это расхождение может быть объяснено различными факторами, включая разницу в химическом составе и вязкости сорбируемых нефтепродуктов, методах и условиях проведения испытаний.

Несмотря на широкий рынок уже существующих сорбентов, анализ публикаций показывает, что в настоящее время продолжают исследования, направленные на развитие технологий получения сорбционных материалов. Приоритетным является разработка новых сорбентов с улучшенными свойствами, сочетающими высокую сорбционную емкость с высокой скоростью поглощения, устойчивостью к внешним воздействиям и возможностью повторного использования.

Для улучшения свойств природного и искусственного сырья или создания сорбентов с принципиально новыми характеристиками используются различные способы модифицирующей обработки. Физическая обработка позволяет повысить сорбционные свойства за счет дробления, измельчения, промывки и термоактивации исходного материала. Например [8], после прокаливания сорбционная емкость диатомита увеличивается с 0,5 до 1,3 г/г. Перлит и вермикулит после высокотемпературной термической обработки (вспучивания) приобретают развитую удельную поверхность и сорбционную емкость, но их удерживающая способность остается невысокой, и они способны возвращать поглощенные вещества в водную среду. Повысить сорбционные свойства, увеличить поверхность, изменить структуру материала можно воздействием электромагнитного излучения или обработкой микроволнами. Химическая обработка с применением реагентов принципиально изменяет химический состав и свойства исходного сырья. В результате модификации поверхности путем обработки специальными веществами, включая полимеры и органические соединения, сорбенты приобретают новые свойства, такие как олеофильность и гидрофобность. Существующие методы обработки различаются по типу применяемых модифицирующих веществ и их агрегатному состоянию. Гидрофобные слои или тонкие гидрофобные пленки могут быть получены путем обработки материала растворами, эмульсиями или парами веществ, слабо взаимодействующих с водой, но прочно удерживающихся на поверхности.

Обработка в жидкой фазе модифицирующих веществ

К перспективным материалам для получения сорбентов нефти относится вермикулит – широко распространенный минерал из группы гидрослюд, имеющий слоистую структуру. Однако несовершенная кристаллическая решетка и способность разбухать в воде и во многих органических жидкостях делают его непригодным для использования в качестве сорбента нефти в чистом виде.

В работе [14] получены нетонущие гидрофобные нефтесорбенты путем модификации поверхности термоактивированного вермикулита с использованием кремнийорганических соединений (органосилоксанов) на водной основе и на основе органических растворителей. Гидрофобизация проводилась в жидкой фазе с последующей сушкой в течение 48 ч. Нефтеемкость полученных сорбентов достигала 4,6 г/г по дизельному топливу и 5,8 г/г по сырой нефти. Способность удерживаться на поверхности воды сохранялась более 10 сут. Исследования [15] подтверждают эффективность обработки термоактивированного вермикулита олигометилгидридсилоксаном для получения нетоксичного сорбента с высокой водостойкостью и способностью длительное время оставаться на поверхности воды.

Авторы [16] улучшили сорбционную способность вермикулита путем механохимической активации, которая включает диспергирование частиц, агрегацию в агломераты и перекристаллизацию с образованием новых фаз. Оптимальное время адсорбции нефтепродукта (моторного масла М8-В) полученным сорбентом составило 30 мин, дальнейшее увеличение времени не повлияло на сорбционную емкость.

В работе [17] получен высокопористый модифицированный сорбент на основе вермикулита двустадийным методом: обработкой 30 масс.% H_2O_2 при 60 °С и сушкой с помощью микроволнового излучения. Полученный сорбент показал степень очистки от органических соединений более 95%, поглощающая способность составила 4,0–7,9 г/г.

Для получения гидрофобного покрытия на вспученном вермикулите авторы [18] обрабатывают его 2–5% раствором полиэтилентерефталата в хлоруксусной кислоте или 5–10% раствором полипеноуретана в полярном органическом растворителе. Обработка проводится при нормальных условиях с тщательным перемешиванием для образования гидрофобной пленки на всей поверхности материала. Содержание полимера в конечном продукте составляет 2–5% по углероду. В качестве полимеров могут использоваться их отходы. Полученный сорбент обладает краевым углом смачивания не менее 130°, удельной поверхностью 80–90 м²/г и высокой нефтеемкостью.

Природный алюмосиликат глауконит при модифицировании может служить хорошим носителем для закрепления функциональных соединений на его поверхности. Исследования [19] показали, что гидратационная способность глауконита зависит от размера его частиц, а термическая активация увеличивает его сорбционную способность вследствие деформации поверхности частиц, образования пор и трещин в структуре. По оценкам авторов, для эффективного использования глауконита в процессах поглощения нефти и нефтепродуктов рекомендуется термическая обработка при 1000 °С и использование фракции с минимальным размером частиц.

Авторы [20, 21] на основе глауконита получили два вида сорбентов нефтепродуктов: порошкообразные гидрофобные и гранулированные. Гидрофобный сорбент был получен путем термической активации глауконита при температуре 1000 °С и покрытием частиц стеариновой кислотой. Гранулированный сорбент с размером гранул 3 на 0,5, 1 мм получен путем модификации термически активированного глауконита целлюлозосодержащим компонентом. Оба типа сорбентов имеют разные механизмы сорбции. Гидрофобный сорбент распределяется в нефтяной фазе, агрегирует и образует конгломераты, предотвращая растекание нефтяных пленок. Гранулированный сорбент поглощает нефть в 3,5 раза быстрее благодаря своей пористой структуре. Авторами исследований были разработаны технологические схемы производства ферромагнитных сорбентов обоих типов (порошкообразного и гранулированного) на основе глауконита.

Глины и диатомиты часто служат основой в производстве нефтесорбентов благодаря своей доступности и хорошим адсорбционным свойствам. Авторы исследований [22] используют мелкодисперсный диатомитовый порошок в системах очистки сточных вод от нефтепродуктов в намывных фильтрах. Для увеличения пористой структуры и изменения химической природы поверхности диатомит подвергают химической и термической активации. Сорбционная емкость модифицированного раствором сульфата алюминия и термообработанного при 200 °С диатомита достигает 250 мг/л при степени извлечения продуктов разложения смазочно-охлаждающих жидкостей из воды 95%.

В исследовании [23] оценивалась сорбционная способность природной алюмосиликатной глины из Нигерии как потенциального сорбента для ликвидации разливов нефти. Без дополнительной обработки глина была диспергирована в воде, отфильтрована, высушена и измельчена. Анализ состава показал, что основными компонентами получившегося алюмосиликатного сорбента являются оксид алюминия (19,8%) и диоксид кремния (53,1%). Другие оксиды щелочных металлов присутствовали в меньшем количестве. Пористая структура глины оказывает влияние на механизм внутримолекулярной диффузии нефти. Испытания сорбента при различных дозировках, начальной концентрации нефти, времени контакта и температуры показало, что недорогая природная глина является перспективным и доступным средством для удаления сырой нефти из разливов.

В отличие от глин осадочная кремнистая горная порода опока не размокает в воде. Опока содержит большое количество оксидов кремния и алюминия. Это достаточно прочное микрозернистое и микропористое минеральное сырье. Авторы [24] показали возможность использования опоки в качестве сорбента, способного поглощать различные органические соединения из воды, и получили модифицированные сорбенты с высокой удельной поверхностью путем измельчения исходного материала, его обработки реагентами и гранулирования.

На основе глинистых пород производится много материалов, применяемых в строительстве. Одним из таких является керамзит, который получают обжигом со вспучиванием подготовленных глинистых гранул. Керамзит отличается главным образом своим ячеистым

строением, наличием внешней спекшейся оболочки, малым объемным весом при высокой прочности. Сорбционная способность модифицированного керамзита может составлять 0,45 кг нефти на 1 кг сорбента [6]. Керамзит, как достаточно дешевый и доступный искусственный материал, может быть использован в качестве сорбента в чистом и в модифицированном видах. Экономически выгодное решение проблемы очистки стоков промышленных и автотранспортных предприятий, автозаправочных станций и нефтехимических производств предложено в работе [25]. Авторы разработали локальную систему адсорбционной очистки вод от нефтепродуктов с использованием керамзитовых фильтров. Подготовка керамзита заключается в его многократной промывке дистиллированной водой и сушке при температуре 120–150 °С. Степень очистки в таких фильтрах составила 99,87% без применения дополнительных реагентов.

В статье [26] описан сорбент, полученный на основе керамзитового гравия, модифицированный бентонитовым порошком. Сорбент фракционного состава 0–4 мм продемонстрировал повышенную эффективность в поглощении тяжелых нефтепродуктов. Лучшая сорбционная способность в отношении сырой нефти составила 1–2,2 г/г. Оптимальное сорбционное насыщение достигалось в течение 10 мин, после чего наступало устойчивое состояние.

Другим объектом для модификации является слоистый силикат монтмориллонит, обладающий ярко выраженными сорбционными свойствами и способный к сильному набуханию благодаря своему строению. Авторы [27] изучали метод модифицирования поверхности монтмориллонита гексадецилтриметиламмонием (НДТМА). Суть метода состоит в замещении катионов на поверхности природного монтмориллонита на органические катионы НДТМА в его водном растворе.

В работе [28] рассматриваются возможности использования минералов группы монтмориллонитов – бентонитов в качестве сорбентов нефти, топлива и масел. Различия в физических свойствах бентонитов разных природных месторождений определяются их минеральным составом, структурными и кристаллохимическими особенностями породообразующего монтмориллонита ($Al_2O_3 \times 4SiO_2 \times H_2O$). В структуре монтмориллонита присутствует межслоевое пространство, в котором сосредоточены обменные катионы, что определяет физическую и физико-химическую основу сорбционной активности бентонитовых глинистых пород. Частицы бентонита характеризуются микро/мезо пористостью с размером пор от 20 до 500 Å, эффективным диаметром пор 1–7 нм и ионообменной способностью. Действие бентонита как минерального сорбента основано на ионообменном взаимодействии вследствие пропитки и диффузии жидких нефтепродуктов в массу сорбента.

Авторы [29] проводят сравнительный анализ структурных и адсорбционных свойств минеральной углеродсодержащей породы шунгита и аморфного бентонита, не содержащего углерода в своей структуре. Строение частиц бентонита коренным образом отличается от шунгита, но по химическому минеральному составу бентонит близок к шунгиту. Оба материала проявляют адсорбционную активность по отношению к различным органическим веществам, в измельченном состоянии способны эффективно очищать водные среды от нефтепродуктов и могут служить основой для получения сорбентов. Модификация и гидрофобизация бентонитов с использованием различных химических соединений (поверхностно-активные вещества, аммониевые соединения, амины, мочевины, акрилаты, сланцы, углеродные соединения) улучшает их сорбционные свойства [30].

Природные цеолиты, являясь каркасными алюмосиликатами и широко распространенным минеральным сырьем, обладают уникальным спектром свойств (адсорбционных, ионообменных, каталитических и др.). В качестве сорбентов из цеолитов используют шабазиты, мордениты и клиноптилолиты [6]. Они представляют собой сложные и многокомпонентные системы, модификацией поверхности цеолитов можно получить сорбенты нефтепродуктов и органических соединений с новыми свойствами. Для получения прочных и водостойких фильтрующих материалов из природных цеолитов их нагревают в печах с хлоридом и карбонатом натрия при 1000 °С, что приводит к вспениванию и увеличению объема и пористости в 5–20 раз. Каждый тип цеолитового сырья обладает индивидуальными свойствами, в том числе адсорбционными, степень изученности цеолитов различных месторождений неодинакова. Проведенные эксперименты с цеолитами Забайкалья и Ирана показали перспективность

их применения для сбора тяжелых нефтей (мазут) [31]. Нефтеемкость цеолитов различных месторождений составила от 1,94 до 2,84 г/г в зависимости от фракционного состава и морфологии частиц.

В исследовании [32] изучены свойства модифицированных цеолитсодержащих туфов месторождений Восточного Забайкалья. Установлено, что природные цеолитсодержащие туфы обладают хорошей адсорбционной способностью по отношению к нефтепродуктам. После термической модификации при температуре 350 °С достигается максимальная сорбционная емкость, что связано с удалением воды, координационно связанной с обменными катионами и кислородным каркасом, высвобождением микрокапилляров и увеличением поверхности адсорбции. Однако при повышении температуры до 600 °С сорбционная емкость снижается из-за процесса конденсации ОН-групп и разрушения функциональных активных центров в структуре.

Для улучшения сорбционных свойств природных цеолитов в работе [32] проводилась их химическая модификация с получением сорбентов с гидрофобизированной поверхностью. В качестве модификаторов использованы гексаметилдисилазан $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$ и тетраэтоксисилан $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$. Исследования показали, что максимальная сорбционная емкость для цеолитов наблюдается при pH 6–8 и температуре 22–27 °С. Сорбционная емкость модифицированных цеолитов по отношению к нефтепродуктам в модельных сточных водах составила 2,78–2,81 мг/г.

Обработка поверхности цеолитов кремнийорганическими соединениями делает ее гидрофобной, что улучшает сорбцию нефти из воды. Однако использование цеолитов в процессах очистки нефтезагрязненных водных сред изучено недостаточно. Эксперименты [33, 34] демонстрируют неоднозначные результаты. Авторы исследовали структуру и нефтеемкость органоминеральных сорбентов, полученных путем механоактивации и модификации цеолитовых пород (клиноптилолитов) с применением двух различных модификаторов: добавок полимера с функциональными амидными группами – полиакриламида (ПАА) и поливинилового спирта (ПВС). Полученные органоклиноптилолиты показали снижение нефтеемкости при содержании ПАА 5 и 10% и отсутствие изменений при 20% ПАА. Однако при использовании 20% ПВС, нефтеемкость увеличилась на 15–18% по сравнению с немодифицированным клиноптилолитом, при этом водопоглощение осталось высоким.

Перлит, горная порода вулканического происхождения, может служить важным сырьем для получения нефтяных сорбентов. Удельная поверхность и пористость природного перлита могут быть увеличены путем высокотемпературной обработки, известной как вспучивание. Химический состав перлита оказывает существенное влияние на процесс вспучивания, влияя на вязкость и поверхностное натяжение размягченной породы. На основе перлита создано множество нефтяных сорбентов.

Исследование [35] посвящено изучению адсорбирующих свойств вспученного перлита после обработки его поверхности искусственными полимерами – поливинилацетатом и поливинилхлоридом. Авторы определили оптимальные параметры обработки для фиксации молекул полимеров на поверхности перлита экспериментальным путем. Сначала поверхность перлита обрабатывалась раствором активатора (монохлорамин-ХБ) в этилацетате, затем материал пропитывался модификатором в виде растворов в бинарной смеси растворителей (циклогексанон-толуол, в соотношении 1:3). После сушки перлит приобретал гидрофобные свойства, его адсорбирующая способность по отношению к нефтепродуктам в статических условиях увеличивалась на 20–40%.

Методы модификации минерального сырья, описанные ранее, основаны на обработке материала в жидкой фазе, включающей нанесение раствора модификатора на поверхность частиц с последующим удалением растворителя в процессе сушки. Однако при обработке поверхности дисперсного материала растворами существует риск слипания отдельных частиц. Чтобы избежать этого, разрабатываются новые технологические процессы модификации, которые используют активные гидродинамические режимы, такие как обработка в механически перемещающемся, перемешиваемом, взвешенном слое сырья и комбинированная обработка. Для нанесения гидрофобных покрытий на дисперсные материалы в работе [36] использовался аппарат барабанного типа с цилиндрическим корпусом, обеспечивающий равномерную гидрофобизацию. В другом исследовании [37] была разработана технология

получения гидрофобных сорбентов для жидких углеводородов путем пропитки алюмосиликатного сырья в виброкипящем слое. В качестве гидрофобизирующего вещества применяли смесь полиэтилгидроксиксана с водным раствором изопропилового спирта в присутствии ненасыщенной жирной кислоты. Дополнительно проводилась активация сырья электромагнитным полем и акустическим воздействием.

Обработка в газовой фазе модифицирующих веществ

Новые возможности получения сорбентов на основе мелкодисперсного сырья открывает обработка в парогазовой фазе модифицирующих веществ или в газовой среде. В работе [38] предложен метод плазменно-химического осаждения из паровой фазы для модифицирования поверхности вспученного перлита. Эффективное перемешивание достигается использованием вращающегося плазменного реактора. После модификации материал становится супергидрофобным благодаря образованию тонкой полимерной пленки, при этом морфология частиц перлита остается неизменной.

Еще одним примером получения сорбента путем обработки в газовой среде является метод, описанный в работе [39]. Авторы предлагают проводить обжиг и обработку вермикулита углеводородами нефтяного происхождения (дизтопливо, флотский мазут, моторное масло, керосин, парафин) в струе раскаленных газов, образующихся при сгорании топлива в факеле форсунки. В результате получают углеродсодержащий сорбент с гидрофобным нанослоем, обладающий ионообменной активностью и высокой нефтеемкостью, подходящий для очистки вод от многокомпонентных загрязнений. Нужно отметить, что обжиг вермикулита в струе газов наиболее эффективен для легких и мелких фракций, при обработке крупных фракций качество сорбента снижается. Также процесс требует использования форсуночных устройств и компрессора для получения сжатого воздуха.

В работе [40] в качестве основы для получения сорбента использовали бентонит, изначально имеющий гидрофильные свойства. Для улучшения сорбционных характеристик бентонита был разработан способ его гидрофобизации путем обработки поверхности газовой смесью, полученной в результате пиролиза горючего сланца Коцебинского месторождения. Процесс гидрофобизации осуществлялся при параллельной загрузке бентонита со сланцем и нагреве в герметичном реакторе при температуре 600 °С. Для очистки сточных вод авторы [41] разработали композиционный сорбционно-активный материал на основе монтмориллонитсодержащей глины, модифицированной продуктами пиролиза шелухи кофе, путем их совместной карбонизации в муфельной печи.

Сорбенты нефтепродуктов из техногенного сырья

Одним из важных критериев при выборе сорбента является экономический показатель, в этой связи помимо природных материалов наибольший интерес представляют материалы техногенного происхождения и продукты переработки промышленных отходов неорганической природы.

В работе [42] исследована возможность использования техногенного мела (карбоната кальция) в качестве основы для получения гидрофобных сорбентов с магнитными свойствами, предназначенных для сбора нефти с водной и твердой поверхностей. Технологический мел является побочным продуктом производства нитроаммофоски из апатитового концентрата и накапливается в больших количествах в шламохранилищах. Для придания магнитных свойств сорбенту карбонат кальция подвергался термической активации с добавлением оксида железа (III). Для получения гидрофобных свойств в качестве поверхностного модифицирующего агента использовали кристаллическую стеариновую кислоту. Степень очистки воды от масла полученным сорбентом составила 83%. Поглощение нефти с водной поверхности происходило главным образом за счет гидрофобных взаимодействий. Гидрофобный компонент способствовал фиксации нефти, распределению сорбента в объеме нефти, что разрушало нефтяную пленку и формировало

сорбентно-нефтяные агрегаты. Магнитная составляющая сорбентов позволила эти агрегаты извлекать из воды с помощью магнитного поля.

Для решения проблемы накопления шламовых отходов в работе [43] изучена возможность переработки шламов содового производства, содержащих 60–65% карбоната кальция, с получением модифицированных гидрофобных материалов, обладающих высокой сорбционной активностью к нефти и нефтепродуктам. Для получения сорбентов шламы обрабатывали водными растворами метилсиликоната натрия или метилсиликоната калия с рабочей дозой 1,3–1,5 масс.%, после чего высушивали при температуре 20 °С. Нефтеемкость модифицированных сорбентов составила по бензину 1,2; по моторному маслу – 1,6; по нефти – 1,3 г/г. Сорбенты сохраняли плавучесть порядка 98% в течение 96 ч.

В статье [44] описана технология адсорбционной очистки сточных вод от нефтяных пленок и растворенных нефтепродуктов сорбентами на основе карбонатного шлама, являющегося отходом энергетики. Для получения гидрофобных порошкообразных сорбентов карбонатный шлам обрабатывали кремнийорганической жидкостью «Силор» с последующей сушкой при 150 °С. Нефтеемкость полученного сорбента составила 0,95 г/г, краевой угол смачивания – 115°. Для получения гранулированных сорбентов карбонатный шлам смешивали с жидким натриевым стеклом и полученные после термообработки при 700 °С гранулы размером до 2,5 мм пропитывали водной эмульсией «Силор». Полученные сорбенты рекомендованы для удаления нефтяных пленок с водной поверхности и для очистки сточных вод от растворенных нефтепродуктов в качестве загрузки в адсорбционные фильтры.

Высокую сорбционную способность проявляют некоторые отходы горнорудного производства, среди которых выделяются цеолиты [31]. В работе [45] изучена возможность получения гранулированного сорбента для ликвидации нефтеразливов методом агломерации цеолитовой пыли.

В работе [46] оценивались эффективность и скорость адсорбции для композиционных сорбентов, полученных на основе отходов горнодобывающей промышленности. При очистке сточных вод, загрязненных нефтью, лучший результат показали сорбенты на основе хвостов-отходов горно-обогажительных комбинатов, модифицированные гуматами натрия, которые получали из отходов бурого угольной добычи. Максимальная степень очистки модельных сточных вод составила 98,2%, а реальных сточных вод нефтеперерабатывающего завода – 96%.

К новым и малоизученным материалам для получения сорбентов нефти относятся пеностекла, которые преимущественно используются в качестве универсальных теплоизоляторов. Гранулы пеностекла являются отходами производства пеностекляных плит и щебня, а также могут быть получены из отходов стекла, непригодного для использования в стекольной промышленности. Пеностекла могут служить перспективным сорбционным материалом благодаря таким свойствам, как высокая пористость, плавучесть, устойчивость к температурным воздействиям, экологическая безопасность [47].

Исследования, представленные в работе [48], направлены на создание нефтесорбентов на основе пеностекла и выявление физико-химических закономерностей процессов нефтепоглощения на них. Для исследований авторы использовали образцы пеностекла, выпускаемого на Гомельском стекольном заводе. Гидрофобизация образцов пеностекла фракций 3–8 мм проводилась путем термической обработки в растворе силана. Гидрофобизированные образцы показали нулевое водопоглощение и высокую плавучесть (более 4 мес), в том числе для образцов, насыщенных нефтепродуктом, при этом десорбция нефтепродукта не наблюдалась. Для исследованных пеностекла кинетика нефтепоглощения в начальный период характеризуется наличием максимума, обусловленного механизмом процесса. По утверждению авторов работы, такие зависимости ранее не были известны.

Регенерация

Высокая стоимость эффективных сорбентов широкого спектра действия обуславливает необходимость разработки методов восстановления их функциональных свойств для повторного использования. В связи с этим в последние годы наблюдается

повышенный интерес исследователей к созданию регенерируемых сорбентов. Современные методы регенерации нефтесорбентов различаются в зависимости от природы материала сорбента [49, 50]. Авторы [7], классифицируя сорбенты по их способности к регенерации, выделяют два основных способа восстановления свойств нефтесорбентов: деструктивный и регенеративный. Нужно отметить, что большинство неорганических сорбентов на минеральной основе подвергаются многократной регенерации без значительного ухудшения основных свойств. Среди практически применимых методов регенерации следует отметить высокотемпературную термическую обработку, низкотемпературную тепловую обработку, химическую обработку, микробиологические методы, экстракцию и др. Для утилизации недорогих сорбентов, не подлежащих регенерации, может быть использовано сжигание. Однако для предотвращения выбросов токсичных веществ в атмосферу при сжигании необходимо проведение тщательной очистки отходящих газов. В связи с этим сжигание отработанных сорбентов, равно как и их захоронение, в настоящее время является непопулярным решением.

К многократно регенерируемым сорбентам относится керамзит ввиду прочности его гранул. Удаление нефтяной фазы из керамзита может быть осуществлено термическим методом или центрифугированием. Степень очистки нефтесодержащих сточных вод керамзитовым сорбентом после однократной термической регенерации практически не снижается, изменение зафиксировано с 99,87 до 99,85% [25]. Термически модифицированные цеолиты регенерируются промывкой горячей водой с последующим их обжигом при температуре 300 °С в течение 30 мин [32]. После обжига цеолиты приобретают рыхлую структуру и полностью восстанавливают свои сорбционные свойства. В работе [15] для восстановления свойств гидрофобного модифицированного сорбента на основе вермикулита применяется метод обжига отработанного сорбента, после чего проводится повторная модификация с использованием органических эмульсий.

Для восстановления сорбционных свойств и повторного использования модифицированного диатомита исследовалась возможность его регенерации химическими и термическими методами [22]. Химическую регенерацию отработанного сорбента осуществляли обработкой растворами соды, кислоты, водой при кипячении, ацетоном. После химической регенерации степень извлечения нефтепродуктов составила 46–68% (в зависимости от используемого реагента). Для термической регенерации сорбент обжигали в течение 1–2 ч в интервале температур 200–800 °С. Максимальная динамическая емкость сорбента после термической регенерации снизилась до 70–165 мг/л (в зависимости от температуры обработки). Регенерация при 400 °С дает наилучший результат – достигается высокая степень очистки от углеводородов и максимальное восстановление сорбционной емкости.

В работе [51] представлен метод восстановления свойств шунгитового сорбента, который используется для фильтрации сточных и ливневых вод от нефтепродуктов. Регенерация сорбента производится путем парогазовой активации при температурах 300–500 °С или обжигом на воздухе при 600–800 °С. После такой обработки сорбент практически полностью восстанавливает свою сорбционную активность или в некоторых случаях даже увеличивает ее. Авторы предполагают, что увеличение сорбционной способности на 5–30% по сравнению с исходным материалом обусловлено образованием слоя адсорбционно активного кокса за счет закоксовывания углеводородов на поверхности шунгитовой породы при высоких температурах.

Для повышения эффективности использования сорбентов в настоящее время разрабатываются более интенсивные методы регенерации с использованием электромагнитных полей, высоких и сверхвысоких частот, а также регенерация излучением [52]. В работе [53] были исследованы закономерности процесса регенерации диатомитового сорбента, загрязненного нефтепродуктами, в плазме диэлектрического барьерного разряда. Было установлено, что при многократной регенерации загрязненного сорбента его сорбционные свойства снижаются. Авторы определили, что наибольшее количество циклов сорбции и десорбции, которое можно использовать для многократного восстановления одного и того же сорбента без утраты его способности к поглощению, составляет пять циклов.

Анализ применяемых методов регенерации нефтесорбентов демонстрирует отсутствие универсальных технологий. Для каждого типа сорбента, исходя из его физико-химических

свойств, разрабатываются индивидуальные способы регенерации или утилизации. Однако такие методы часто являются сложными для реализации из-за необходимости использования сложного и громоздкого оборудования, а также из-за высоких материальных затрат. Более того, в некоторых случаях регенерация не способна полностью восстановить первоначальные качественные характеристики сорбента. Также стоит отметить, что количество циклов регенерации может быть ограничено, поскольку при многократном использовании происходит износ материала сорбента или повреждение его поверхности, например в результате высокотемпературной обработки в процессе регенерации [52]. Таким образом, для снижения затрат на разработку методов регенерации следует стремиться к балансу между качеством сорбента (его нефтеемкостными характеристиками) и стоимостью процесса регенерации, которая зависит от цены исходного сырья и применяемой технологии.

Опыт получения модифицированных сорбентов нефтепродуктов в Институте химии ДВО РАН

В Инженерно-технологическом центре Института химии проводятся расчетно-экспериментальные исследования, направленные на изучение и разработку технологических процессов модификации минеральных материалов в газовых и парогазовых средах. Результаты экспериментов показали, что основными технологическими операциями при получении таких материалов являются сушка, вакуумная обработка, модификация и охлаждение. В процессе сушки и вакуумной обработки происходит десорбция молекул физически связанной воды с поверхности частиц минерального сырья. Затем поверхность частиц подвергается модифицирующей обработке, а в процессе охлаждения формируются олеофильные и гидрофобные свойства материала. Для реализации этих технологий были разработаны и испытаны различные экспериментальные установки, обеспечивающие активные и пассивные гидродинамические режимы [54, 55].

Был проведен ряд экспериментов по модификации мелкодисперсных порошков в падающем слое в противотоке газифицированного модификатора. В качестве объектов исследования использовались порошки кварца, кварцево-галенитовой руды, карбонатные порошки фракций менее 0,5 мм. Было установлено, что качество гидрофобизирующей обработки возрастает с увеличением степени предварительного высушивания материала. Для эффективного удаления с поверхности порошка свободной и физически связанной влаги испытывались установки вихревого типа, совмещающие сушку сырья в закрученном потоке теплоносителя с раздельным генерированием модифицирующего газа [55]. Важно отметить, что аппараты со взвешенным слоем материала позволяли обрабатывать преимущественно мелкозернистое сырье. Для модификации крупнозернистого сырья была разработана, испытана и использована в промышленном варианте установка, в которой сырьевой материал находился в неподвижном состоянии в кассете внутри цилиндрической рабочей камеры, высушивался закрученным газовым потоком теплоносителя и затем обрабатывался модифицирующим газом [56]. Основные стадии процесса обработки представлены на рис. 1, *а*. На установке такого типа успешно в течение длительного времени производился модифицированный сорбент нефтепродуктов на основе керамзитового гравия для очистных сооружений ряда предприятий Приморского края. Однако опыт ее эксплуатации выявил ряд технологических проблем, связанных с неравномерным прогревом материала и необходимостью использования дополнительного оборудования.

С учетом практического опыта и проведенных исследований были испытаны варианты аппаратного оформления и технологических процессов получения модифицированных сорбентов, согласно которым обработка сырья осуществляется в неподвижном слое в рабочей камере установки, при этом атмосфера газифицированного модификатора формируется непосредственно в рабочей камере (рис. 1, *б-г*).

Обработка в неподвижном слое позволяет наносить гидрофобные покрытия не только на зернистое сырье, но и на волокнистые материалы, кусковые или колотые, такие как минеральная вата, вулканический туф, кирпич и др. В экспериментах в качестве модифицирующих веществ использовались углеводороды нефтяного происхождения. Покрытие на поверхности

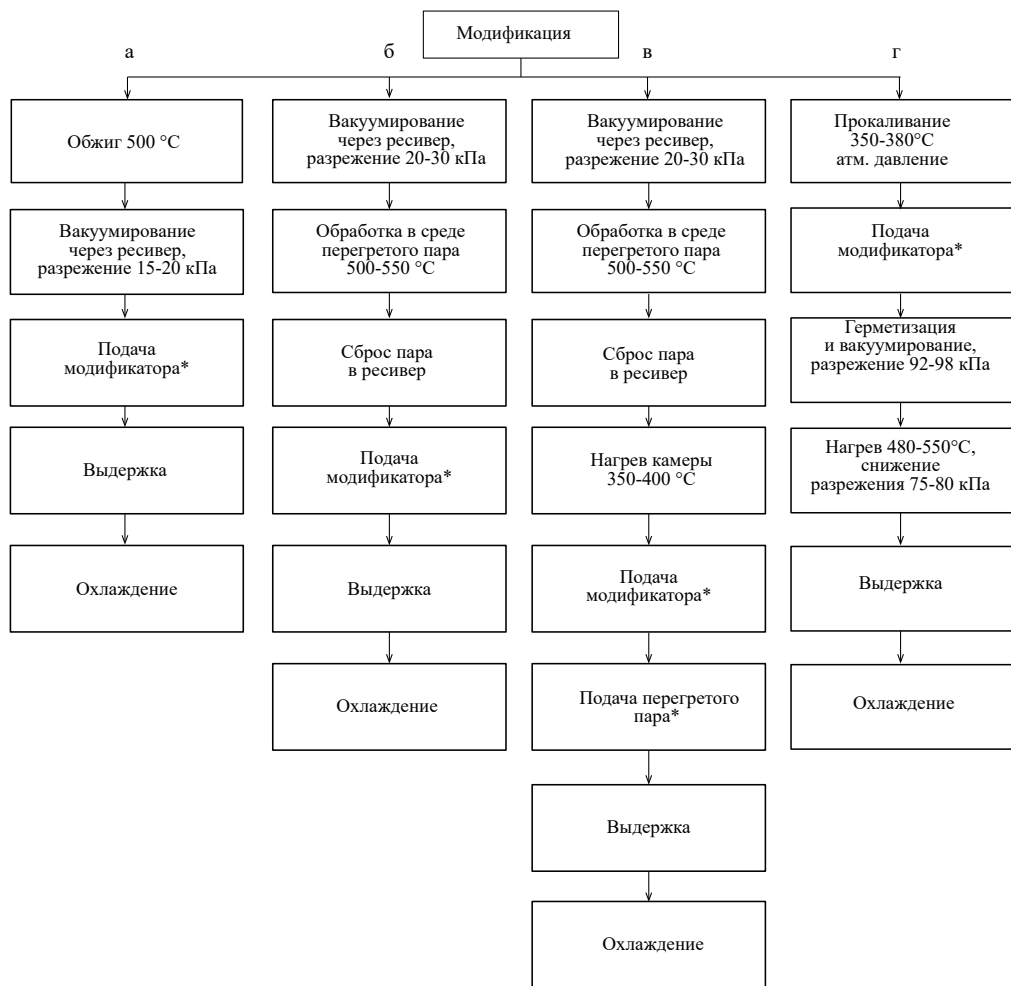


Рис. 1. Принципиальные схемы получения сорбентов методом обработки в газовой и парогазовой фазах модифицирующих веществ. Звездочкой отмечены процессы, при которых необходим контроль давления

минерального сырья формировалось в условиях перепада давления в процессе охлаждения материала [54]. Различия в режимах обработки определялись механизмом формирования покрытия на поверхности. Для высокотемпературных режимов 500–550 °С характерен каталитический крекинг, протекающий на поверхности разогретого алюмосиликатного материала (рис. 1, б). При низкотемпературных режимах 350–400 °С покрытие формируется за счет конденсации из газовой фазы (рис. 1, в). Для высокотемпературных режимов допустимо применение в качестве модификатора как тяжелых, так и среднестиллятных нефтепродуктов, что открывает возможность использовать дизельное топливо. Для низкотемпературных режимов оптимальны тяжелые дистиллятные нефтепродукты: вакуумный газойль, печное топливо, технические масла (в том числе отработанные), парафин [57].

Существенным недостатком технологических схем, представленных на рис. 1, а–в, является образование избыточного давления на этапе обработки перегретым водяным паром и при подаче модификатора, что вызывает необходимость контроля давления в рабочей камере.

Принципиальное отличие технологической схемы (рис. 1, г) заключалось в том, что нанесение модифицирующего покрытия осуществлялось в условиях разрежения до 98 кПа. Оптимальные режимы обработки для получения качественного покрытия были установлены экспериментально. Область изменения режимных параметров, температуры и разрежения

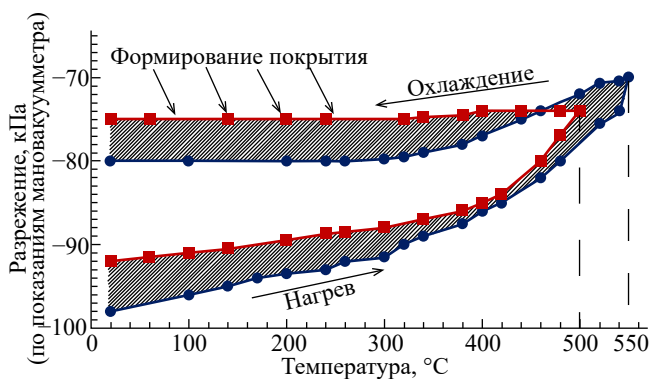


Рис. 2. Режимы термохимической модификации

в рабочей камере в зависимости от вида исходного сырья, типа модифицирующего вещества, степени загрузки установки представлены на рис. 2 (заштрихованный участок).

По указанным режимам были получены сорбенты на основе неорганических пористых алюмосиликатных материалов: керамзита фракционного состава 20–40 мм, вспученного перлита (3–4 мм), вспученного вермикулита (1,5–5 мм) и пеносиликата (2–8 мм).

В публикациях [58–60] представлены результаты анализа нового сырья для производства сорбентов нефтепродуктов – гранулированного пеносиликата, полученного при переработке отходов руды слюдяного сланца в Красноярском научном центре Сибирского отделения РАН на универсальном комплексе переработки техногенного сырья. Пеносиликатный материал состоит преимущественно из оксидов CaO , SiO_2 , Al_2O_3 . Исследования структуры показали высокую степень пористости материала, наличие развитой системы открытых и закрытых пор. Проведенные эксперименты подтвердили, что материал подвергается термохимическому модифицированию. Обработка пеносиликата в процессе модифицирования до температуры 550 °С не влияет на его пористость. Переход в кристаллическую форму происходит при нагреве выше температуры модифицирующей обработки, образование фаз зафиксировано только для образцов, обработанных при температуре 1140 °С. После модифицирования пеносиликат сохраняет аморфное состояние, что свидетельствует о его высокой активности как сорбционного материала.

Качество модифицированных сорбентов на основе керамзита, перлита, вермикулита, пеносиликата оценивали по основным свойствам: водопоглощению, сорбционной емкости, плавучести, значению статического угла смачивания на поверхности. Все полученные сорбенты показали высокую степень гидрофобности и олеофильности. Краевой угол смачивания составил для различных образцов от 90 до 147°. Подробное описание методики эксперимента и оценка погрешности измерений представлены авторами в статье [58]. На рис. 3 продемонстрированы результаты определения сорбционной емкости образцов, модифицированных мазутом марки М-100. В проведенных испытаниях в качестве модельного нефтепродукта был выбран один из основных продуктов нефтепереработки – дизельное топливо с диапазоном плотности 0,82–0,87 г/см³.

После испытаний на нефтеемкость образцы отработанных сорбентов подвергались регенерации методом термической обработки и дальнейшей реактивации сорбента в газовой фазе углеводородных соединений [61]. Разработанная авторами технологическая схема регенерации и ее аппаратурное оформление позволили за один этап обработки очистить отработанный сорбент от углеводородов и повторно его модифицировать. Регенерация осуществлялась в условиях, приближенных к условиям получения сорбента, за исключением операции прокаливания перед нанесением покрытия. В прокаливании при температурах 350–380° нет необходимости, так как отработанный сорбент изначально олеофилен и не содержит химически и механически связанной влаги. Влага, содержащаяся только в открытых порах, легко удаляется при нагреве. Результаты испытаний однократно регенериро-

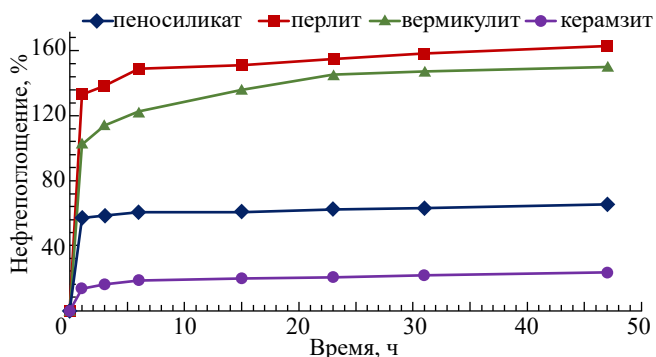


Рис. 3. Нефтепоглощающая способность модифицированных сорбентов

ванных сорбентов показали, что все основные свойства сорбентов не уступают первично модифицированным образцам.

Регенерированные сорбенты были испытаны на нефтепоглощение в течение 100 ч. Сорбционная емкость образцов на основе пеносиликата, керамзита, вермикулита изменилась незначительно. Образцы регенерированного сорбента на основе перлита через 100 ч испытаний показали снижение нефтепоглощения на 68% относительно первично модифицированных. Такое снижение нефтепоглощающей способности не связано с технологическими режимами регенерации, а обусловлено механическим разрушением сорбента при испытаниях, так как зерна вспученного перлита отличаются хрупкостью. Механическое разрушение материала приводит к изменению его пористой структуры и, соответственно, к снижению удерживающей способности регенерированного сорбента на основе перлита. Регенерированный сорбент на основе вермикулита сохраняет высокую нефтепоглощающую способность, так как в отличие от перлита гранулы вермикулита обладают упругой деформацией и не разрушаются в процессе испытаний. Объемно-пористая структура сорбента на основе пеносиликата и керамзита во время испытаний не изменилась, нефтепоглощающая способность регенерированных сорбентов практически не снизилась.

Таким образом, проведенные эксперименты на примере полученных сорбентов подтвердили преимущества технологических процессов модификации и регенерации методом обработки в газовой и парогазовой фазах углеводородных соединений.

Заключение

Современные исследования в области очистки водных объектов от нефти и нефтепродуктов обращают внимание на возможности широкого использования сорбционных методов с применением неорганических сорбентов, среди которых минеральное сырье как природного, так и искусственного происхождения является перспективным материалом для создания эффективных нефтесорбентов. Это обусловлено не только его высокой поверхностной активностью и химической стабильностью, но и доступностью по цене и экологической безопасностью. В последнее время все чаще применяются дисперсные сорбенты в форме порошка, гранул или крошки. Их модификация различными способами позволяет получить новые сорбционные материалы с улучшенными характеристиками. Сорбенты на основе минерального сырья могут использоваться для решения различных задач, таких как ликвидация аварийных разливов нефти и нефтепродуктов, в сорбирующих боновых заграждениях для локализации пятен разливов, в фильтрующих устройствах для очистки нефтесодержащих сточных вод.

Использование отходов промышленности и техногенных неорганических материалов для производства сорбентов нефтепродуктов является одним из важных и востребованных направлений исследований, что подтверждается публикациями последних лет. Все боль-

шее внимание уделяется разработке способов регенерации сорбентов для восстановления адсорбционных свойств и возможности повторного использования.

Среди широко применяемых методов модифицирования поверхности минерального сырья можно выделить обработку в растворах модифицирующих веществ. Обработка в растворах позволяет точно контролировать концентрацию и использовать широкий спектр модифицирующих веществ, включая органические соединения, кислоты, основания и другие реагенты. Это дает большую гибкость в выборе подходящего модификатора для конкретного применения. Публикации, посвященные обработке в газовой фазе модификаторов, встречаются реже, хотя этот подход имеет ряд преимуществ. Модифицирующие вещества, находящиеся в газовой фазе, могут проникать глубже в структуру материала. Обработка в газовой фазе обычно приводит к меньшей степени загрязнения сырья, поскольку не используются растворители, кроме того некоторые материалы могут подвергаться деградации при контакте с растворителями, поэтому обработка в газовой фазе предпочтительнее для сохранения их свойств. Однако стоит отметить, что этот метод может быть более требовательным к оборудованию и контролю условий проведения процесса.

Исследования, проведенные в Институте химии ДВО РАН, позволили разработать и успешно применить на практике ряд технологических процессов и устройств для модификации минерального сырья, в том числе техногенного, в газовой и парогазовой фазах модифицирующих веществ. Были получены гидрофобные, олеофильные, регенерируемые нефтесорбенты, соответствующие требованиям, предъявляемым к сорбентам для очистки сточных вод, а также для сбора разлитых нефтепродуктов. Эффективность разработанных методов получения сорбентов подтверждена изготовлением и успешным испытанием промышленных партий сорбирующих материалов для очистки воды от нефтепродуктов в реальных условиях.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Федеральная служба государственной статистики: социально-экономическое положение России. М., 2023. 360 с. URL: <https://rosstat.gov.ru/storage/mediabank/osn-12-2023.pdf> (дата обращения: 25.06.2024).
2. Постановление Правительства РФ от 31 декабря 2020 г. № 2451 (С изменениями и дополнениями от 11 декабря 2023 г.). 18 с. URL: <http://publication.pravo.gov.ru/Document/View/0001202101090019?index=1> (дата обращения: 25.06.2024).
3. Sharma V., Ramish A., Sahu O. Oil spill recovery techniques in petroleum industry: a review on treatment process // *Journal of Oil, Gas and Petrochemical Sciences*. 2021. N 3 (1). P. 1–5.
4. Asadpour R., Sapari N., Tuan Z., Jusoh H., Riahi A., Uka O. Application of Sorbent materials in Oil Spill management: A review // *Caspian Journal of Applied Sciences Research*. 2013. N 2. P. 46–58.
5. Hoang A.T., Nguyen X.P., Duong X.Q., Huynh T.T. Sorbent-based devices for the removal of spilled oil from water: a review // *Environmental Science and Pollution Research*. 2021. Vol. 28. P. 28876–28910.
6. Каменщиков Ф.А., Богомольный Е.И. Нефтяные сорбенты. Москва; Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2003. 268 с.
7. Малышкина Е.С. Классификация сорбентов, используемых в технологиях очистки сточных вод от нефтепродуктов // *Градостроительство и архитектура*. 2020. Т. 10, № 3. С. 26–34.
8. Bandura L., Wozuk A., Kołodynska D., Franus W. Application of Mineral Sorbents for Removal of Petroleum Substances: A Review // *Minerals*. 2017. Vol. 7 (3). 37.
9. Карапетян К.Г., Дорош И.В., Коршунов А.Д. Обзор неорганических сорбентов для ликвидации разливов нефти // *Южно-Сибирский научный вестник*. 2023. № 4 (50). С. 77–88.
10. Belousov P., Rumyantseva A., Kim K., Pokidko B., Milyutin V., Izosimova Y., Tyupina E. The use of natural filtration sorbents to solve the safety problems of industrial pollution facilities // *RT&A*. 2023. Vol. 18, N 5. P. 582–587.
11. Скирдин К.В., Казьмина О.В. Анализ нефтесорбентов: виды, свойства и эффективность применения // *Нефтехимия*. 2022. Т. 62, № 6. С. 797–815.
12. Vasileva J.V., Vasekha M.V., Tyulyaev V.S. Evaluation of the efficiency of sorbents for accidental oil spill response in the Arctic waters // *Journal of Mining Institute*. 2023. Vol. 264. P. 856–864.

13. Pavlov A., Vasileva Z., Smirnova I. Study of sorbents of oil and oil products for emergency oil spills response in the arctic seas // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 5th International Conference "Arctic: History and Modernity" 18–19 March 2020. Saint-Petersburg, Russia, 2020. P. 012158. DOI: 10.1088/1755-1315/539/1/012158.
14. Губкина Т.Г., Беляевский А.Т., Маслобоев В.А. Способы получения гидрофобных сорбентов нефти модификацией поверхности вермикулита органосилоксанами // Вестник МГТУ. 2011. Т. 14, № 4. С. 767–773.
15. Фокина Н.В. Перспективы использования сорбентов различной модификации при очистке природных сред от нефтепродуктов в условиях Кольского Севера // Вестник МГТУ. 2019. Т. 22, № 1. С. 101–108.
16. Гусев Г.И., Гушин А.А., Гордина Н.Е., Мельников А.А., Шильке М.А. Очистка сточных вод, содержащих нефтепродукты, сорбентом вермикулитом // Инновационные технологии защиты окружающей среды в современном мире: материалы Всероссийской научной конференции с международным участием молодых ученых и специалистов. Казань, 2021. С. 124–129.
17. Nguyen D., Vui T., Cho Y., Kim Y. Preparation of a highly porous clay-based absorbent for hazard spillage mitigation via two-step expansion of vermiculite // Minerals. 2021. Vol. 11, N 12. 1371.
18. Способ получения сорбентов для очистки воды от органических примесей: пат. 2206393 РФ / Шапкин Н.П., Постойкин В.В., Завьялов Б.Б., Нгуен Т.Н., Левчук Е.П., Кондратюк В.А.; заявл. 27.08.2001; опубл. 20.06.2003, Бюл. № 17.
19. Нифталиев С.И., Перегудов Ю.С., Мокшина Н.Я., Мэжри Р., Саранов И.А. Влияние термической активации глауконита на его влаго- и нефтеемкость // Экология и промышленность России. 2019. Т. 23, № 7. С. 42–47.
20. Перегудов Ю.С., Горбунова Е.М., Мэжри Р., Нифталиев С.И. Сорбционные свойства модифицированного глауконита // Сорбционные и хроматографические процессы. 2021. Т. 1, № 1. С. 51–59.
21. Peregudov Yu. S., Mejrı R., Gorbunova E. M., Niftaliev S. I. Glauconite-based sorbents for skimming oil and oil products // Condensed Matter and Interphases. 2020. Vol. 22, N 2. P. 257–265.
22. Бузаева М.В., Бульжев Е.М., Гусева И.Т., Климов Е.С. Очистка сточных вод от нефтепродуктов на модифицированном диатомите и регенерация сорбента // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки. 2011. № 4. С. 125–127.
23. Akpomie K.G., Onyeabo C.F., Ezeofor C.C., Ani J.U., Eze S.I. Natural aluminosilicate clay obtained from south-eastern Nigeria as potential sorbent for oil spill remediation // Journal of African Earth Sciences. 2019. Vol. 155. P. 118–123.
24. Шачнева Е.Ю. Получение сорбентов на основе минерального сырья // Журнал Белорусского государственного университета. Экология. 2022. № 2. С. 66–74.
25. Пестова Н.Ю. Система очистки нефтесодержащих вод с помощью керамзита // Евразийский союз ученых (ЕСУ). Химические науки. 2016. Т. 6, № 27. С. 118–120.
26. Pouraminia M., Torabiana A., Tehrani F. Application of lightweight expanded clay aggregate as sorbent for crude oil cleanup // Desalination and Water Treatment. 2019. Vol. 160. P. 366–367.
27. Ryu C., Yeo S. Vapor phase adsorption of trichloroethane using organically modified montmorillonite // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2010. Vol. 16, Issue 3. P. 441–447.
28. Корнев В.А., Рыбаков Ю.Н. Монтмориллонитовые сорбенты нефтепродуктов // Вестник науки и образования. 2017. № 10. С. 20–24.
29. Корнев В.А., Рыбаков Ю.Н., Чириков С.И. Сравнительная оценка структуры частиц и адсорбционных свойств шунгита и бентонита // Вестник науки и образования. 2015, № 9 (11). С. 20–23.
30. Корнев В.А., Рыбаков Ю.Н. Минеральные порошкообразные сорбенты типа бентонита для устранения разливов жидких нефтепродуктов в зонах перекачивания и хранения топлива // Проблемы современной науки и образования. 2015. № 12 (42). С. 79–83.
31. Мазлова Е.А., Мерициди И.А., Блиновская Я.Ю., Размахнин К.К., Куликова О.А. Преимущества и недостатки нефтяных сорбентов для ликвидации разливов на акватории в условиях низких температур // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2020. № 6 (297). С. 55–60.
32. Обуздина М.В. Природные и модифицированные цеолиты как адсорбенты нефтепродуктов из промышленных сточных вод // Вестник ИрГТУ. 2010. № 4 (44). С. 104–110.
33. Дабижа О.Н., Хамова Т.В., Шилова О.А. Механохимическая модификация цеолитовых пород полиакриламидом для получения нефтесорбентов // Неорганические материалы. 2023. Т. 59, № 10. С. 1164–1176.

34. Дабижа О.Н., Хамова Т.В., Шилова О.А. Механохимическое модифицирование цеолитовых пород поливиниловым спиртом для повышения их нефтеемкости // Неорганические материалы. 2022. Т. 58, № 12. С. 1383–1395.
35. Варданян М.А. Гидрофобизация вспученного перлита синтетическими полимерными материалами и изучение его сорбционных свойств // Вода и экология. 2017. № 2. С. 50–59.
36. Устройство для гидрофобизации порошкообразных материалов: пат. 2544699 РФ / Чернов М.А., Замахаев Ю.В., Колосов Г.Г., Гилева Л.И., Сагитова Н.З.; заявл. 02.09.2013; опубл. 20.03.2015, Бюл. № 8.
37. Способ получения сорбентов для жидких углеводородов: пат. 2340393 РФ / Шведчиков Г.В.; заявл. 10.02.2008; опубл. 10.12.2008, Бюл. № 34.
38. Gürsoya M., Karaman M. Hydrophobic coating of expanded perlite particles by plasma polymerization // Chemical Engineering Journal. 2016. Vol. 284. P. 343–350.
39. Месяц С.П., Остапенко С.П. Изменение морфологии поверхности вермикулита для получения сорбентов нефти на его основе // Вестник МГТУ. 2009. Т. 12, № 4. С. 747–750.
40. Кружалов А.В., Ромаденкина С.Б., Решетов В.А., Щипанова М.В. Способы получения гидрофобных сорбентов из природных материалов // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Химия. Биология. Экология. 2014. Т. 14, вып. 2. С. 39–42.
41. Везенцев А.И., Нгуен Х.Т., Соколовский П.В., Буханов В.Д., Милютин В.В., Конькова Т.В., Алехина М.Б. Композиционный сорбент на основе минерального и растительного сырья // Сорбционные и хроматографические процессы. 2015. Т. 15, вып. 1. С. 127–133.
42. Перегудов Ю.С. Магнитные нефтяные сорбенты на основе техногенных и природных неорганических материалов // Экология и промышленность России. 2021. Т. 25, № 2. С. 34–40.
43. Калинина Е.В., Глушанкова И.С., Рудакова Л.В. Модификация шламов содового производства для получения нефтяных сорбентов // Теоретическая и прикладная экология. 2018. № 2. С. 79–86.
44. Николаева Л.А. Очистка сточных вод ТЭС от нефтепродуктов гидрофобным карбонатным шламом // Теплоэнергетика. 2020. № 10. С. 79–85.
45. Pabis-Mazgaj E., Pichniarczyk P., Stempkowska A., Gawenda T. Possibility of using natural zeolite waste granules obtained by pressure agglomeration as a sorbent for petroleum substances from paved surfaces // Materials. 2022. N 15 (19). 6871.
46. Araslanova L, Kuznetsova E., Tuktarova I., Nazarov A. Development of oil product contaminated wastewater treatment technology using sorbents based on mining waste // International Conference on Efficient Production and Processing (E3S Web of Conferences). 2020. Vol. 161. 01030.
47. Самодолова О.А., Ульрих Д.В., Лонзингер Т.М., Денисов С.Е. Использование пеностекла (гранулированного) в очистке городских поверхностных сточных вод // Строительство: наука и образование. 2023. Т. 13, вып. 2. С. 131–143.
48. Kogan V.E., Zgonnik P.V., Shakhparonova T.S., Sobianina D.O., Suvorova Z.V. The physicochemical bases of oil and oil products absorption by glassy sorbents // Rasayan Journal of Chemistry. 2021. Vol. 14, N 3. С. 2006–2016.
49. Дидковский А.А. Методы регенерации сорбентов // Современные наукоемкие технологии. 2014. Т. 5, № 2. С. 101–102.
50. Шевцов М.Н., Бобровникова М.Ю., Еркович О.А. Современные технологии защиты водных ресурсов от загрязнений нефтегазового производства // Дальний Восток: проблемы развития архитектурно-строительного комплекса. 2019. № 1/2. С. 533–536.
51. Долина Л.Ф. Современная технология и сооружения для очистки нефтесодержащих сточных вод. Днепропетровск: Континент, 2005. 296 с.
52. Podvyaznikov M.L., Samonin V.V., Shevkina A.Yu., Chentsov M.S., Ivachev Yu.Yu. New generation sorption systems // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2010. Vol. 44. P. 485–490.
53. Гусев Г.И., Гущин А.А., Гриневич В.И., Извекова Т.В., Шаранов А.В. Воздействие диэлектрического барьерного разряда на диатомит, загрязненный нефтепродуктами // Сорбционные и хроматографические процессы. 2021. Т. 21, № 1. С. 60–68.
54. Tsybul'skaya O.N., Ksenik T.V., Yudakov A.A., Kisel A.A. Development of technology of producing the hydrophobic aluminosilicate sorbents for cleaning of water objects from organic pollutions // Procedia Environmental Science, Engineering and Management. 2019. Vol. 6, N 4. P. 535–545.
55. Tsybul'skaya O.N., Yudakov A.A., Ksenik T.V. Intercomponent mass transfer in swirling gas-dispersion flow with counterflow of components // International Journal of Energy for a Clean Environment. 2016. N 17. P. 241–259.

56. Yudakov A., Ksenik T., Tsybul'skaya O., Kisel A. Instrumentation and features of producing the oleophilic sorbent on the perlite basis // *Procedia Environmental Science, Engineering and Management*. 2021. Vol. 8, N 1. С. 103–113.

57. Волков Д.А., Чириков А.Ю., Буравлёв И.Ю., Перфильев А.В., Ярусова С.Б., Юдаков А.А. Газофазная тонкослойная гидрофобизация алюмосиликатов в газовой среде углеводородов // *Химическая технология*. 2019. Т. 20, № 14. С. 647–651.

58. Tsybul'skaya O.N., Ksenik T.V., Yudakov A.A., Pavlov M.V., Pavlov V.F. The research on the sorption properties of the x-ray amorphous silica foam // *Environmental Technology and Innovation*. 2021. Vol. 23. С. 101567.

59. Цыбульская О.Н., Ксеник Т.В., Юдаков А.А., Кисель А.А., Павлов В.Ф. Экспериментальное получение олеофильных материалов на основе отходов рудного сырья // *Вестник ДВО РАН*. 2020. № 6 (214). С. 99–108.

60. Цыбульская О.Н., Ксеник Т.В., Юдаков А.А., Кисель А.А., Павлов В.Ф. Модифицированные сорбенты из пеносиликатов. Кинетические особенности нефтепоглощения // *Вестник ДВО РАН*. 2022. № 6 (214). С. 122–134.

61. Цыбульская О.Н., Ксеник Т.В., Юдаков А.А. Регенерация олеофильных алюмосиликатных сорбентов: технологический процесс, аппаратурное оформление. *Вестн. ДВО РАН*. 2023. № 6 (232). С. 124–134.

REFERENCES

1. Federal'naya sluzhba gosudarstvennoy statistiki: Sotsial'no-ekonomicheskoye polozheniye Rossii = [Federal State Statistics Service: Socio-economic situation in Russia]. Moscow; 2023. 360 s. URL: <https://rosstat.gov.ru/storage/mediabank/osn-12-2023.pdf> (data obrashcheniya: 25.06.2024). (In Russ.).

2. Postanovleniye Pravitel'stva RF ot 31 dekabrya 2020 g. N 2451 (S izmeneniyami i dopolneniyami ot 11 dekabrya 2023 g.) = [Decree of the Government of the Russian Federation of December 31, 2020 N 2451 (As amended and supplemented on December 11, 2023)]. 2020. 18 s. URL: <http://publication.pravo.gov.ru/Document/View/0001202101090019?index=1> (data obrashcheniya: 25.06.2024). (In Russ.).

3. Sharma V., Ramish A., Sahu O. Oil spill recovery techniques in petroleum industry: A review on treatment process. *Journal of Oil, Gas and Petrochemical Sciences*. 2021;3(1):1–5.

4. Asadpour R., Sapari N., Tuan Z., Jusoh H., Riahi A., Uka O. Application of Sorbent materials in Oil Spill management: A review. *Caspian Journal of Applied Sciences Research*. 2013;(2):46–58.

5. Hoang A.T., Nguyen X.P., Duong X.Q., Huynh T.T. Sorbent-based devices for the removal of spilled oil from water: A review. *Environmental Science and Pollution Research*. 2021;28:28876–28910.

6. Kamenshchikov F.A., Bogomol'nyy Ye.I. Neftyanye sorbenty = [Oilsorbents]. Moskva; Izhevsk: Institut Komp'yuternykh Issledovaniy; 2003. 268 s. (In Russ.).

7. Malyshkina E.S. Klassifikatsiya sorbentov, ispol'zuyemykh v tekhnologiyakh ochistki stochnykh vod ot nefteproduktov = [Classification of sorbents used in wastewater treatment technologies from petroleum products]. *Gradostroitel'stvo i Arkhitektura*. 2020;10(3):26–34. (In Russ.).

8. Bandura L., Wozzuk A., Kołodynska D., Franus W. Application of Mineral Sorbents for Removal of Petroleum Substances: A Review. *Minerals*. 2017;7(3). 37.

9. Karapetyan K.G., Dorosh I.V., Korshunov A.D. Obzor neorganicheskikh sorbentov dlya likvidatsii razlivov nefti = [Review of inorganic sorbents for oil spill response]. *Yuzhno-Sibirskiy Nauchnyy Vestnik*. 2023;50(4):77–88. (In Russ.).

10. Belousov P., Rumyantseva A., Kim K., Pokidko B., Milyutin V., Izosimova Y., Tyupina E. The use of natural filtration sorbents to solve the safety problems of industrial pollution facilities. *RT&A*. 2023;18(5):582–587.

11. Skirdin K.V., Kaz'mina O.V. Analiz neftesorbentov: vidy, svoystva i effektivnost' primeneniya = [Analysis of oil sorbents: types, properties and effectiveness of use]. *Neftekhimiya*. 2022;62(6):797–815. (In Russ.).

12. Vasileva J.V., Vasekha M.V., Tyulyaev V.S. Evaluation of the efficiency of sorbents for accidental oil spill response in the Arctic waters. *Journal of Mining Institute*. 2023;264:856–864.

13. Pavlov A., Vasileva Z., Smirnova I. Study of sorbents of oil and oil products for emergency oil spills response in the arctic seas. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 5th International Conference "Arctic: History and Modernity" 18-19 March 2020, Saint-Petersburg, Russia*. 2020. 012158. DOI: 10.1088/1755-1315/539/1/012158.

14. Gubkina T.G., Belyayevskiy A.T., Masloboyev V.A. Sposoby polucheniya gidrofobnykh sorbentov nefi modifikatsiyey poverkhnosti vermikulita organosiloksanami = [Methods for producing hydrophobic oil sorbents by modifying the surface of vermiculite with organosiloxanes]. *Vestnik MGTU*. 2011;14(4):767–773. (In Russ.).
15. Fokina N.V. Perspektivy ispol'zovaniya sorbentov razlichnoy modifikatsii pri ochildke prirodnykh sred ot nefteproduktov v usloviyakh Kol'skogo Severa = [Prospects for the use of sorbents of various modifications when purifying natural environments from petroleum products in the conditions of the Kola North]. *Vestnik MGTU*. 2019;22(1):101–108. (In Russ.).
16. Gusev G.I., Gushchin A.A., Gordina N.E., Mel'nikov A.A., Shil'ke M.A. Ochildka stochnykh vod, soderzhashchikh nefteprodukty, sorbentom vermikulitom = [Treatment of wastewater containing petroleum products with vermiculite sorbent]. In: *Innovatsionnyye tekhnologii zashchity okruzhayushchey sredy v sovremennom mire: materialy Vserossiyskoy nauchnoy konferentsii s mezhdunarodnym uchastiyem molodykh uchenykh i spetsialistov*. Kazan'; 2021. S. 124–129. (In Russ.).
17. Nguyen D.C., Bui T.T., Cho Y.B., Yong Shin Kim Y.S. Preparation of a highly porous clay-based adsorbent for hazard spillage mitigation via two-step expansion of vermiculite. *Minerals*. 2021;11(12). 1371.
18. Shapkin N.P., Postoykin V.V., Zav'yalov B.B., Nguyen T.N., Levchuk E.P., Kondratyuk V.A. Sposob polucheniya sorbentov dlya ochildki vody ot organicheskikh primesey: pat. 2206393 RF; zayavl. 27.08.2001; opubl. 20.06.2003, Byul. N 17. (In Russ.).
19. Niftaliyev S.I., Peregudov Yu.S., Mokshina N.Ya., Mezhri R., Saranov I.A. Vliyaniye termicheskoy aktivatsii glaukonita na yego vlago- i nefteyomkost' = [The influence of thermal activation of glauconite on its moisture and oil capacity]. *Ekologiya i Promyshlennost' Rossii*. 2019;23(7):42–47. (In Russ.).
20. Peregudov Yu.S., Gorbunova E.M., Mezhri R., Niftaliyev S.I. Sorbtionnyye svoystva modifitsirovannogo glaukonita = [Sorptions properties of modified glauconite]. *Sorbtionnyye i Khromatograficheskiye Protsessy*. 2021;1(1):51–59. (In Russ.).
21. Peregudov Yu.S., Mejri R., Gorbunova E.M., Niftaliyev S.I. Glauconite-based sorbents for skimming oil and oil products. *Condensed Matter and Interphases*. 2020;22(2):257–265.
22. Buzayeva M.V., Bulyzhev E.M., Guseva I.T., Klimov E.S. Ochildka stochnykh vod ot nefteproduktov na modifitsirovannom diatomite i regeneratsiya sorbenta = [Wastewater treatment from petroleum products using modified diatomite and sorbent regeneration]. *Izvestiya Vuzov. Severo-Kavkazskiy region. Tekhnicheskiye Nauki*. 2011;(4):125–127. (In Russ.).
23. Akpomie K.G., Onyeabo C.F., Ezeofor C.C., Ani J.U., Eze S.I. Natural aluminosilicate clay obtained from south-eastern Nigeria as potential sorbent for oil spill remediation. *Journal of African Earth Sciences*. 2019;(155):118–123.
24. Shachneva E.Yu. Polucheniye sorbentov na osnove mineral'nogo syr'ya = [Preparation of sorbents based on mineral raw materials]. *Zhurnal Belorusskogo Gosudarstvennogo Universiteta. Ekologiya*. 2022;(2):66–74. (In Russ.).
25. Pestova N.Yu. Sistema ochildki neftesoderzhashchikh vod s pomoshchi keramzita = [Oily water purification system using expanded clay]. *Yevraziyskiy Soyuz Uchenykh (YeSU). Khimicheskkiye Nauki*. 2016;6(27):118–120. (In Russ.).
26. Pouraminia M., Torabiana A., Tehrani F. Application of lightweight expanded clay aggregate as sorbent for crude oil cleanup. *Desalination and Water Treatment*. 2019;160:366–367.
27. Ryu C., Yeo S. Vapor phase adsorption of trichloroethane using organically modified montmorillonite. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2010;16(3):441–447.
28. Kornev V.A., Rybakov Yu.N. Montmorillonitovyye sorbenty nefteproduktov = [Montmorillonite sorbents for petroleum products]. *Vestnik Nauki i Obrazovaniya*. 2017;(10):20–24. (In Russ.).
29. Kornev V.A., Rybakov Yu.N., Chirikov S.I. Sravnitel'naya otsenka struktury chastits i adsorbtsionnykh svoystv shungita i bentonita = [Comparative assessment of particle structure and adsorption properties of shungite and bentonite]. *Vestnik Nauki i Obrazovaniya*. 2015;9(11):20–23. (In Russ.).
30. Kornev V.A., Rybakov Yu.N. Mineral'nyye poroshkoobraznyye sorbenty tipa bentonita dlya us-traneniya razlivov zhidkikh nefteproduktov v zonakh perekachivaniya i khraneniya topliva = [Mineral powder sorbents such as bentonite for eliminating spills of liquid petroleum products in areas of fuel pumping and storage]. *Problemy Sovremennoy Nauki i Obrazovaniya*. 2015;12(42):79–83. (In Russ.).
31. Mazlova E.A., Meritsidi I.A., Blinovskaya Ya.Yu., Razmakhnin K.K., Kulikova O.A. Preimushchestva i nedostatki neftyanykh sorbentov dlya likvidatsii razlivov na akvatorii v usloviyakh nizkikh temperatur = [Advantages and disadvantages of oil sorbents for liquidation of spills in water areas at low temperatures]. *Zashchita Okruzhayushchey Sredy v Neftegazovom Komplekse*. 2020;6(297):55–60. (In Russ.).

32. Obuzdina M.V. Prirodnyye i modifitsirovannyye tseolity kak adsorbenty nefteproduktov iz promyshlennykh stochnykh vod = [Natural and modified zeolites as adsorbents for oil products from industrial wastewater]. *Vestnik IrGTU*. 2010;4(44):104–110. (In Russ.).
33. Dabizha O.N., Khamova T.V., Shilova O.A. Mekhanokhimicheskaya modifikatsiya tseolitovykh porod poliakrilamidom dlya polucheniya neftesorbentov = [Mechanochemical modification of zeolite rocks with polyacrylamide to obtain oil sorbents]. *Neorganicheskiye Materialy*. 2023;59(10):1164–1176. (In Russ.).
34. Dabizha O.N., Khamova T.V., Shilova O.A. Mekhanokhimicheskoye modifitsirovaniye tseolitovykh porod polivinilovym spirtom dlya povysheniya ikh nefteyemkosti = [Mechanochemical modification of zeolite rocks with polyvinyl alcohol to increase their oil capacity]. *Neorganicheskiye Materialy*. 2022;58(12):1383–1395. (In Russ.).
35. Vardanyan M.A. Gidrofobizatsiya vspuchennogo perlita sinteticheskimi polimernymi materialami i izucheniye yego sorbtionnykh svoystv = [Hydrophobization of expanded perlite with synthetic polymeric materials and study of its sorption properties]. *Voda i Ekologiya*. 2017;(2):50–59. (In Russ.).
36. Chernov M.A., Zamakhayev Yu.V., Kolosov G.G., Gileva L.I., Sagitova N.Z. Ustroystvo dlya gidrofobizatsii poroshkoobraznykh materialov: pat. 2544699 RF; zayavl. 02.09.2013; opubl. 20.03.2015, Byul. N 8. (In Russ.).
37. Shvedchikov G.V. Sposob polucheniya sorbentov dlya zhidkikh uglevodorodov: pat. 2340393 RF; zayavl. 10.02.2008; opubl. 10.12.2008, Byul. N 34. (In Russ.).
38. Gürsoya M., Karaman M. Hydrophobic coating of expanded perlite particles by plasma polymerization. *Chemical Engineering Journal*. 2016;284:343–350.
39. Mesyats S.P., Ostapenko S.P. Izmeneniye morfologii poverkhnosti vermikulita dlya polucheniya sorbentov nefi na ego osnove = [Changing the morphology of the vermiculite surface to obtain oil sorbents based on it]. *Vestnik MGTU*. 2009;12(4):747–750. (In Russ.).
40. Kruzhalov A.V., Romadenkina S.B., Reshetov V.A., Shchipanova M.V. Sposoby polucheniya gidrofobnykh sorbentov iz prirodnykh materialov = [Methods for producing hydrophobic sorbents from natural materials]. *Izv.Sarat. Un-ta. Nov. Ser. Ser. Khimiya. Biologiya. Ekologiya*. 2014;14(2):39–42. (In Russ.).
41. Vezentsev A.I., Nguyen Kh.T., Sokolovskiy P.V., Bukhanov V.D., Milyutin V.V., Kon'kova T.V., Alekhina M.B. Kompozitsionnyy sorbent na osnove mineral'nogo i rastitel'nogo syr'ya = [Composite sorbent based on mineral and plant raw materials]. *Sorbtsionnyye i Khromatograficheskiye Protssesy*. 2015;15(1):127–133. (In Russ.).
42. Peregudov Yu.S. Magnitnyye neftyanyye sorbenty na osnove tekhnogennykh i prirodnykh neorganicheskikh materialov = [Magnetic oil sorbents based on technogenic and natural inorganic materials]. *Ekologiya i Promyshlennost' Rossii*. 2021;25(2):34–40. (In Russ.).
43. Kalinina E.V., Glushankova I.S., Rudakova L.V. Modifikatsiya shlamov sodovogo proizvodstva dlya polucheniya neftyanykhs orbentov = [Modification of soda production sludge to obtain oil sorbents]. *Teoreticheskaya i Prikladnaya Ekologiya*. 2018;(2):79–86. (In Russ.).
44. Nikolayeva L.A. Ochistka stochnykh vod TES ot nefteproduktov gidrofobnym karbonatnym shlamom = [Treatment of wastewater from thermal power plants from oil products using hydrophobic carbonate sludge]. *Teploenergetika*. 2020;(10):79–85. (In Russ.).
45. Pabis-Mazgaj E., Pichniarczyk P., Stempkowska A., Gawenda T. Possibility of using natural zeolite waste granules obtained by pressure agglomeration as a sorbent for petroleum substances from paved surfaces. *Materials*. 2022;15(19). 6871.
46. Araslanova L., Kuznetsova E., Tuktarova I., Nazarov A. Development of oil product contaminated wastewater treatment technology using sorbents based on mining waste. *International Conference on Efficient Production and Processing (E3S Web of Conferences)*. 2020;161. 01030.
47. Samodolova O.A., Ul'rikh D.V., Lonzing T.M., Denisov S.E. Ispol'zovaniye penostekla (granulirovannogo) v ochistke gorodskikh poverkhnostnykh stochnykh vod = [Use of foam glass (granular) in the treatment of municipal surface wastewater]. *Stroitel'stvo: Nauka i Obrazovaniye*. 2023;13(2):131–143. (In Russ.).
48. Kogan V.E., Zgonnik P.V., Shakhparonova T.S., Sobianina D.O., Suvorova Z.V. The physicochemical bases of oil and oil products absorption by glassy sorbents. *Rasayan Journal of Chemistry*. 2021;14(3):2006–2016.
49. Didkovskiy A.A. Metody regeneratsii sorbentov = [Methods for regeneration of sorbents]. *Sovremennyye Naukoyemkiye Tekhnologii*. 2014;5(2):101–102. (In Russ.).
50. Shevtsov M.N., Bobrovnikova M.Yu., Yerkovich O.A. Sovremennyye tekhnologii zashchity vodnykh resursov ot zagryazneniy neftegazovogo proizvodstva = [Modern technologies for protecting water resources

from oil and gas production pollution]. *Dal'niy Vostok: Problemy Razvitiya Arkhitekturno-Stroitel'nogo Kompleksa*. 2019;(1/2):533–536. (In Russ.).

51. Dolina L.F. Sovremennaya tekhnologiya i sooruzheniya dlya ochistki neftesoderzhashchikh stochnykh vod = [Modern technology and facilities for treating oily wastewater]. Dnepropetrovsk: Kontinent; 2005. 296 s. (In Russ.).

52. Podvyaznikov M.L., Samonin V.V., Shevkina A.Yu., Chentsov M.S., Ivachev Yu.Yu. New generation sorption systems. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2010;(44):485–490.

53. Gusev G.I., Gushchin A.A., Grinevich V.I., Izvekova T.V., Sharanov A.V. Vozdeystviye dielektricheskogo bar'yernogo razryada na diatomit, zagryaznennyy nefteproduktami = [Impact of dielectric barrier discharge on diatomite contaminated with petroleum products]. *Sorbtsionnyye i Khromatograficheskiye Protssy*. 2021;21(1):60–68. (In Russ.).

54. Tsybul'skaya O.N., Ksenik T.V., Yudakov A.A., Kisel A.A. Development of technology of producing the hydrophobic aluminosilicate sorbents for cleaning of water objects from organic pollutions. *Procedia Environmental Science, Engineering and Management*. 2019;6(4):535–545.

55. Tsybul'skaya O.N., Yudakov A.A., Ksenik T.V. Intercomponent mass transfer in swirling gas-dispersion flow with counterflow of components. *International Journal of Energy for a Clean Environment*. 2016;(17):241–259.

56. Yudakov A., Ksenik T., Tsybul'skaya O., Kisel A. Instrumentation and features of producing the oleophilic sorbent on the perlite basis. *Procedia Environmental Science, Engineering and Management*. 2021;8(1):103–113.

57. Volkov D.A., Chirikov A.Yu., Buravlov I.Yu., Perfilev A.V., Yarusova S.B., Yudakov A.A. Gazo-faznaya tonkosloynaya gidrofobizatsiya alyumosilikatov v gazovoy srede uglevodorodov = [Gas-phase thin-layer hydrophobization of aluminosilicates in a gaseous medium of hydrocarbons]. *Khimicheskaya Tekhnologiya*. 2019;20(14):647–651. (In Russ.).

58. Tsybul'skaya O.N., Ksenik T.V., Yudakov A.A., Pavlov M.V., Pavlov V.F. The research on the sorption properties of the x-ray amorphous silica foam. *Environmental Technology and Innovation*. 2021;(23):101567.

59. Tsybul'skaya O.N., Ksenik T.V., Yudakov A.A., Kisel A.A., Pavlov V.F. Eks-perimental'noye polucheniye oleofil'nykh materialov na osnove otkhodov rudnogo syr'ya = [Experimental production of oleophilic materials based on ore waste]. *Vestnik of the FEB RAS*. 2020;6:99–108. (In Russ.).

60. Tsybul'skaya O.N., Ksenik T.V., Yudakov A.A., Kisel A.A., Pavlov V.F. Mo-difitsirovannyye sorbenty iz penosilikatov. Kineticheskiye osobennosti neftepgloshcheniya = [Modified sorbents from foam silicates. Kinetic features of oil absorption]. *Vestnik of the FEB RAS*. 2022;(6):122–134. (In Russ.).

61. Tsybul'skaya O.N., Ksenik T.V., Yudakov A.A. Regeneratsiya oleofil'nykh alyumosilikatnykh sorbentov: tekhnologicheskyy protsess, apparaturnoye oformleniye = [Regeneration of oleophilic aluminosilicate sorbents: technological process, instrumentation]. *Vestnik of the FEB RAS*. 2023;6:124–134. (In Russ.).