

УДК 66.067.8.081.3

DOI: 10.15372/KhUR2024563

EDN: CWLQTL

Олеофильные сорбенты на основе гранулированного пеносиликата: свойства и особенности регенерации

О. Н. ЦЫБУЛЬСКАЯ¹, Т. В. КСЕНИК¹, А. А. ЮДАКОВ¹, В. Ф. ПАВЛОВ²¹Институт химии ДВО РАН,
Владивосток, Россия

E-mail: ont55@mail.ru

²Красноярский научный центр СО РАН,
Красноярск, Россия

(Поступила 08.06.2023; после доработки 25.10.2023; принята к печати 22.12.2023)

Аннотация

Решение проблем экологической безопасности при очистке водных объектов от органических загрязнений неразрывно связано с разработкой новых сорбентов и совершенствованием технологий их получения. Для производства сорбентов успешно применяются различные материалы в дисперсном и гранулированном видах. Настоящая работа посвящена созданию и совершенствованию технологий производства сорбентов нефти и нефтепродуктов. В качестве основы для разработки новых сорбентов изучены свойства гранулированного пеносиликата, полученного из отсевов отходов горнообогатительных комбинатов. Методом термохимического модифицирования в парогазовой фазе углеводородов получены опытные партии олеофильных сорбентов. Установлено, что после термохимического модифицирования пеносиликат не изменяет свою пористую структуру и аморфное состояние, сохраняя высокую сорбционную активность. В работе исследован характер пористой структуры сорбентов и влияния пористости на основные свойства: нефтеемкость, влагосодержание и плавучесть. Результаты исследования модифицированного пеносиликата различных фракций показали низкую степень водопоглощения для образцов крупной и средней фракций. Минимальное водопоглощение установлено для модифицированного материала мелкой фракции, что связано с отсутствием пор в этих образцах. Определение нефтеемкостных характеристик свидетельствует о хорошей олеофильности и сорбционной емкости модифицированного пеносиликата по отношению к нефтепродуктам. В работе приведены результаты экспериментов по регенерации сорбента после отработки своего ресурса. Представлена разработанная опытно-промышленная установка для модифицирования и регенерации пористых сыпучих материалов в неподвижном слое. Предложена технологическая схема регенерации, позволяющая за один этап обработки регенерировать и повторно модифицировать отработанный сорбент без снижения его сорбционных свойств. Преимуществом разработанной технологии восстановления свойств сорбента является простота в осуществлении и экономическая рациональность. Повторно модифицированный сорбент сохраняет свои характеристики и, в первую очередь, сорбционные свойства по отношению к нефтепродуктам. Показана целесообразность разработки новых сорбентов нефтепродуктов на основе гранулированного пеносиликата.

Ключевые слова: пеносиликат, сорбенты, пористая структура, нефтеемкость, регенерация

ВВЕДЕНИЕ

Одной из глобальных экологических проблем современности является проблема загрязнения водной среды нефтью и нефтепродуктами. Предприятия нефтегазового комплекса, осуществляющие добычу нефти, разработку нефтяных месторождений и транспортировку углеводородного сырья, а также связанные с этой деятельностью выбросы и разливы, представляют серьезную угрозу для чистоты водных ресурсов. Примеров масштабных разливов нефти достаточно много, на ликвидацию их последствий уходят годы. Это может привести к экологическим катастрофам.

Большое количество публикаций, затрагивающих проблемы ухудшения экологической обстановки в связи с нефтяными загрязнениями, свидетельствует о растущем внимании к охране окружающей среды [1, 2]. В работе [3] проведено изучение экологических рисков, связанных с возможными разливами нефти в морских акваториях. Были использованы картографические сервисы, автоматическая идентификационная система и моделирование для выявления областей высокого риска в результате аварий в районах движения танкеров, расположения нефтехранилищ и нефтехимических баз в прибрежных районах Китая. Полученные в работе данные позволяют прогнозировать нефтяной разлив, его границы, провести анализ экологической проблемы и оперативно ее решить. В работах [4–6] дается представление о последних разработках и современных тенденциях в области очистки воды от нефтепродуктов, рассмотрены химические, физические, механические и биологические методы очистки, их преимущества и недостатки. Авторы прогнозируют, что будущие возможности развития технологий заключаются в разработке инновационных материалов, современного оборудования и в интеграции различных методов очистки.

Для очистки водных объектов от органических загрязнений широкое практическое применение находят сорбционные методы, т. к. они эффективны и экономически выгодны [7, 8]. Кроме того, адсорбционный метод – хорошо управляемый процесс. К его достоинствам можно отнести отсутствие вторичных загрязнений, высокую степень извлечения, простоту оборудования, возможность очистки поверхностных и сточных вод, а также возможность извлекать из воды растворенные, тонко эмульгированные или не смешивающиеся с ней углеводороды. В качестве сорбентов нефтепродуктов используются много-

образные природные и искусственно модифицированные материалы. Например, для обработки загрязненных поверхностей на месте аварии 29 мая 2020 г. в Норильске [9] использовались различные сорбенты нефтепродуктов на основе активированного угля, силикагеля, оксида алюминия, диоксида кремния, различных ионообменных смол, торфа и др. Основным объемом мазута, оказавшегося в озере в результате аварии в марте 2020 г. в Приморском крае [10], удалось собрать также с использованием сорбентов.

К современным сорбирующим материалам предъявляются высокие требования: высокая сорбционная способность по отношению к нефти и нефтепродуктам, высокая удерживающая способность и скорость поглощения загрязняющих веществ, экономичность, экологическая безопасность, производственная технологичность, возможность регенерации сорбента [11]. Правильный выбор сорбента или обоснованное сочетание нескольких сорбентов позволяют достичь максимально полного извлечения загрязняющих соединений. Немаловажно, чтобы сорбирующие материалы обладали достаточной механической прочностью и не разрушались под воздействием окружающей среды, например, от океанических волн или течений при очистке водных поверхностей, и не становились источниками вторичного загрязнения [12]. Сорбенты, используемые для удаления сырой нефти и нефтепродуктов, можно разделить на синтетические, природные неорганические и природные органические сорбенты. Синтетические сорбенты эффективны, но их недостаток заключается в высокой стоимости и сложности процесса синтеза.

Природные органические сорбенты широко используются для удаления нефтяных загрязнений из-за низкой стоимости и способности к биологическому разложению. Для очистки от разливов нефти применяют такие натуральные органические сорбенты, как рисовая шелуха, солома, хлопок, пальмовые и кокосовые волокна, жмых сахарного тростника, опилки и др. Преимущество растительных материалов заключается в их способности поглощать нефтепродукты в количествах, во много раз превышающих собственный вес. В [13, 14] анализируются методы модифицирования поверхности натуральных сорбентов для повышения основных характеристик: олеофильности, гидрофобности, сорбционной емкости. К перспективным сорбентам можно отнести торфяной мох (сфагнум). Установлено [15], что после обжига торфяного мха при 200–250 °С и модифицирования уксусной кислотой, помимо

сорбционной емкости он приобретает высокую плавучесть и способен очищать водную поверхность до остаточного содержания нефти в воде менее 0.03 г/л. Несмотря на привлекательность сорбентов на основе растительного сырья, регенерация отработанных сорбентов затруднительна, а утилизация требует затрат. С этой точки зрения интерес представляют неорганические материалы.

В работах, связанных с изучением свойств сорбентов на основе неорганических природных и искусственных материалов, особое внимание уделяется анализу их физических характеристик. Свойства сорбентов зависят от пористости, насыпной плотности (объемной массы), истинной плотности и связаны с природой компонентов, входящих в состав материала. Показана перспективность получения новых сорбентов на основе природных материалов, обладающих высокой сорбционной емкостью [16, 17]. Особое внимание уделено скорости нефтесорбции, удерживающей способности сорбента, а также возможности его повторного использования.

Для повышения сорбционной емкости используются различные методы обработки. Например, после прокаливании сорбционная емкость диатомита увеличивается с 0.5 до 1.3 г/г [18]. Вспученные перлит и вермикулит приобретают развитую удельную поверхность и очень высокую сорбционную емкость, однако под действием внешних физико-химических факторов способны возвращать поглощенные вещества в водную среду. В [19] исследована сорбционная способность природной алюмосиликатной глины, добытой на юго-востоке Нигерии, как потенциального сорбента для ликвидации разливов нефти. Для того чтобы сохранить низкую стоимость процесса очистки воды от нефти, природная глина использовалась без какой-либо модифицирующей обработки. Глину диспергировали в избытке дистиллированной воды, фильтровали, сушили, измельчали. Химический анализ показал, что оксид алюминия (19.8 %) и диоксид кремния (53.1 %) основные составляющие полученного алюмосиликатного сорбента, другие (оксиды щелочных металлов) присутствуют в меньших количествах. Пористая структура глины играет особую роль, оказывая влияние на механизм внутричастичной диффузии нефти. Испытания сорбента при варьировании его дозировки, начальной концентрации нефти, времени контакта и температуры показали, что недорогая природная неорганическая глина – перспективный и дешевый сорбент для удаления сырой нефти из разливов.

Для улучшения сорбционных характеристик неорганических материалов применяются методы модификации их поверхности органическими соединениями. Так, в наших работах [20, 21] в качестве модифицирующих веществ использованы дизельное топливо, мазут, техническое масло, высокоочищенный нефтяной парафин. Наилучшую сорбционную емкость до 2.33 г/г показал сорбент на основе вспученного перлита, модифицированного мазутом марки “М-100” (аналог MDO; ISO 8217:2017). В [22] представлены исследования алюмосиликатного минерала вермикулита, модифицированного по различным режимам, для его применения в качестве эффективного сорбента очистки воды и почвы от нефтепродуктов. Термически активированный вермикулит обрабатывали органическими эмульсиями с различной концентрацией. Полученный гидрофобный сорбент приобретал нефтеемкость до 6 г/г, влагоемкость 0.5 мас. % за три дня испытаний, сохранял плавучесть на воде более 10 суток. Изучена эффективность и скорость адсорбции для композиционных материалов, полученных на основе отходов горнодобывающей промышленности [23]. При очистке сточных вод, загрязненных нефтью, наилучший результат показали сорбенты на основе “хвостов-отходов” горно-обогатительных комбинатов, модифицированные гуматами натрия из отходов бурого угольной добычи. Для модельных сточных вод максимальная степень очистки составила 98.2 %, для реальных сточных вод нефтеперерабатывающего завода – 96 %. Высокопористый модифицированный сорбент на основе вермикулита получен в [24] двустадийным методом: обработкой 30 мас. % H_2O_2 при 60 °C и сушкой с использованием микроволнового излучения. Полученный сорбент показал степень очистки от органических соединений более 95 %, поглощающая способность составила 4.0–7.9 г/г.

Однако при практическом применении существующих сорбентов возникает ряд проблем. Не все сорбенты соответствуют необходимым требованиям по качественным характеристикам и по их стоимости, непригодны для массового производства, не разработаны надежные способы регенерации сорбентов, далеко не все технологии очистки водных объектов от нефтепродуктов являются ресурсосберегающими [25]. В связи с этим остается актуальным создание новых экологически безопасных технологий для получения сорбционных материалов, физико-химические и технологические свойства которых отвечают современным требованиям.

Высокоэффективные сорбенты широкого спектра действия, как правило, отличаются высокой стоимостью, поэтому немаловажное значение для сорбционных материалов имеет их способность восстанавливать свои свойства для повторного использования. В последние годы наметилась тенденция к разработке регенерируемых сорбентов. Существующие методы регенерации нефтесорбентов разнообразны и зависят от природы материала [26]. В [11] приведена классификация сорбентов по их способности к регенерации. Авторы выделяют деструктивные и регенеративные способы восстановления свойств нефтесорбентов. Практическое применение находят высокотемпературная термическая регенерация, низкотемпературная тепловая регенерация, методы химической обработки, микробиологические способы, экстракция и др. Недорогие сорбенты, которые невозможно подвергнуть регенерации, могут быть утилизированы путем сжигания. Однако для предотвращения выброса в атмосферу токсичных веществ при сжигании требуется тщательная очистка отходящих газов. Поэтому сжигание отработанных сорбентов также, как и их захоронение, в настоящее время непопулярно. Для восстановления свойств гидрофобного модифицированного сорбента на основе вермикулита проводят обжиг отработанного сорбента, после чего повторную модификацию органическими эмульсиями [22]. Описан способ восстановления свойств шунгитового сорбента [27]. Сорбент используется в качестве фильтрующего материала для очистки сточных и ливневых вод от нефтепродуктов. Его регенерация осуществляется путем парогазовой активации при температурах 300–500 °С или обжигом на воздухе при 600–800 °С. Сорбционная активность сорбента после такой обработки практически полностью восстанавливается или даже в ряде случаев повышается. Авторы предполагают, что повышение сорбционной способности на 5–30 % по сравнению с исходным материалом обусловлено образованием слоя адсорбционно-активного кокса в результате закоксовывания сорбированных на поверхности шунгитовой породы углеводородов при высоких температурах. В качестве метода регенерации углеродных нефтесорбентов, полученных из отходов угольных и деревообрабатывающих предприятий, предлагается применять крекинг [28]. Процесс крекинга предполагает разрыв цепочки тяжелых углеводородных фракций нефти и нефтепродуктов, находящихся в углеродном нефтесорбенте, и их сепарацию от более

легких фракций. Сам углеводородный материал не претерпевает изменений, поскольку получен при более высоких температурах. Сорбент с тяжелыми фракциями, оставшимися в порах, в дальнейшем может подвергаться реагентной очистке, или высокотемпературной обработке (пиролизу), или сжигаться. В случае реагентной обработки в дальнейшем необходима утилизация полученной смеси реагентов и нефтепродуктов. Для осуществления регенерации путем крекинга необходима крекинговая установка. В [29] в системах очистки сточных вод от нефтепродуктов в намывных фильтрах в качестве сорбента используют модифицированный диатомит. Его сорбционная емкость в динамических условиях достигает 250 мг/л при степени извлечения нефтепродуктов из воды 95 %. Для восстановления сорбционных свойств и повторного использования модифицированного диатомита исследовалась возможность его регенерации химическими и термическими методами [30]. Химическую регенерацию отработанного сорбента осуществляли обработкой растворами соды, кислоты, водой при кипячении, ацетоном. Для термической регенерации сорбент обжигали в течение 1–2 ч при 200–800 °С. После химической регенерации степень извлечения нефтепродуктов составила 46–68 % (в зависимости от используемого реагента). Максимальная динамическая емкость сорбента после термической регенерации снизилась от 250 до 70–165 мг/л (в зависимости от температуры обработки).

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 [31, 32]. В работе [33] исследована регенерация с использованием ультразвука на отработанном угольном сорбенте, насыщенном реактивным топливом. Результаты по обработке сорбента в ультразвуковой ванне с растворителем (30 мас. % бензола и 70 мас. % *n*-октана) показали очень низкую эффективность десорбционных процессов при проведении регенерации. Закономерности процесса регенерации диатомитового сорбента, загрязненного нефтепродуктами, в плазме диэлектрического барьерного разряда исследованы в [34]. Установлено, что при многократной регенерации диатомита его сорбционные свойства снижаются. Авторы определили, что максимальное число циклов сорбции/десорбции, которые можно использовать для многократной регенерации одного и того же

сорбента без потери сорбционной емкости составляет 5.

Анализ применяемых способов регенерации нефтесорбентов показывает, что не существует универсальных технологий. Для отдельных типов сорбентов в зависимости от их физико-химических характеристик разрабатываются наиболее подходящие методы регенерации или утилизации. При этом зачастую методы регенерации сложны в осуществлении из-за сложного или громоздкого оборудования и требуют значительных материальных расходов. В ряде случаев регенерация не позволяет полностью восстановить качественные характеристики сорбентов. Кроме того, количество циклов регенерации может быть ограничено, т. к. при неоднократном повторном использовании происходит износ материала сорбента или разрушение его поверхности, как в случае высокотемпературной обработки [31].

Таким образом, при создании новых сорбентов нефтепродуктов необходимо не только изучение их физико-химических характеристик, но и исследование способности восстанавливать свои адсорбционные свойства для повторного использования. Для экономической целесообразности разработки методов регенерации желательно руководствоваться соотношением «качество/цена», т. е. соотношением нефтеемкостных характеристик сорбента и затрат на его производство, зависящих от стоимости исходного сырья и разрабатываемой технологии.

Одним из перспективных сырьевых материалов для разработки новых нефтесорбентов является гранулированный пеносиликат, полученный на основе безотходной переработки техногенного рудного и нерудного сырья методом восстановительной плавки с разделением расплавленного материала на рентгеноаморфный пеносиликат стабильного химического состава и металлическую часть [35]. Нами проводились исследования возможности получения сорбента на основе гранулированного пеносиликата, полученного из отходов руды слюдяного сланца, для очистки загрязненных вод от органических веществ, в том числе нефтепродуктов [20]. Разработан метод термохимического модифицирования пеносиликата в парогазовой среде углеводородов и опытно-промышленная установка для реализации технологического процесса, получены опытные образцы материала. Были рассчитаны и экспериментально проверены оптимальные режимные параметры получения сорбента. Показано, что в результате термохимического модифицирования пеносиликат приобретает гид-

рофобные и олеофильные свойства. Результаты определения нефтеемкостных характеристик модифицированного пеносиликата показали хорошую сорбционную емкость по дизельному топливу, сопоставимую с другими алюмосиликатными сорбентами.

Цель настоящей работы – исследование свойств олеофильного сорбента на основе гранулированного пеносиликата, анализ его пористой структуры, оценка влияния характера пористости на основные технологические свойства (влагосодержание, нефтеемкость, плавучесть), экспериментальная проверка возможности повторного использования сорбента после его регенерации путем термохимической модификации в парогазовой фазе углеводородов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

В качестве объектов исследования были выбраны образцы гранулированного рентгеноаморфного пеносиликата, полученного из отсеков отходов горнообогатительных комбинатов. Методом отсева на ситах получали три фракции пеносиликата: крупную (Пк), среднюю (Пс) и мелкую (Пм). Для изучения возможности регенерации и повторного использования сорбентов отобраны образцы пеносиликата, полученного в процессе комплексной переработки отходов рудного сырья (Пр). В табл. 1 представлены характеристики образцов.

Методы исследования

Поверхность частиц пеносиликата различных фракций была изучена методами фотосъемки фотоаппаратом Nikon D800 (Япония), объектив MC ГЕЛИОС-40-2-Н 1.5/85 с удлинительными кольцами, и сканирующей микроскопии (СЭМ) при помощи конфокального сканирующего лазерного микроскопа LEXT OLS3100 (Olympus, Япония). Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводился с использованием автоматического рентгеновского дифрактометра D8 ADVANCE (Bruker, Германия) на CuK_α -излучении.

Влагосодержание в статических условиях по отношению к дистиллированной воде рассчитывали как отношение массы воды, содержащейся в образце, к массе сухого образца. Образцы материала погружали в воду и через установленные промежутки времени извлекали для измерений.

ТАБЛИЦА 1

Характеристики образцов

Параметр	Значение			
	Пк	Пс	Пм	Пр
Содержание оксидов в пеносиликате, мас. %:				
CaO	44.1	44.1	44.1	44.3
SiO ₂	37.1	37.1	37.1	29.5
Al ₂ O ₃	9.66	9.66	9.66	14.2
MgO	6.17	6.17	6.17	4.04
K ₂ O	0.529	0.529	0.529	4.15
TiO ₂	0.708	0.708	0.708	2.50
MnO	0.106	0.106	0.106	Н. о.
Fe ₂ O ₃	0.130	0.130	0.130	0.189
SrO	0.193	0.193	0.193	Н. о.
Na ₂ O	0.638	0.638	0.638	Н. о.
SO ₃	0.129	0.129	0.129	Н. о.
ZrO ₂	Н. о.	Н. о.	Н. о.	0.111
Фракционный состав, мм	3–5	1–3	>1	3–8
Объемно-насыпная плотность, кг/м ³	126	213	295	153
Истинная плотность, кг/м ³	2090–3020	2090–3020	2090–3020	2090–3020

Примечания. 1. Здесь и в табл. 2: Пк, Пс, Пм – образцы пеносиликата крупной, средней и мелкой фракций соответственно; Пр – образец пеносиликата, полученный в процессе комплексной переработки отходов рудного сырья. 2. Н. о. – параметр не определяли.

Для определения нефтепоглощающей способности образцов была выбрана весовая методика [20]. Нефтепоглощение в г/г определяли как отношение массы адсорбированного дизельного топлива к массе первоначальной пробы пеносиликата, взятой до испытаний. Отбор пробы осуществляли методом механического усреднения (или квартования). Для проведения испытаний были подготовлены 6 серий образцов пеносиликата. Каждая серия содержала 6 навесок с одинаковой массой (5 г). Для получения достоверных результатов эксперимент повторяли пятикратно. Навески помещались в одинаковые пластиковые пробирки с коническим дном и отверстиями внизу. Предварительно определяли массу пробирок и количество удерживаемого ей нефтепродукта, т. е. нефтеемкость самой тары, и это учитывали при расчете нефтеемкости образца пеносиликата. Так как адсорбция нефтепродукта поверхностью материала в большой степени зависит от времени контакта и температуры, испытания на нефтепоглощение проводили при 21 ± 3 °С в течение 5 ч с замером нефтепоглощения через контрольные промежутки времени. Все образцы пеносиликата вместе с пробирками погружали в дизельное топливо, через контрольный промежуток времени вынимали

по одному образцу из каждой серии, давали стечь избытку нефтепродукта и взвешивали. Массу адсорбированного нефтепродукта определяли расчетом разности между массой пробирки с сорбентом, насыщенным нефтепродуктом, и суммой масс загрязненной дизельным топливом пробирки и сорбента до испытаний. Измерения повторяли пятикратно и вычисляли среднее значение. В качестве модельного нефтепродукта выбрано дизельное топливо с диапазоном плотности 0.820–0.870 г/см³.

Остаточную концентрацию нефтепродуктов в воде определяли методом ИК-спектрофотометрии с использованием концентратомера “КН-3” (ПЭП “Сибэксприбор”, Россия) по стандартной методике.

Плавучесть пеносиликата в воде оценивали, руководствуясь рекомендациями, представленными в [36]. Для определения плавучести предварительно высушенные образцы сорбента массой 10 г помещали в контейнер, заполненный питьевой водой из водопровода. Для испытаний на плавучесть в воде в присутствии нефтепродукта образцы материала массой 10 г помещали в модельный раствор, содержащий 42 мг дизельного топлива на литр дистиллированной воды. Образцы выдерживали в жидкостях в течение 48 ч

в статическом положении. Осевшую фракцию через 3, 6, 24 и 48 ч извлекали, просушивали и определяли процент осевшей фракции.

Разработанная нами технология получения модифицированного пеносиликата предусматривает термообработку исходного материала с удалением влаги и модификацию в газовой фазе жидких или твердых углеводородных соединений [20]. Пеносиликат загружается на поддоны, которые помещаются в рабочую камеру установки для прокаливания, после чего рабочая камера интенсивно охлаждается до температуры окружающей среды. Нанесение покрытия производится в этой же рабочей камере без выгрузки прокаленного сырья. На поддоны с подготовленным материалом помещаются кюветы с необходимым расчетным количеством модифицирующего вещества. Камера герметизируется и вакуумируется. По достижении необходимого разрежения вакуумный насос отключается (по показаниям мановакуумметра разрежение составляет -96 кПа). В условиях разрежения открытые поры и тонкие капилляры по всему объему хорошо просушенного пеносиликата освобождаются от воздуха. Затем включается повторный нагрев, который необходим для перевода жидкого или твердого модифицирующего вещества в газовую фазу. Выдержка в течение 10–20 мин производится для полного испарения модифицирующего вещества. В процессе выдержки происходит его разогрев и образование газовой фазы углеводородных соединений (рабочего газа). Вследствие образования газовой фазы модифицирующего вещества, разрежение в рабочей камере незначительно снижается. Затем нагрев прекращается, камера с материалом остается загерметизированной до полного ох-

лаждения. В условиях разрежения рабочий газ заполняет все пространство камеры, что при охлаждении способствует лучшей адсорбции углеводородов на поверхности пор, образующих сплошную органическую пленку.

В качестве источника углеводородных соединений может быть использован широкий спектр модификаторов (мазут, парафин, дизельное топливо, отработанные масла и др.) из расчета 0.8–1.0 % от массы обрабатываемого материала. В экспериментах в качестве модифицирующего вещества использовался мазут марки “М-100” (аналог MDO; ISO 8217: 2017). Модифицированные образцы промаркированы следующим образом: МПк, МПс, МПм – крупная, средняя и мелкая фракции соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ структуры и свойств пеносиликата

Сорбционные свойства пеносиликата, влагосодержание, нефтепоглощение, плавучесть в большой степени зависят от пористой структуры материала, размера пор, морфологии поверхности частиц. Для изучения характера пористой структуры были проведены исследования на образцах пеносиликата различных фракций: Пк, Пс, Пм (см. табл. 1)

На рис. 1 представлены изображения, полученные макросъемкой образцов гранулированного пеносиликата. Очевидно, что образцы крупной и средней фракций (Пк и Пс) представляют собой высокопористые частицы губчатой структуры. Причем на частицах крупной фракции наблюдаются единичные особо крупные поры, так называемые “кратеры” (см. рис. 1, а).

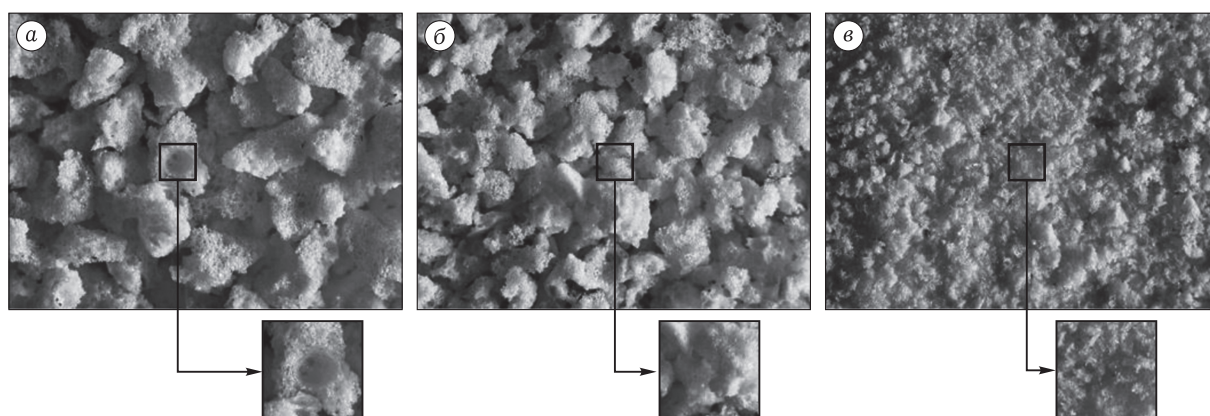


Рис. 1. Изображения образцов пеносиликата фракций Пк (а), Пс (б), Пм (в), полученные макросъемкой, пятикратное увеличение. Здесь и в рис. 2–4: Пк, Пс, Пм – образцы пеносиликата крупной, средней и мелкой фракции соответственно.

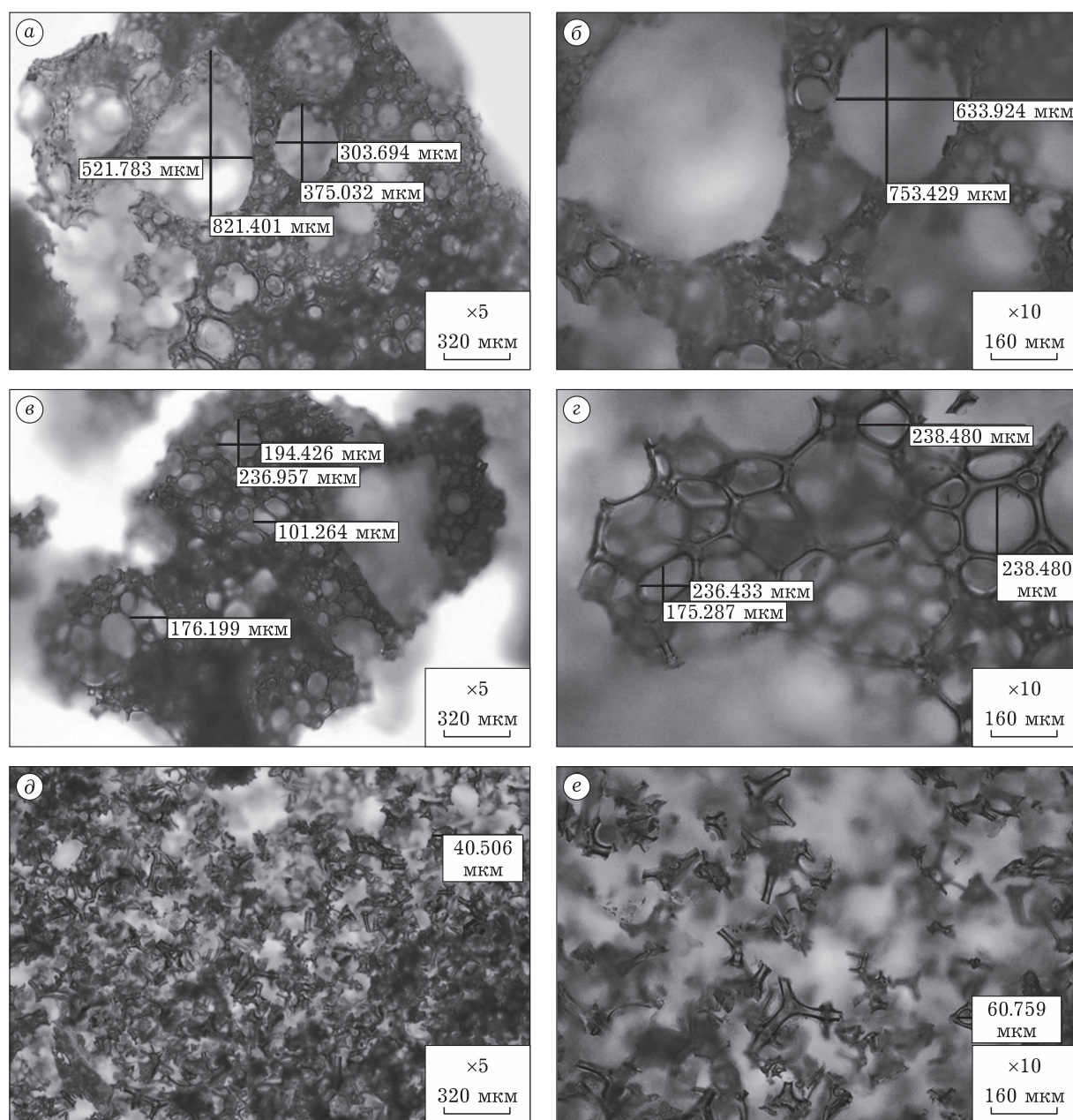


Рис. 2. Изображения фрагментов поверхности пеносиликата различного фракционного состава Пк (а, б), Пс (в, г), Пм (д, е) по данным сканирующей микроскопии. Обозн. образцов см. рис. 1.

Фрагменты поверхности частиц пеносиликата различных фракций при различном увеличении на сканирующем микроскопе представлены на рис. 2. Анализ СЭМ-изображений показал, что у крупной фракции пеносиликата наблюдаются поры – “кратеры”, достигающие размера 303–821 мкм для рассматриваемого участка поверхности (см. рис. 2, а и б). У частиц средней фракции наиболее крупные поры имеют размер 101–322 мкм для участка поверхности (см. рис. 2, в и г). Мелкая фракция пеносиликата

не имеет губчатой структуры, системы пор и капилляров (см. рис. 2, д и е).

Указанные образцы были использованы для получения олеофильных сорбентов. Изучение термической устойчивости пеносиликата в процессе модифицирования показало, что обработка при температурах 380 и 500 °С не изменяет характера пористости образцов [20]. Для уточнения температуры фазового перехода материала исследуемых образцов из аморфного состояния в кристаллическое было проведено исследо-

вание методом РФА. Результаты показали, что после модифицирующей обработки материал сохраняет рентгеноаморфное состояние. Образование фаз зафиксировано только для образцов, обработанных при 1100 °С. На дифрактограмме наблюдалась одна кристаллографическая фаза – геленит ($\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_7$) в тетрагональной сингонии.

После проведения модифицирования пеносиликата материал приобрел равномерную гидрофобность по всей поверхности. Краевой угол смачивания, характеризующий гидрофобность, на поверхности частиц крупностью 4–8 мм составил 142–145°.

Модифицированные и исходные образцы различных фракций были испытаны на влагосодержание в статических условиях по отношению к дистиллированной воде в течение 5 ч, результаты представлены на рис. 3. Видно, что водопоглощающая способность необработанного пеносиликата мелкой фракции (Пм) самая высокая, достигает значения 0.9 г/г (90 %). Материал хорошо смачивается и достигает максимального водонасыщения через 20–25 мин испытаний. Этот результат объясняется свойствами самого материала (силиката), его способностью поглощать влагу, отсутствием макропор и закрытых пор, наличием развитой геометрической поверхности, что подтверждается СЭМ-изображениями его структуры (см. рис. 2, д и е).

Олеофильные образцы МПм характеризуются наиболее низким значением влагосодержания (0.13 г/г), что объясняется отсутствием пористости. Характер изменения водопоглощающей способности для олеофильных образцов средней и крупной фракций показывает, что у МПк водопоглощение ниже, чем у МПс. Это можно объяснить наличием больших открытых пор (“кратеров”) в крупных частицах сорбента (см. рис. 2), т. к. в крупных порах хуже удерживается вода и при извлечении образца для взвешивания часть ее высвобождается из пор. Крупных пор в средней фракции материала меньше, поэтому его влагосодержание выше на 6–8 %.

На графиках (см. рис. 3) для образцов МПк, МПс, Пк и Пс можно наблюдать незначительное снижение влагосодержания через 60 минут испытаний, что связано с капиллярно-пористым строением материала. Вода, проникая в открытые поры и продвигаясь по капиллярам, частично разрушает их. Это уменьшает силы капиллярного действия в порах, поэтому изменяется способность пеносиликата удерживать воду. При извлечении образца для взвешивания он теряет большее количество воды, чем поглощает

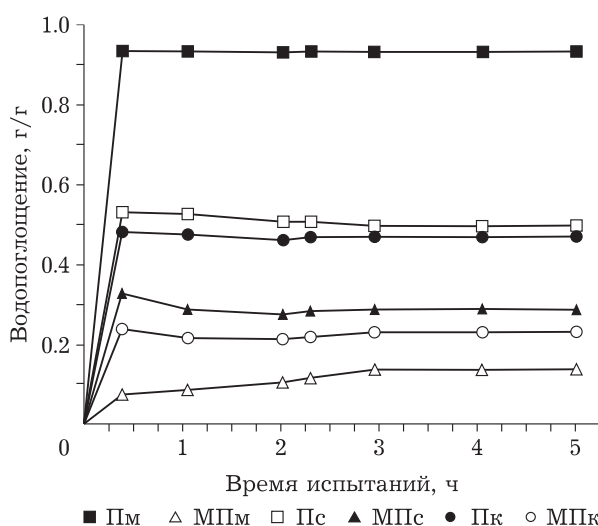


Рис. 3. Водопоглощающая способность пеносиликата. Здесь и в рис. 4: МПк, МПс, МПм – модифицированные мазутом олеофильные образцы пеносиликата крупной, средней и мелкой фракций соответственно. Обозн. других образцов см. рис. 1.

между взвешиваниями. Этот механизм подробно описан в работе [20]. Для образцов МПм и Пм уменьшения значений влагосодержания при измерениях не зафиксировано, что связано с отсутствием пористой структуры в материале.

Для оценки сорбционной способности водонасыщенного материала различных фракций по отношению к нефтепродуктам были проведены испытания водонасыщенных образцов. В качестве модельного нефтепродукта использовалось дизельное топливо. Испытания проводились при 23–25 °С в течение 5 ч. Лабораторные результаты позволили провести сравнительную оценку эффективности исходного и модифицированного материалов сорбировать нефтепродукты. Результаты представлены на рис. 4.

Самое высокое значение нефтеемкости (30 мас. %) показали олеофильные образцы МПм, что связано с их низкой водопоглощающей способностью. Влагосодержание мелкой фракции было минимально и, следовательно, при испытаниях олеофильная поверхность пеносиликата сорбировала наибольшее количество нефтепродукта. Сравнение значений нефтеемкости средней и крупной фракций модифицированного материала показывают более высокие значения для образцов МПк (но не выше значения для МПм), что объясняется наличием крупных объемных пор “кратеров”, имеющих олеофильную поверхность и их больший объем и, поэтому удерживающих большее количество нефтепродукта. Таким образом, для исследуемых модифици-

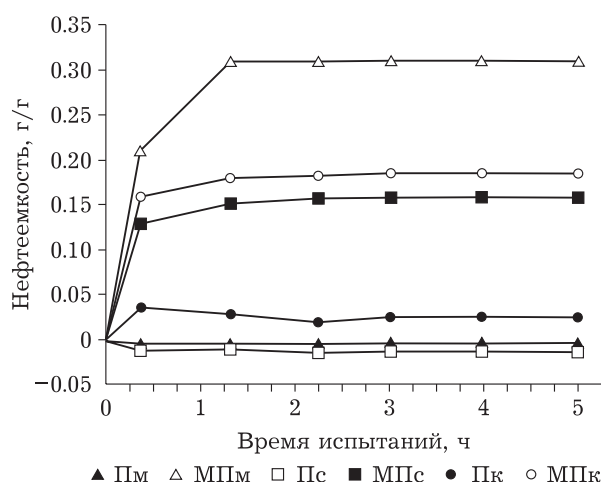


Рис. 4. Нефтемкость водонасыщенного олеофильного и необработанного материала. Обозн. образцов см. рис. 1 и 3.

рованных образцов представленных фракций, можно сделать вывод, что чем ниже влагосодержание, тем выше нефтемкость.

Испытания на нефтемкость образцов немодифицированного водонасыщенного пеносиликата показали, что для мелкой фракции не зафиксировано привеса, так как в материале отсутствуют поры. На графиках (см. рис. 4) результат для образца Пм представлен в виде зависимости, показывающей практически “нулевую нефтемкость”. В водонасыщенных пористых образцах средней фракции нефтепродукт частично замещает воду в порах на поверхности частиц. Принимая во внимание разницу удельной массы воды и нефтепродукта, можно объяснить снижение массы образцов. На графике (см. рис. 4) результат показан, как “отрицательная нефте-

ТАБЛИЦА 2

Плавучесть пеносиликата в воде в присутствии нефтепродукта

Образец	Плавучесть*, %			
	Продолжительность испытаний, мин			
	150	300	1440	2880
МПк	98 / 2	98 / 2	97 / 3	96 / 4
МПс	90 / 10	90 / 10	87 / 13	85 / 15
МПм	5 / 95	5 / 95	5 / 95	5 / 95
Пк	99 / 1	99 / 1	98 / 2	96 / 4
Пс	93 / 7	93 / 7	90 / 10	85 / 15
Пм	5 / 95	5 / 95	5 / 95	5 / 95

Примечание. МПк, МПс, МПм – модифицированные мазутом олеофильные образцы пеносиликата крупной, средней и мелкой фракций соответственно. Обозначения других образцов см. примечание к табл. 1.

* Осевшая фракция / материал держится на поверхности воды.

емкость” для образцов Пс. Для крупной фракции образца незначительный привес (0.035 г/г) связан с тем, что крупные поры образца Пк (“кратеры”) частично освободились от воды и при погружении в дизельное топливо нефтепродукт заполнил освободившиеся поры.

Результаты испытаний по определению плавучести показали, что модифицированный пеносиликат всех фракций сохранял 100 % плавучесть в течение 48 ч испытаний. Для необработанного материала наилучшие результаты зафиксированы для материала Пк, через двое суток масса осевшей фракции составила 32 %. Мелкая фракция необработанного пеносиликата не обладает плавучестью, т. к. материал обладает высокой насыпной плотностью и способностью поглощать воду. В первые 20 мин испытаний большая часть материала была насыщена водой и находилась на дне контейнера, через 120 мин испытаний 95 % материала Пм осело на дно.

Испытания на плавучесть в присутствии нефтепродукта проводили для всех типов образцов (Пк, Пс, Пм, МПк, МПс и МПм). Дизельное топливо образовывало равномерно распределенную пленку на поверхности воды. Результаты определения плавучести представлены в табл. 2. В первые минуты испытаний олеофильные образцы пеносиликата всех фракций активно собирали с поверхности воды нефтепродукт. Причем материал мелкой фракции образовал конгломераты между частицами материала и нефтепродуктом и практически в первые минуты испытаний осел на дно контейнера. Плавучесть олеофильного пеносиликата средней и крупной фракций остается высокой, процент осевшей фракции составляет 4–15 % через 48 ч испытаний. Хорошую плавучесть немодифицированного пеносиликата Пс и Пк можно объяснить тем, что частицы пеносиликата удерживаются пленкой нефтепродукта на поверхности воды.

После испытаний модифицированного пеносиликата на плавучесть в воде с добавлением нефтепродукта был проведен анализ модельного раствора. Остаточную концентрацию нефтепродуктов определяли методом ИК-спектрофотометрии. Анализ на эмульгированные и растворенные нефтепродукты показал, что степень очистки воды модифицированным пеносиликатом составляет 99.3–99.7 %.

Нужно отметить, что поглотительная способность по отношению к дизельному топливу у частиц необработанного пеносиликата незначительная, на поверхности воды остается хорошо заметная пленка нефтепродукта.

Таким образом, результаты проведенных испытаний на влагосодержание, нефтеемкость водонасыщенных образцов пеносиликата, плавучесть и степень очистки воды от нефтепродуктов показали, что немодифицированные образцы малоэффективны для использования в качестве нефтесорбента, поэтому в дальнейшем испытания проводились на модифицированных образцах.

Для определения нефтеемкости по дизельному топливу для неводонасыщенных сухих образцов олеофильного пеносиликата были проведены испытания в течение 5 ч. Сорбционная емкость определялась гравиметрически по разности масс исходного и насыщенного нефтепродуктом образца. Самая высокая степень нефтепоглощения до 80 % определена у мелкой фракции пеносиликата. Для крупной и средней фракций нефтепоглощение составило приблизительно одинаковое значение 45 %.

Регенерация

Для повышения эффективности использования сорбентов немаловажное значение имеет воз-

можность его многократного применения. Ранее при разработке сорбентов нефтепродуктов на основе керамзита, перлита, вермикулита был опробован способ регенерации отработанного сорбента путем обжига при 450–500 °С в сушильном шкафу и повторного модифицирования в опытно-промышленной установке [21].

Способность сорбентов на основе гранулированного пеносиликата восстанавливать свои сорбционные свойства была проверена на образцах МПР (см. табл. 1).

Для получения отработанного сорбента, с максимальной степенью насыщения нефтепродуктом, образцы были предварительно погружены в дизельное топливо на 48 ч. После этого был проведен эксперимент по регенерации загрязненных нефтепродуктом образцов МПР в опытно-промышленной установке, предназначенной для модифицирования материалов в парогазовой фазе углеводородов (рис. 5).

Образцы помещались в камеру нагрева 1. Нагрев производился до 450 °С при атмосферном давлении. Для этого рабочая камера была за-

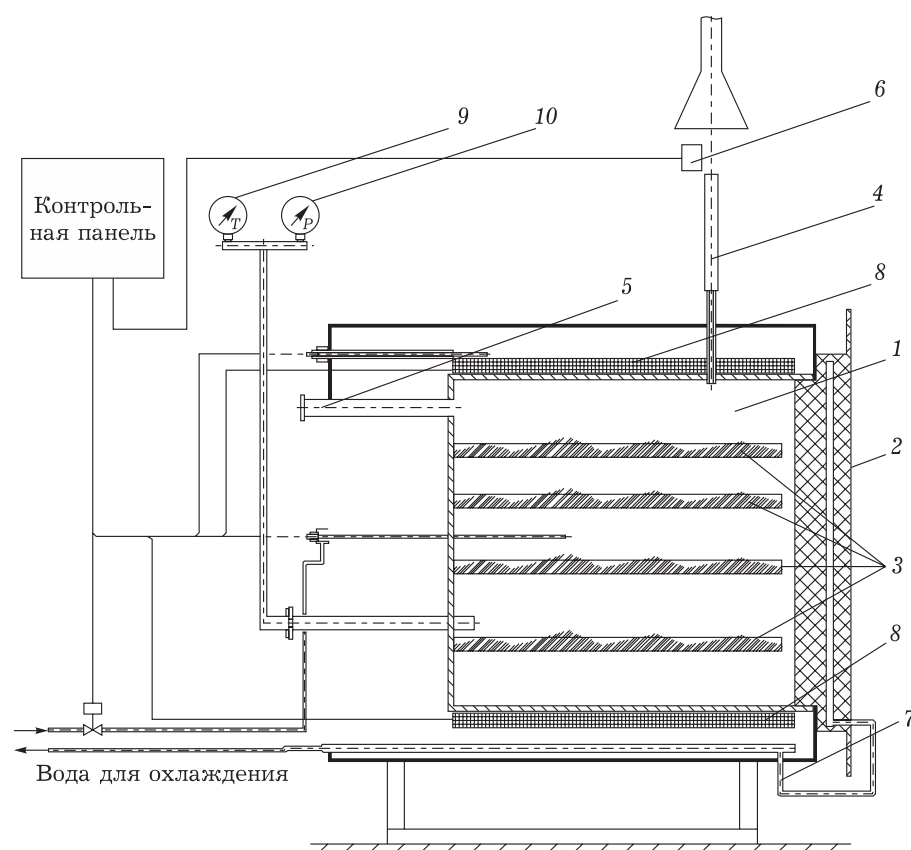


Рис. 5. Схема опытно-промышленной установки для модифицирования и регенерации сорбентов: 1 – камера нагрева, 2 – дверца с уплотнителем, 3 – материал для регенерации, 4 – технологический патрубок, 5 – конденсатор, 6 – датчик дымоуловитель, 7 – магистраль водяного охлаждения, 8 – нагреватели, 9 – датчик температуры, 10 – датчик давления.

герметизирована, но во избежание избыточного давления в рабочей камере установки, технологический патрубок 4 в верхней части камеры оставался открытым. В процессе нагрева происходила десорбция нефтепродуктов с поверхности частиц сорбента. Газифицированные углеводороды отводились через технологический патрубок 4 (в результате активной газификации воздух из рабочей камеры вытеснялся, что исключало вспышку паров). Частично происходила их конденсация на более холодных поверхностях установки: в патрубке (конденсаторе 5), предусмотренном на задней стенке рабочей камеры установки, а также на внутренней поверхности дверцы рабочей камеры 2. Окончание процесса активной десорбции фиксировали при помощи датчика дымоуловителя 6. Затем перекрывали технологический патрубок 4 для отвода газов и выключали нагрев камеры. Охлаждение камеры осуществлялось за счет подключения к магистрали водяного охлаждения 7. Вследствие снижения температуры в рабочей камере, более активная конденсация оставшихся газифицированных паров происходила в конденсаторе 5 и на дверце камеры. В герметично закрытой камере образовывалось незначительное разрежение – вакуум. Процесс снижения температуры в рабочей камере достаточно медленный и составляет 20–25 °С/ч. В результате падения давления снижается температура образования газовой фазы углеводородов, сконденсированных в рабочей камере. Поэтому в рабочей камере создается атмосфера газифицированных углеводородов (рабочий газ). Рабочий газ образуется при термическом разложении длинных углеводородных цепочек мазута (модифицирующего вещества) и дизельного топлива (загрязнителя), адсорбированных поверхностью частиц пеносиликата. Таким образом, в рабочей камере формируется атмосфера непредельных углеводородных соединений, контактирующих с активной поверхностью разогретого пеносиликата. При дальнейшем охлаждении камеры рабочий газ проникает в открытые поры и капилляры пеносиликата и формирует на стенках пор сплошную органическую пленку, которая постепенно достраивается в процессе охлаждения камеры без разгерметизации. По окончании процесса охлаждения в камере при температуре 27–30 °С разрежение составляет 10–12 кПа.

Нужно отметить, что в описанной технологической схеме отсутствует операция прокаливания для удаления влаги и подготовки поверхно-

сти материала перед нанесением олеофильного покрытия. Прокаливание необходимо при проведении первичного модифицирования пеносиликата для того, чтобы физико-механически и физико-химически связанная влага, содержащаяся в открытых порах и капиллярах пеносиликата испаряясь, не препятствовала формированию сплошной олеофильной пленки на поверхности. В случае проведения регенерации и повторного модифицирования отработанный сорбент изначально олеофилен и не содержит химически и механически связанной влаги, а может содержать влагу только в открытых порах, которая легко удаляется при нагреве.

Таким образом, проведенные эксперименты показали, что за один этап обработки в опытно-промышленной установке возможно провести не только регенерацию отработанного сорбента путем обжига, но и его повторное модифицирование. Процесс регенерации с повторным модифицированием осуществляется гораздо быстрее, проще и экономически выгоднее, т. к. не требуется стадия прокаливания материала, нет необходимости расхода модификатора и использования вакуумного насоса для создания разрежения в рабочей камере, как при первичном модифицировании.

После проведения регенерации были проверены основные свойства полученного сорбента. Результаты показали, что основные свойства сорбента, не уступают первично модифицированному пеносиликату. Для регенерированного пеносиликата краевой угол смачивания составил 140–145° для образцов крупностью 4–8 мм. Сорбционная емкость по дизельному топливу определялась для неводонасыщенных образцов пеносиликата и составила 78–88 % для первично модифицированных образцов. Для регенерированного пеносиликата сорбционная емкость практически не снизилась и составила 78–86 %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На примере гранулированного пеносиликата, полученного из отсевов отходов горнообогательных комбинатов, показана возможность получения олеофильного сорбента для очистки воды от органических соединений. Установлено, что после термохимического модифицирования в парогазовой фазе углеводородов пеносиликат не изменяет свою пористую структуру и аморфное состояние, сохраняя высокую сорбционную активность.

Результаты исследования водопоглощающей способности модифицированного пеносиликата различных фракций показали низкое влагосодержание (23–29 %) для образцов крупной и средней фракций. Минимальное влагосодержание (13 %) показал материал мелкой фракций (менее 1 мм), что связано с отсутствием пор в этих образцах.

Определение нефтеемкости модифицированного пеносиликата в течение 5 ч показало хорошую поглощающую способность по дизельному топливу для крупной и средней фракции (43.4–44.9 %) и высокую для мелкой фракции (79.3 %). Следует отметить, что при испытаниях образцов на плавучесть мелкая фракция модифицированного пеносиликата характеризуется отсутствием плавучести в воде в присутствии нефтепродукта. Учитывая высокую нефтеемкость мелкой фракции, этот материал можно рекомендовать в качестве фильтрующей загрузки в засыпных фильтрах для очистки воды. Хорошая плавучесть средней и крупной фракций модифицированного пеносиликата позволяет использовать его не только в фильтрах, но и в боновых заграждениях.

Отработанный модифицированный пеносиликат может быть повторно использован в качестве сорбента после регенерации и модифицирования в опытно-промышленной установке. Проведенные эксперименты по регенерации показали возможность получения модифицированного пеносиликата за один этап обработки при 400–450 °С и перепаде давления в рабочей камере 10–12 кПа.

Повторно модифицированный сорбент сохраняет свои характеристики и, в первую очередь, сорбционные свойства по отношению к нефтепродуктам. Преимуществами разработанной технологии восстановления свойств сорбента являются простота исполнения и экономическая рациональность.

Кроме того, модифицированный пеносиликат по комплексу основных свойств (олеофильность, гидрофобность, плавучесть, сорбционная емкость, регенерируемость, экологическая безопасность) сопоставим с широко применяемыми в промышленной практике отечественными сорбентами нефтепродуктов (например, С-ВЕРАД; НЕС; RX-SorbRX), а также с сорбентами на основе керамзита и перлита, полученными по технологии, разработанной в Институте химии ДВО РАН.

Результаты работы позволяют сделать вывод о целесообразности разработки новых сорбентов нефтепродуктов на основе гранулированного пеносиликата.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН, тема № FWFN(0205)–2022–0002.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Aljamali N. M., Al Najim M. M., Alabbasy A. J. Treatment of oil spills and heavy metals in environment // *Int. J. Metall. Alloys*. 2021. Vol. 7, No. 1. P. 9–16.
- 2 Galieriková A., Materna M. World seaborne trade with oil: one of main cause for oil spills? // *Transp. Res. Procedia*. 2020. Vol. 44. P. 297–304.
- 3 Zhu G., Xie Z., Xu H., Wang N., Zhang L., Mao N., Cheng J. Oil spill environmental risk assessment and mapping in coastal China using automatic identification system (AIS) data // *Sustainability*. 2022. Vol. 14, No. 10. Art. 5837.
- 4 Medeiros A. D. M. de, Silva Junior C. J. G., De Amorim J. D. P., Durval I. J. B., Costa A. F. S., Sarubbo L. A. Oily wastewater treatment: methods, challenges, and trends // *Processes*. 2022. Vol. 10, No. 4. Art. 743.
- 5 Abuhasel K., Kchaou M., Alquraish M., Munusamy Y., Jeng Y. T. Oily wastewater treatment: overview of conventional and modern methods, challenges, and future opportunities // *Water*. 2021. Vol. 13, No. 7. Art. 980.
- 6 Adetunji A. A., Olaniran A. O. Treatment of industrial oily wastewater by advanced technologies: a review // *Appl. Water Sci.* 2021. Vol. 11, No. 6. Art. 98.
- 7 Gao B. Grand challenges in sorption technologies // *Front. Environ. Chem.* 2020. Vol. 1. Art. 6.
- 8 Oliveira L. M. T. M., Saleem J., Bazargan A., Duarte J. L. S., McKay G., Meili L. Sorption as a rapidly response for oil spill accidents: a material and mechanistic approach // *J. Hazard. Mater.* 2020. Vol. 407. Art. 124842.
- 9 В Норильск за сутки доставили 19 тонн сорбентов для сбора нефтепродуктов // РИА новости : сайт. URL: <https://ria.ru/20200627/1573557951.html> (дата обращения: 25.05.23).
- 10 Хронология крупнейших случаев разлива нефти и нефтепродуктов в России // ТАСС : сайт. URL: <https://tass.ru/info/8641491> (дата обращения: 25.05.23).
- 11 Малышкина Е. С. Классификация сорбентов, используемых в технологиях очистки сточных вод от нефтепродуктов // *Градостроительство и архитектура*. 2020. Т. 10, № 3. С. 26–34.
- 12 Bhardwaj N., Bhaskarwar A. N. A review on sorbent devices for oil-spill control // *Environ. Pollut.* 2018. Vol. 243, Pt. B. P. 1758–1771.
- 13 Zamparas M., Tzivras D., Dracopoulos V., Ioannides T. Application of sorbents for oil spill cleanup focusing on natural-based modified materials: a review // *Molecules*. 2020. Vol. 25, No. 19. Art. 4522.
- 14 Abdelwahab O., Nasr S. M., Thabet W. M. Palm fibers and modified palm fibers adsorbents for different oils // *Alexandria Eng. J.* 2017. Vol. 56, No. 4. P. 749–755.
- 15 Rotar O. V., Iskrizhitskaya D. V., Iskrizhitsky A. A., Oreshina A. A. Cleanup of water surface from oil spills using natural sorbent materials // *Procedia Chem.* 2014. Vol. 10. P. 145–150.
- 16 Asadpour R., Bin Sapari N. B., Tuan Z. Z., Jusoh H., Riahi A., Uka O. K. Application of sorbent materials in oil spill management: a review // *Caspian J. Appl. Sci. Res.* 2013. Vol. 2, No. 2. P. 46–58.
- 17 Cortez J. S. A., Kharisov B. I., Quezada T., Hernandez T. E. S. Micro- and nanoporous materials capable of absorbing solvents and oils reversibly: the state of the art // *Pet. Sci.* 2017. Vol. 14. P. 84–104.

- 18 Bandura L., Wozuk A., Kołodyńska D., Franus W. Application of mineral sorbents for removal of petroleum substances: a review // *Minerals*. 2017. Vol. 7, No. 3. Art. 37.
- 19 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 // *J. Afr. Earth. Sci.* 2019. Vol. 155. P. 118–123.
- 20 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 // *Environ. Technol. Innovation*. 2021. Vol. 23. Art. 101567.
- 21 Yudakov A., Ksenik T., Tsybul'skaya O., Kisel A. Instrumentation and features of producing the oleophilic sorbent on the perlite basis // *Procedia Environ. Sci. Eng. Manag.* 2021. Vol. 8, No. 1. P. 103–113.
- 22 Фокина Н. В. Перспективы использования сорбентов различной модификации при очистке природных сред от нефтепродуктов в условиях Кольского Севера // *Вестн. МГТУ*. 2019. Т. 22, № 1. С. 101–108.
- 23 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 (ICEPP-2020)*. 2020. Art. 01030. (E3S Web of Conferences; Vol. 161).
- 24 Nguyen D. C., Bui T. T., Cho Y. B., Kim Y. S. Preparation of a highly porous clay-based absorbent for hazard spillage mitigation via two-step expansion of vermiculite // *Minerals*. 2021. Vol. 11, No. 12. Art. 1371.
- 25 Patalano A., Villalobos F., Pena P., Jauregui E., Ozkan C., Ozkan M. Scaling sorbent materials for real oil-sorbing applications and environmental disasters // *MRS Energy & Sustainability*. 2019. Vol. 6. Art. 3.
- 26 Дидковский А. А. Методы регенерации сорбентов // *Соврем. наукоемкие технологии*. 2014. № 5–2. С. 101–102.
- 27 Долина Л. Ф. Современная технология и сооружения для очистки нефтесодержащих сточных вод. Днепропетровск: Континент, 2005. 296 с.
- 28 Романов Д. А., Ушакова Е. С. Регенерация углеродных сорбентов методом крекинга // *Экологические проблемы промышленно развитых и ресурсосберегающих регионов: пути решения: сб. тр. III Всероссийской молодежной науч.-практ. конф., Кемерово, 20–21 декабря 2018. Кемерово: КузГТУ, 2018. С. 214.1–214.5.*
- 29 Бузаева М. В., Булыжев Е. М., Гусева И. Т., Климов Е. С. Очистка сточных вод от нефтепродуктов на модифицированном диатомите и регенерация сорбента // *Изв. высш. учеб. заведений. Северо-Кавказский регион. Техн. науки*. 2011. № 4 (162). С. 125–127.
- 30 Романова О. А., Бузаева М. В., Климов Е. С. Использование химически модифицированного диатомита в процессах очистки сточных вод от продуктов разложения смазочно-охлаждающих жидкостей // *Изв. высш. учеб. заведений. Северо-Кавказский регион. Техн. науки*. 2009. № 3 (151). С. 89–91.
- 31 Подвязников М. Л., Самонин В. В., Шевкина А. Ю., Ченцов М. С., Ивачев Ю. Ю., Никонова В. Ю. Интенсивные методы регенерации сорбирующих изделий // *Энергосбережение и водоподготовка*. 2007. № 4 (48). С. 39–44.
- 32 Podvyaznikov M. L., Samonin V. V., Shevkina A. Yu., Chentsov M. S., Ivachev Yu. Yu. New generation sorption systems // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2010. Vol. 44, No. 4. P. 485–490.
- 33 Wang Y., Yang R. T. Desulfurization of liquid fuels by adsorption on carbon-based sorbents and ultrasound-assisted sorbent regeneration // *Langmuir*. 2007. Vol. 23, No. 7. P. 3825–3831.
- 34 Гусев Г. И., Гушин А. А., Гриневич В. И., Извекова Т. В., Шаранов А. В. Воздействие диэлектрического барьерного разряда на диатомит, загрязненный нефтепродуктами // *Сорбц. хроматограф. процессы*. 2021. Т. 21, № 1. С. 60–68.
- 35 Павлов В. Ф. Физические основы технологии получения новых материалов с заданными свойствами на основе создания системы комплексного использования техногенного и нерудного сырья. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. 191 с.
- 36 Техника и технологии локализации и ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов: справочник / под ред. И. А. Мерициди. СПб.: Профессионал, 2008. 824 с.