



DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2852>

Поступила в редакцию 10.04.2020

Принята к публикации 15.05.2020

Опубликована онлайн 25.06.2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

УДК 544.723.23

Сорбенты на основе глауконита для сбора нефти и нефтепродуктов

© 2020 Ю. С. Перегудов, Р. Мэжри, Е. М. Горбунова, С. И. Нифталиев✉

Воронежский государственный университет инженерных технологий,
пр. Революции, 19, Воронеж 394036, Российская Федерация

Аннотация

Получены сорбенты на основе природного материала глауконита для сбора нефти и нефтепродуктов с разных поверхностей. Глауконит относится к алюмосиликатным минералам и широко используется для очистки воды и почвы от различных поллютантов. Классификация позволила отобрать фракцию глауконита с размером частиц 0.045–0.1 мм, которая наиболее эффективна при сорбции нефтепродуктов. Для этого проводилась термическая активация и модифицирование сорбента органическими соединениями. Термообработка образцов глауконита осуществлялась при температурах 100, 600 и 1000 °С. Для придания ему гидрофобных свойств модифицировали стеариновой кислотой.

При контакте сорбентов с водой (продолжительность 92 часа) установлено, что при массовой доле стеариновой кислоты 5 масс. % наблюдаются наименьшие потери массы у всех трех образцов. Краевой угол смачивания для сорбентов больше 90°, что привело к изменению состояния его поверхности. Полученные образцы не смачиваются водой и могут долгое время находиться на ее поверхности. Взаимодействие нефти и гидрофобного сорбента показало, что через семь минут частицы сорбента проникают в нефть, которая также имеет гидрофобную поверхность и может сорбировать на ней поверхностно-активное вещество, нанесенное на сорбент, что свидетельствует о сродстве стеариновой кислоты к нефти. Гранулированный сорбент, термически активированный при температуре 1000 °С и модифицированный целлюлозосодержащим компонентом, в течение 2 минут сорбировал нефть. Использование данного модификатора увеличило пористость сорбента, что и повлияло на скорость сорбции.

Ключевые слова: глауконит, методы модификации сорбента, гидрофобность, очистка от разливов нефти.

Для цитирования: Перегудов Ю. С., Мэжри Р., Горбунова Е. М., Нифталиев С. И. Сорбенты на основе глауконита для сбора нефти и нефтепродуктов. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020; 22(2): 257–265. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2852>.

1. Введение

Добыча, транспортировка и переработка нефти часто сопровождается аварийными ситуациями. Для ликвидации разливов нефтепродуктов на воде или почве используют природные сорбенты (минеральные и органические), отходы различных производств и их композицию [1–4].

Сорбент на основе опилок был обработан этанолом, гидроксидом натрия и соляной кислотой с целью повышения эффективности поглощения нефти. Показано, что обработанные опилки имеют более высокую сорбционную емкость, даже после 90 минут сорбции с четырехкратной повторяемостью [5].

Проведена оценка и сравнение эффективности смачивания и сорбции масла натуральными волокнами (из капка, рогозы, хлопка), которые обладают естественной гидрофобностью и олеофильностью. Вода на поверхности волокон образует краевые углы смачивания между 120° и 145°. Капля масла быстро впитывалась поверхностью волокон в течение нескольких секунд. Капоковое волокно имеет самую высокую сорбционную и удерживающую способность нефти по сравнению с другими образцами [6].

Для сорбции нефти получены искусственные органические сорбенты на основе глицириновой пропоксилата методом объемной полимеризации с различным количеством сшивающего

✉ Нифталиев Сабухи Ильич, e-mail: sabukhi@gmail.com



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

агента. Синтезированные гели использовались в качестве абсорбентов для различных органических растворителей, нефти и масел [7].

На основе капокового волокна с наноигловым покрытием ZnO был получен сорбент с высокими гидрофобными и олеофильными свойствами для разделения водонефтяных смесей и водомасляных эмульсий. Для этого использовался одноэтапный гидротермальный метод с последующим гидрофобным модифицированием додекантиолом [8].

Включением измельченной рисовой соломы в полиуретановую матрицу был получен эффективный сорбент с высокой сорбцией масла. Скорость поглощения нефти быстро протекала в первые 15–30 мин, затем замедлялась, полное насыщение сорбента наблюдалось через 2 ч [9].

Сорбенты на основе природных минералов широко востребованы в сорбционных технологиях, например, образцы с высокой мезопористостью (оксиды кремния, алюминия, циркония, углеродные материалы, алюмосиликаты) рекомендуются для ликвидации разливов нефти на суше [10]. В материалах с порами такого размера (2–50 нм) происходит капиллярная конденсация.

Хорошие результаты по сорбции нефтепродуктов характерны для диатомитов, сепиолита и цеолитов, полученных из золы. Механизм адсорбции нефтяных веществ на пористой поверхности таких минералов является капиллярным, связан с заполнением имеющихся пор и образованием слоя нефтепродуктов на внешней поверхности частиц адсорбента. Нефтяные вещества не могут проникать в узкие микропоры минерала, отмечена зависимость между вязкостью и плотностью масла – вязкие и густые масла адсорбировались одним и тем же материалом в больших количествах, чем легкие масла.

Гидрофобные кремнеземные аэрогели, цеолиты, органоглины и другие природные минералы показали высокую абсорбцию масла [11].

Модификация кремнеземистой глины обеспечивает увеличение гидрофобности, удельной поверхности и пористости сорбента, а также повышает его способность к поглощению нефти. Установлено, что модифицированная силикатная глина является высокоэффективным сорбентом по отношению к эмульгированным нефтепродуктам. Определены оптимальные параметры сорбции, позволяющие достичь степени очистки нефтесодержащих сточных вод более чем на 99 % [12].

Представляет интерес группа сорбентов на основе целлюлозосодержащих материалов

[13–15]. Предложен новый физико-химический способ получения сорбента на основе целлюлозы, включающий вспенивание, плазменную обработку и модификацию гидрофобным агентом [15].

На основе наноцеллюлозы получают аэрогели, которые сочетают такие свойства, как высокая пористость, большая площадь поверхности и низкая плотность, высокая сорбция, биоразлагаемость и легкость модификации поверхности [16].

Сорбент в виде гидрофобного наноструктурированного аэрогеля получали на основе хлопковой целлюлозы, который обладал высокой нефтепоглощающей и удерживающей способностью, отличной селективностью по отношению к нефти и воде, хорошей механической прочностью и способностью к рециркуляции [17].

Используя биологическую делигнификацию, целлюлозу экстрагировали из сырой рисовой шелухи и ацетилювали для придания гидрофобности. Полученные сорбенты показали высокую скорость поглощения нефти, а насыщающая способность была достигнута после 5 минут контакта с нефтью [18].

Нанофибриллирование и гидрофобная модификация отработанных целлюлозных волокон позволяет получить нановолокнистые губки со сверхнизкой плотностью и высокой пористостью. Они демонстрируют отличные абсорбционные характеристики для различных масел и органических растворителей и могут многократно использоваться. Нановолокнистые аэрогели проявляли селективность в поглощении судового дизельного топлива из водонефтяной смеси [19].

В качестве потенциальных нефтяных сорбентов могут быть использованы и гидрофобные губчатые материалы, в частности меламиновые губки [20, 21, 22]. Фторированный каолин применялся для перевода губки из гидрофильного состояния в гидрофобное, что повышает адсорбционную способность к различным маслам и органическим растворителям [20]. Получение гидрофобных губок на основе товарной меламиновой губки также возможно за счет адсорбции наночастиц кремнезема и силанизации покрытия [21] или путем N-ацилирования производными жирных кислот [22].

Представляется актуальным использовать в качестве сорбента нефтепродуктов распространенный природный экологичный алюмосиликат – глауконит. Важным его свойством является возможность улучшения сорбционных свойств

путем применения различных методов активации и модифицирования.

Практически все сорбенты на основе природных минералов гидрофильны, поэтому для уменьшения водопоглощения и смачиваемости поверхности минеральных сорбентов их модифицируют гидрофобными агентами [23, 24, 25].

Гидрофобная модификация пены альгината натрия была получена с помощью простой сушки вымораживанием и последующим попереочным сшиванием ионами циркония. Они показали отличную адсорбционную способность для различных масел и органических растворителей [26].

При обработке алюмосиликатного минерала вермикулита гидрофобным агентом получен сорбент с высокими показателями по водостойкости и длительным нахождением на водной поверхности. Имобилизация бактериальных клеток нефтедеструкторов рода *Pseudomonas* на поверхности гидрофобного сорбента позволяет интенсифицировать метаболические процессы и достигать высокой степени очистки воды от нефтепродуктов [27].

Для сорбции нефти используют различные формы сорбентов – порошкообразные, гранулированные, брикетированные, волокнистые, полотна и т. д. [28–32]. Одни виды сорбентов удобнее использовать для сбора нефти с водной поверхности, другие с твердой поверхности, третьи для очистки сточных вод, содержащих нефтепродукты. Эти сорбенты должны различаться по своим эксплуатационным характеристикам.

Сорбентные боновые заграждения используются для сдерживания растекания и минимизации воздействия разливов нефти [33].

Рассмотренные технологии и используемые материалы для создания сорбентов нефти и нефтепродуктов в некоторых случаях дороги, иногда используются экологически небезопасные вещества. Многие предлагаемые сорбенты горючи и требуют определенных условий хранения. Остается актуальной задачей разработка недорогих, эффективных и экологически безопасных сорбирующих материалов для нефти и ее производных. Решение этой задачи может быть осуществлено за счет использования природных алюмосиликатных минеральных материалов.

Целью работы являлось получение порошкообразного гидрофобного и гранулированного нефтяных сорбентов на основе экологичного минерала – глауконита.

2. Экспериментальная часть

Известны химический, оксидный и фазовый состав глауконита Каринского месторождения Челябинской области [34]. Установлено, что лучшие результаты по сорбции нефтепродуктов показала фракция глауконита с размером частиц 0.045–0.1 мм. Ее и выбрали, как основу для создания нефтяных сорбентов.

Методика получения гидрофобных сорбентов заключалась в следующем. Первый образец глауконита нагревали в электропечи при 100 °С, второй и третий при 600 и 1000 °С соответственно. Время термообработки составляло 2 часа. Второй и третий образцы охлаждали до 90–100 °С. Все три сорбента переносили в лабораторный смеситель и добавляли кристаллическую стеариновую кислоту (плавится выше 69.6 °С) и перемешивали. При этом происходило покрытие частиц глауконита стеариновой кислотой. Гидрофобный агент добавляли в количестве 2, 3, 4 и 5 масс. % для определения влияния его количества на плавучесть сорбентов.

Получение гранулированных сорбентов отличалось от гидрофобных тем, что вместо стеариновой кислоты в них добавляли 5 масс. % целлюлозосодержащего компонента при температуре 25 °С и перемешивали в смесителе. Затем к полученным сорбентам добавляли немного дистиллированной воды и тщательно перемешивали. Смесь продавливали через фильеру с диаметром отверстий 3 мм. Полученные гранулы длиной 0.5–1.0 мм сушили на воздухе в течение 24 часов.

Методика по определению плавучести сорбентов заключалась в следующем. Навеску сорбента весом 3 г помещали в стакан объемом 50 мл, который был заполнен наполовину водой. Время контакта сорбента с водой составило: 1 серия – 6 часов; 2 серия – 12 часов; 3 серия – 24 часа; 4 серия – 36 часов; 5 серия – 48 часов; 6 серия – 92 часа. По истечении данного времени сорбент, оставшийся на плаву, удаляли, высушивали до постоянной массы и по разнице весов определяли количество утонувшего сорбента.

Нефтепоглощение (A , %) рассчитывали по формуле:

$$A = \frac{P_T - P_0}{P_0} \times 100 \%,$$

где P_T – вес сорбента после погружения в нефть, г;
 P_0 – первоначальный вес сорбента, г.

3. Результаты и обсуждение

Результаты исследования плавучести полученных гидрофобных сорбентов через 92 часа контакта с водой представлены на рис. 1.

Увеличение доли гидрофобного агента способствует возрастанию плавучести сорбентов в следующем ряду: глауконит при $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ < глауконит, термически активированный при $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ < глауконит, обработанный при температуре $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. При массовой доле гидрофобного агента 5 % наблюдаются наименьшие потери массы у всех трех гидрофобных сорбентов, но для сорбента, термически активированного при $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, этот показатель лучший.

С использованием программы Statistica Neural Networks был построен трехмерный график зависимости плавучести сорбентов на основе глауконита от массовой доли гидрофобизатора и температуры (рис. 2).

Видно, что при возрастании массовой доли стеариновой кислоты от 2 до 5 % плавучесть увеличивается. Температура активации глауконита не сильно влияет на плавучесть. При добавлении к глаукониту стеариновой кислоты в количестве более 4 % во всем интервале температур обжига можно получить сорбент с плавучестью более 90 %.

Для определения гидрофобности были выбраны сорбенты, модифицированные 5 масс. % стеариновой кислотой с максимальной плавучестью. При нанесении капли воды на поверхность полученных сорбентов жидкость не растекается по поверхности и сохраняет форму капли (рис. 3).

Краевой угол смачивания представляет собой характеристику способности воды смачи-

вать твердую поверхность. Поверхность сорбента, на которой вода образует тупой краевой угол, является гидрофобной, и вода на такой поверхности находится в виде шариков. Как видно из приведенных фотографий, краевой угол смачивания для всех сорбентов больше 90° . Это предотвращает взаимодействие молекул воды с поверхностью сорбента. Изменение состояния поверхности за счет модифицирования гидрофобным агентом придает новые свойства сорбентам: несмачиваемость водой, возможность долгое время находиться на поверхности воды и изменение механизма взаимодействия с нефтью по сравнению с исходным минералом.

Первым этапом исследования были испытания по взаимодействию нефти с поверхностью сорбентов. На рис. 4 представлены фотографии взаимодействия гидрофобного сорбента с нефтью на твердой поверхности (на примере глауконита, обработанного при температуре $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$).

На стеклянные пластинки помещали гидрофобные порошкообразные сорбенты и на них наносили каплю нефти, которая не растекалась по сравнению с исходным минералом. Через 2 мин форма капли нефти изменилась, она стала плоской, а через 7 мин превратилась в пленку, содержащую гидрофобный сорбент. Частицы нефти также имеют гидрофобную поверхность и могут сорбировать на ней поверхностно-активное вещество, нанесенное на сорбент. Это свидетельствует о сродстве стеариновой кислоты к нефти.

Проведены испытания полученных сорбентов на поглощение нефти и нефтепродуктов с твердой поверхности. Сорбционная емкость по-

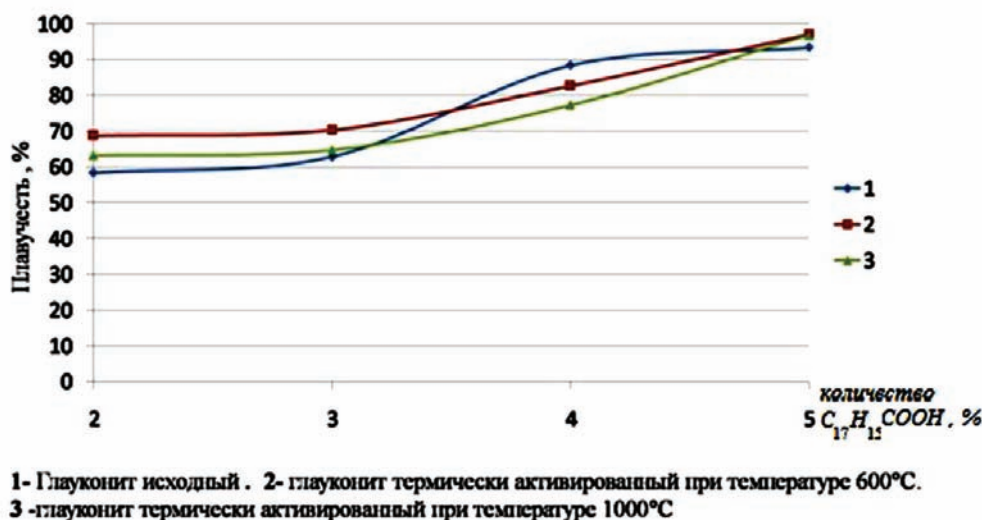


Рис. 1. Плавучесть сорбентов на основе глауконита в зависимости от массовой доли гидрофобизатора

рошкообразных сорбентов после гидрофобизации снижается в среднем на 40 % из-за изменения состояния поверхности глауконита. Поры сорбента закрыты слоем гидрофобизатора, что и приводит к уменьшению сорбции (рис. 5).

Результаты сорбции нефти и нефтепродуктов гранулированными сорбентами представлены на рис. 6.

Согласно приведенным диаграммам, модифицирование сорбентов на основе глауконита целлюлозосодержащим компонентом увеличивает их сорбционную емкость. Для исходного глауконита сорбционная емкость по нефти и нефтепродуктам увеличивается в 1.2 – 1.3 раза, глауконита, термически активированного при температуре 1000 °С, в 1.3 – 1.5 раза, а глауконита, обработанного при температуре 600 °С, в 1.0–1.2 раза. Лучшие показатели сорбции по нефти и нефтепродуктов показал сорбент, термически активированный при температуре 1000 °С. Это связано с тем, что в результате активации образуется большое количество дефектов на поверхности глауконита в виде пор и трещин [34]. При модификации глауконита в эти дефекты попадает целлюлозосодержащий компонент, который поглощает и удерживает нефть и нефтепродукты в большем количестве, чем другие образцы.

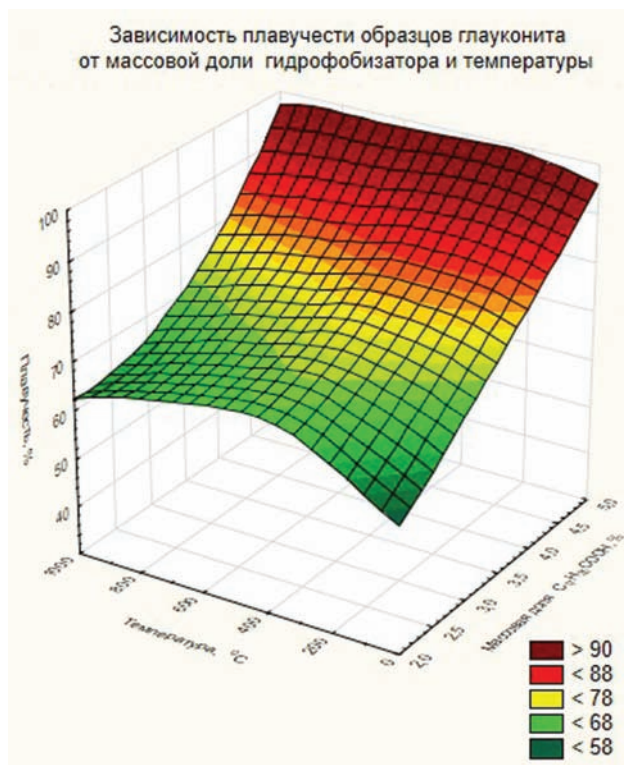


Рис. 2. Поверхность отклика выходного параметра (плавучесть) и изолинии ее сечений в зависимости от температуры и массовой доли стеариновой кислоты

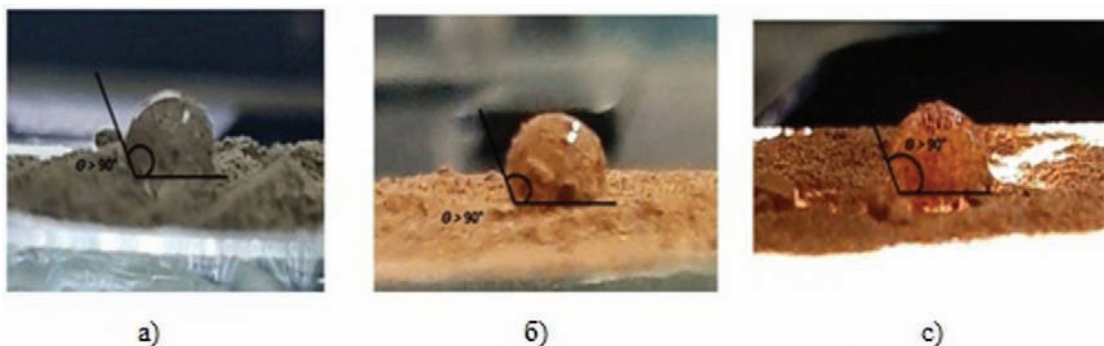


Рис. 3. Фотографии смачивания водой гидрофобной поверхности сорбентов: а) глауконит при 100°С; б) глауконит, обработанный при 600 °С; с) глауконит, обработанный при 1000 °С

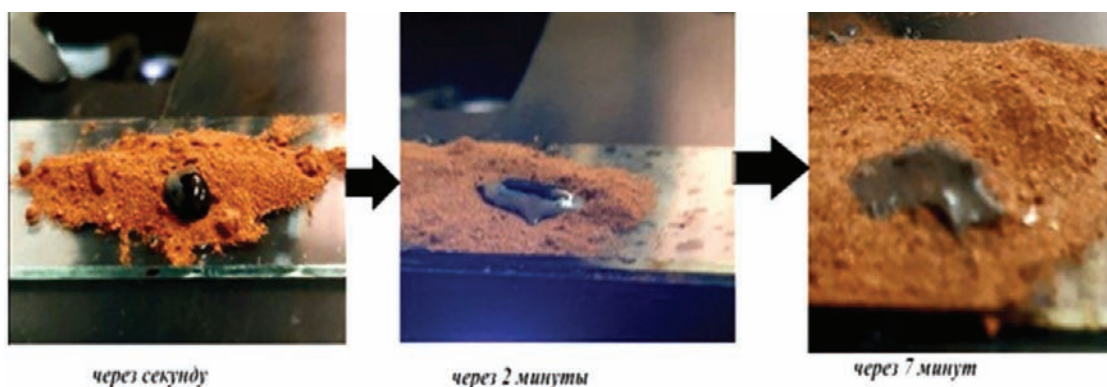


Рис. 4. Взаимодействие нефти с гидрофобным сорбентом

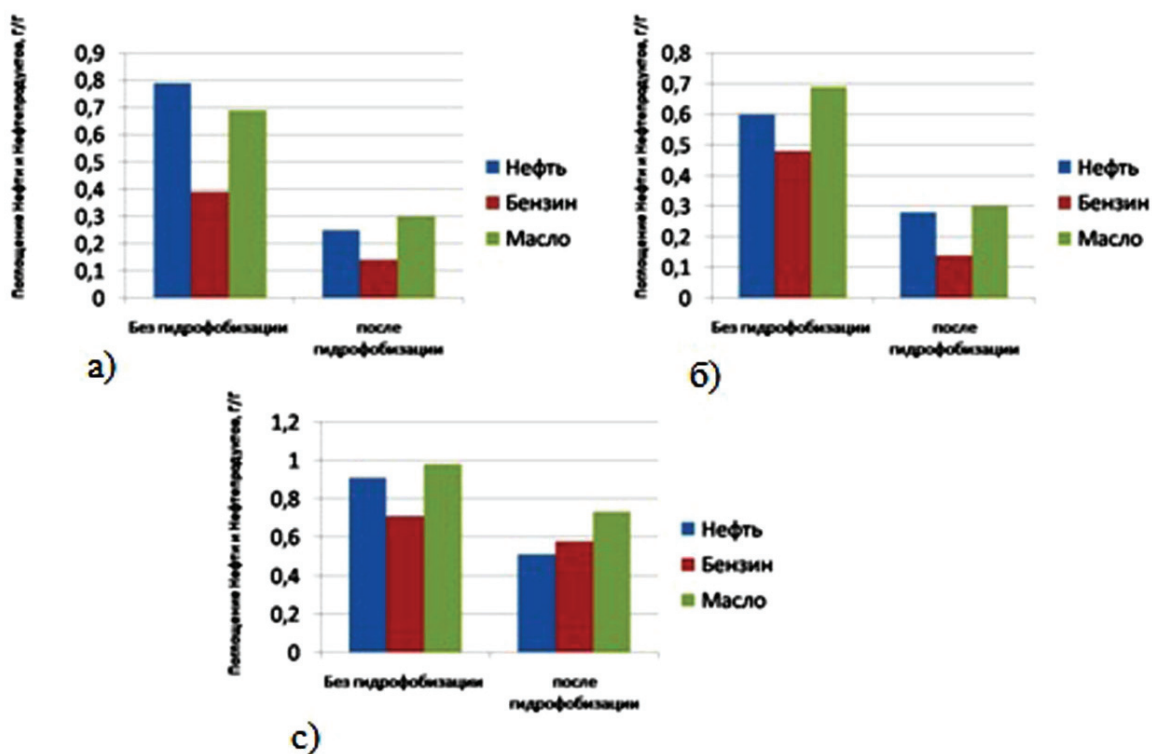


Рис. 5. Влияние гидрофобного агента на сорбционную емкость сорбентов: а) глауконит при 100 °С; б) глауконит, термически активированный при температуре 600 °С; с) глауконит, термически активированный при температуре 1000 °С

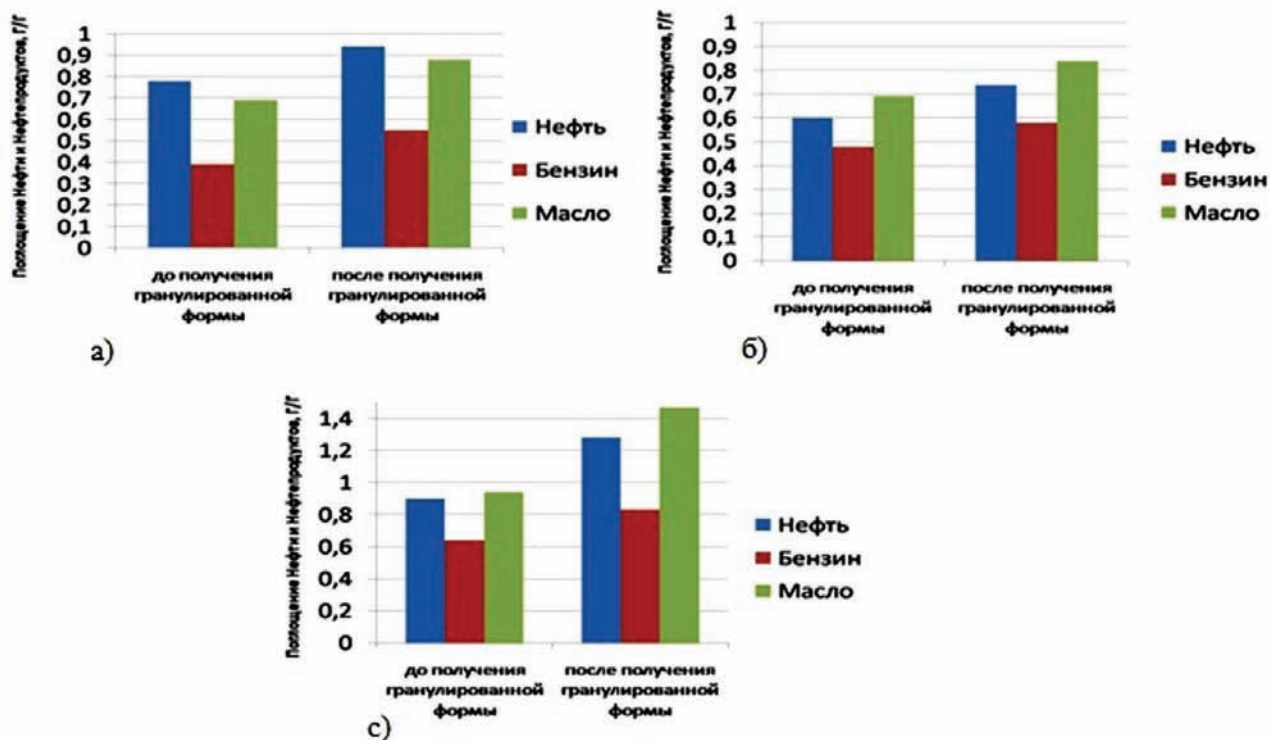


Рис. 6. Поглощение нефти и нефтепродуктов гранулированными сорбентами: а) глауконит; б) глауконит, термически активированный при температуре 600 °С; с) глауконит, обработанный при температуре 1000 °С

Определим время поглощения нефти гранулированным сорбентом, обработанным при температуре 1000 °С. После нанесения капли нефти на сорбент полное ее поглощение происходит в течение 2 минут при перемешивании (рис. 7), а для гидрофобного сорбента время взаимодействия с нефтью составляет 7 минут.

Проведенные исследования полученных сорбентов на основе глауконита (гидрофобный порошкообразный и гранулированный) показали уменьшение и увеличение сорбции нефти и нефтепродуктов на твердой поверхности соответственно. Гранулированный сорбент в 3.5 раза быстрее поглощает нефть, чем гидрофобный, что свидетельствует о разных механизмах сорбции. Модифицирование целлюлозосодержащим компонентом дало положительный эффект за счет получения более пористой структуры сорбента по сравнению с исходным глауконитом. Учитывая короткое время поглощения нефти, его можно использовать для ликвидации разливов нефти на твердых поверхностях и для очистки нефтесодержащих сточных вод.

4. Выводы

Для изготовления сорбентов нефти и нефтепродуктов использован природный экологически безопасный минерал. Гидрофобный порошкообразный сорбент на основе глауконита характеризуется невысокой сорбцией нефти и нефтепродуктов, но он может долгое время находиться на водной поверхности и обладает сродством к нефти. Данный сорбент, распределяясь в фазе нефти, агрегирует и сгущает ее, образуя плотные конгломераты. Это препятствует растеканию нефти и увеличивает ее вязкость, что будет способствовать увеличению степени из-

влечения связанной нефти. Поэтому его можно использовать для удаления нефтяных пленок с водных поверхностей.

Гранулированный глауконитовый сорбент показал свою эффективность – он в 3.5 раза быстрее поглощает нефть. Своевременное применение данного сорбента при аварийных разливах нефти и ее производных может свести к минимуму губительному воздействию на среду обитания человека.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Carmody O., Frost R., Xi Y., Kokot S. Surface characterisation of selected sorbent materials for common hydrocarbon fuels. *Surface Science*. 2007;601: 2066–2076. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.susc.2007.03.004>
2. Ань К., Фазылова Д., Назирова А., Зенитова Л., Янов В. Пенополиуретан, наполненный хитозаном — сорбент для ликвидации нефтяных загрязнений. *Экология и промышленность России*. 2019;23(5): 37–41. DOI: <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2019-5-37-41>
3. Калинина Е., Глушанкова И., Рудакова Л., Сабиров Д. Получение модифицированного сорбента на основе шламов содового производства для ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов с поверхности воды. *Экология и промышленность России*. 2018;22(5): 30–35. DOI: <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2018-5-30-35>
4. Домрачева В., Трусова В., Остапчук Д. Очистка сточных вод от нефтепродуктов с использова-

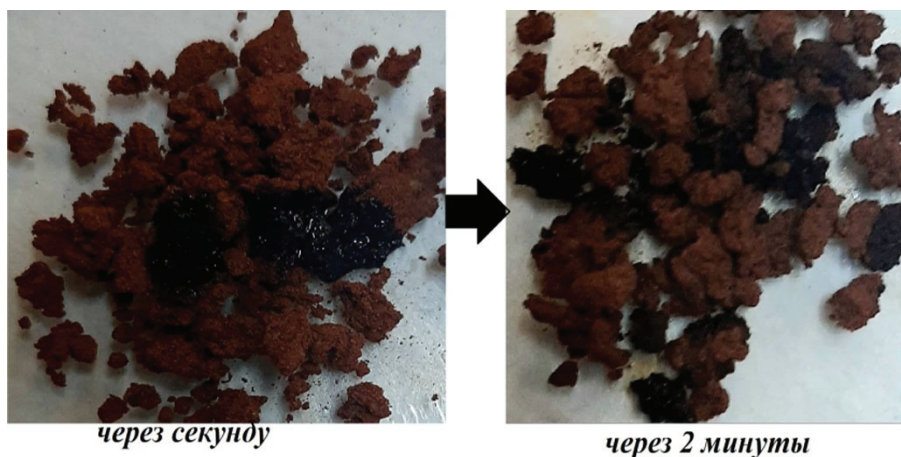


Рис. 7. Взаимодействие нефти с гранулированным сорбентом, термически активированным при температуре 1000 °С

нием углеродных сорбентов и отходов пенополимеров. *Экология и промышленность России*. 2017;21(11): 25–29. DOI: <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2017-11-25-29>

5. Nurliyana Che Mohamed Hussein S., Hidayati Othman N., Dollah A., Nazihah Che Abdul Rahim A., Shuhadah Japperi N., Syamimi Mohd Asmawi Ramakrishnan N. Study of acid treated mixed sawdust as natural oil sorbent for oil spill. *Materials Today: Proceedings*. 2019;19(4): 1382–1389. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.11.156>

6. Cao S., Dong T., Xu G., Wang F. Oil spill cleanup by hydrophobic natural fibers. *Journal of Natural Fibers*. 2017;14(5): 727–735. DOI: <https://doi.org/10.1080/15440478.2016.1277820>

7. Kizil S., Bulbul Sonmez H. Oil loving hydrophobic gels made from glycerol propoxylate: Efficient and reusable sorbents for oil spill clean-up. *Journal of Environmental Management*. 2017;196: 330–339. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.02.016>

8. Wang J., Wang A., Wang W. Robustly superhydrophobic/superoleophilic kapok fiber with ZnO nanoneedles coating: Highly efficient separation of oil layer in water and capture of oil droplets in oil-in-water emulsions. *Industrial Crops and Products*. 2017;108: 303–311. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.06.059>

9. Hoang P. H., Hoang A. T., Chung N. H., Dien L. Q., Nguyen X. P., Pham X. D. The efficient lignocellulose-based sorbent for oil spill treatment from polyurethane and agricultural residue of Vietnam. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. 2018;40(3): 312–319. DOI: <https://doi.org/10.1080/15567036.2017.1415397>

10. Bandura L., Wozzuk A., Kołodzinska D., Franus W. Application of mineral sorbents for removal of petroleum substances: a review. *Minerals*. 2017;7(3): 37. DOI: <https://doi.org/10.3390/min7030037>

11. Adebajo M. O., Frost R. L., Klopogge J. T., Carmody O., Kokot S. Porous materials for oil spill cleanup. A review of synthesis and absorbing properties. *Journal of Porous Materials*. 2003;10(3): 159–170. DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1027484117065>

12. Грачева Н. В., Желтобрюхов В. Ф., Селезнева Н. А. Сорбция эмульгированных нефтепродуктов из сточных вод модифицированной опокой. *Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Строительство и архитектура*. 2019;74: 80–87. Режим доступа: http://vgasu.ru/attachments/1_74_.pdf

13. Hubbe M. A. New horizons for use of cellulose-based materials to adsorb pollutants from aqueous solutions. *Lignocellulose*. 2013;2(2): 386–411. Режим доступа: http://lignocellulose.sbu.ac.ir/Issue%2005/Ligno100_Hubbe_Cellulose-Based%20Materials%20to%20Adsorb%20Pollutants_386-411_PDF.pdf

14. Prathap A., Sureshan K. M. Organogelator-cellulose composite for practical and eco-friendly marine oil-spill recovery. *Angewandte Chemie*. 2017;129(32): 9405–9409. DOI: <https://doi.org/10.1002/ange.201704699>

15. Zhang H., Li Y., Xu Y., Lu Z., Chen L., Huang L., Fan M. Versatile fabrication of superhydrophobic and ultralight cellulose based aerogel for oil spillage cleanup. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2016;18(40): 28297–28306. DOI: <https://doi.org/10.1039/C6CP04932J>

16. Liu H., Geng B., Chen Y., Wang H. Review on the aerogel-type oil sorbents derived from nanocellulose. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2017;5(1): 49–66. DOI: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b02301>

17. Bidgoli H., Mortazavi Y., Khodadadi A. A. A functionalized nano-structured cellulosic sorbent aerogel for oil spill cleanup: Synthesis and characterization. *Journal of Hazardous Materials*. 2019;366: 229–239. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.11.084>

18. Wang Z., Saleem J., Barford J. P., McKay G. Preparation and characterization of modified rice husks by biological delignification and acetylation for oil spill cleanup. *Environmental Technology*. 2018;41(15): 1980–1991. DOI: <https://doi.org/10.1080/09593330.2018.1552725>

19. Laitinen O., Suopajärvi T., Isterberg M., Liimatainen H. Hydrophobic, superabsorbing aerogels from choline chloride-based deep eutectic solvent pretreated and silylated cellulose nanofibrils for selective oil removal. *ACS Appl. Interfaces*. 2017;9(29): 25029–25037. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsaami.7b06304>

20. Wang Y., Chen A., Peng M., Tan D., Liu X., Shang C., Luo S., Peng L. Preparation and characterization of a fluorinated kaolin-modified melamine sponge as an absorbent for efficient and rapid oil/water separation. *Journal of Cleaner Production*. 2019;217: 308–316. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.01.253>

21. Gao H., Sun P., Zhang Y., Zeng X., Wang D., Zhang Y., Wang W. A two-step hydrophobic fabrication of melamine sponge for oil absorption and oil/water separation. *Surface and Coatings Technology*. 2018;339: 147–154. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.02.022>

22. Oribayo O., Pan Q., Feng X., Rempel G. L. Hydrophobic surface modification of FMSS and its application as effective sorbents for oil spill clean-ups and recovery. *AIChE Journal*. 2017;63(9): 4090–4102. DOI: <https://doi.org/10.1002/aic.15767>

23. Anuzyte E., Vaisis V. Natural oil sorbents modification methods for hydrophobicity improvement. *Energy Procedia*. 2018;147: 295–300. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2018.07.095>

24. Patowary M., Pathak K., Ananthkrishnan R. A facile preparation of superhydrophobic and oleophilic precipitated calcium carbonate sorbent powder for oil spill clean-ups from water and land surfaces. *RSC Advances*. 2015;5(97): 79852–79859. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5RA13847G>

25. Юдаков А. А., Ксеник Т. В., Перфильев А. В., Молчанов В. П.. Гидрофобно-модифицированные сорбенты для очистки нефтесодержащих вод. *Вестник ДВО РАН*. 2009;2: 59–63. Режим доступа: <https://socionet.ru/d/spz:cyberleninka:1540:14725834/http://cyberleninka.ru/article/n/gidrofobno-modifitsirovannye-sorbenty-dlya-ochistki-neftesoderzhaschih-vod>

26. Wang Y., Feng Y., Yao J. Construction of hydrophobic alginate-based foams induced by zirconium ions for oil and organic solvent cleanup. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2019;533: 182–189. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.08.073>

27. Фокина Н. В. Перспективы использования сорбентов различной модификации при очистке природных сред от нефтепродуктов в условиях Кольского Севера. *Вестник МГТУ*. 2019;22(1): 101–108. DOI: <https://doi.org/10.21443/1560-9278-2019-22-1-101-108>

28. Prokof'ev V. Yu., Razgovorov P. V., Zakharov O. N., Gordina N. E. Study of pore texture of sorbents based on kaolin clay. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2011;84(11): 1866–1870. DOI: <https://doi.org/10.1134/S107042721111005X>

29. Wahi R., Chuah L. A., Choong T. S. Y., Ngaini Z., Nourouzi M. M. Oil removal from aqueous state by natural fibrous sorbent: An overview. *Separation and Purification Technology*. 2013;113: 51–63. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.04.015>

30. Bhardwaj N., Bhaskarwar A. N. A review on sorbent devices for oil-spill control. *Environmental Pollution*. 2018;243: 1758–1771. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.09.141>

31. Moazed H., Viraraghavan T. Coalescence / filtration of an oil-in-water emulsion in a granular organo-clay / anthracite mixture bed. *Water, Air, and Soil Pollution*. 2002;138: 253–270. DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1015581011172>

32. Wei Q. F., Mather R. R., Fotheringham A. F., Yang R. D. Evaluation of nonwoven polypropylene oil sorbents in marine oil-spill recovery. *Marine Pollution Bulletin*. 2003;46(6): 780–783. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(03\)00042-0](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(03)00042-0)

33. Pagnucco R., Phillips M. L. Comparative effectiveness of natural by-products and synthetic sorbents in oil spill booms. *Journal of Environmental Management*. 2018;225: 10–16. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.07.094>

34. Нифталиев С. И., Перегудов Ю. С., Мокшина Н. Я., Мэжри Р., Саранов И. А. Влияние термической активации глауконита на его влаго- и нефтеёмкость. *Экология и промышленность России*. 2019;23(7): 42–47. DOI: <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2019-7-42-47>

Информация об авторах

Перегудов Юрий Семенович, к. х. н., доцент кафедры неорганической химии и химической технологии, Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: inorganic_033@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-2129-3191>.

Межри Рами, аспирант кафедры неорганической химии и химической технологии, Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: mezhrri@inbox.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-4165-687X>.

Горбунова Елена Михайловна, к. х. н., доцент кафедры неорганической химии и химической технологии, Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: lobanova8686@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-3550-0115>.

Нифталиев Сабухи Ильич, д. х. н., профессор, заведующий кафедрой неорганической химии и химической технологии, Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: sabukhi@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-7887-3061>.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.