

ИЗВЛЕЧЕНИЕ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПРИРОДНЫМИ АДСОРБЕНТАМИ

Е.Г. Филатова, В.Г. Соболева

Елена Геннадьевна Филатова*, Вероника Геннадьевна Соболева

Кафедра «Химии и пищевой технологии», Иркутский национальный исследовательский технический университет, ул. Лермонтова, 83, Иркутск, Российская Федерация, 664074

E-mail: efila@list.ru*, nika.sobolek@mail.ru

В работе исследована возможность применения природных и модифицированных алюмосиликатов для извлечения нефти и нефтепродуктов из сточных вод нефтеперерабатывающих предприятий. В качестве объекта исследования использовали алюмосиликаты Забайкальского месторождения. С целью улучшения адсорбционных характеристик природные алюмосиликаты подвергали активации СВЧ и модификации HCl. Величина адсорбции нефтепродуктов составила 8,9 мг/г для природных адсорбентов; 15,10 мг/г – для алюмосиликатов, активированных СВЧ; 19,30 мг/г – для алюмосиликатов, модифицированных HCl. Адсорбция нефтепродуктов описана моделями Ленгмюра и БЭТ. Определены основные адсорбционные параметры указанных моделей. Значения коэффициентов корреляции указывают на то, что адсорбцию нефтепродуктов природными адсорбентами и алюмосиликатами, активированными СВЧ, наилучшим образом описывает модель адсорбции БЭТ. Для алюмосиликатов, модифицированных HCl, наилучшим образом справедливо уравнение Ленгмюра. Установлено, что активация и модификация природных алюмосиликатов позволяет улучшить адсорбционную способность и вызывает сокращение времени полноты насыщения адсорбентов, что подтверждается уменьшением стандартной энергии Гиббса и является определяющим фактором при увеличении скорости очистки. В работе сделано предположение, что СВЧ излучение нагревает воду в сорбенте, и это приводит к повышению ее парциального давления в порах, возникает избыточное давление, которое приводит к увеличению размера пор, а, следовательно, и к увеличению адсорбционной емкости. В случае модификации HCl увеличение адсорбционной емкости происходит за счет изменения текстурных характеристик адсорбента, увеличения удельной поверхности и удельного объема пор. Активация и модификация природных алюмосиликатов позволила повысить эффективность очистки с 86,8 до 97,3 % и снизить остаточную концентрацию с 0,29 до 0,059 мг/дм³.

Ключевые слова: природные, активированные и модифицированные алюмосиликаты, очистка сточных вод, нефть и нефтепродукты

EXTRACTION OF OIL AND PETROLEUM PRODUCTS FROM WATER SOLUTIONS BY NATURAL ADSORBENTS

E.G. Filatova, V.G. Soboleva

Elena G. Filatova*, Veronika G. Soboleva

Department of Chemistry and Food Technology, Irkutsk National Research Technical University, Lermontova st., 83, Irkutsk, 664074, Russia

E-mail: efila@list.ru*, nika.sobolek@mail.ru

When solving the problem of wastewater treatment till the required parameters, adsorption methods have no analogs, which allow purifying sewage from oil products to any required level without introducing secondary pollution. Here has been studied the possibility of using natural and modified aluminosilicates for extraction of oil and petroleum products from sewage of oil refineries

to the norms of discharge of fishery reservoirs. Aluminosilicates of the Transbaikal deposit were used as the object of the study. In order to improve the adsorption characteristics of natural aluminosilicates, they were subjected to microwave activation and modification by HCl. The adsorption value of petroleum products was 8.9 mg/g for natural adsorbents; 15.10 mg/g-for aluminosilicates activated by microwave; 19.30 mg/g – for aluminosilicates modified by HCl. Adsorption of petroleum products is described by Langmuir and BET models. The main adsorption parameters of these models are determined. The values of correlation coefficients indicate that the adsorption of petroleum products by natural adsorbents and aluminosilicates, activated by microwave, best describes the model of adsorption of BET. For aluminosilicates modified HCl best true equation Langmuir. It is established that the activation and modification of natural aluminosilicates allows to improve the adsorption capacity and causes a reduction in time of the completeness of the saturation of the adsorbents, as evidenced by a decrease in the standardized Gibbs energy is the determining factor when increasing the rate of cleaning. In the paper, it is assumed that microwave radiation heats water in the sorbent, and this leads to an increase in its partial pressure in the pores, there is an excess pressure, which leads to an increase in the pore size, and, consequently, to an increase in the adsorption capacity. In the case of modification of HCl, the increase in the adsorption capacity is due to changes in the textural characteristics of the adsorbent, an increase in the specific surface area and the specific pore volume. Activation and modification of natural aluminosilicates made it possible to increase the purification efficiency from 86.8 to 97.3 % and to reduce the residual concentration from 0.29 to 0.059 mg/dm³.

Key words: natural, activated and modified aluminosilicates, wastewater treatment, oil and oil products

Для цитирования:

Филатова Е.Г., Соболева В.Г. Извлечение нефти и нефтепродуктов из водных растворов природными адсорбентами. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 6. С. 131–137

For citation:

Filatova E.G., Soboleva V.G. Extraction of oil and petroleum products from water solutions by natural adsorbents. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 6. P. 131–137

ВВЕДЕНИЕ

Сточные воды нефтеперерабатывающих предприятий являются постоянным источником пополнения водных ресурсов планеты значительным количеством нефтепродуктов, сульфидов, хлоридов, фенолов, соединений азота, ионов тяжелых металлов, взвешенных веществ. К эффективным методам очистки сточных вод от нефтепродуктов относят адсорбцию, электрохимические процессы, фильтрацию и флотацию [1]. В России широко используют биологическую очистку. При этом происходит удаление органического азота, фосфора и других органических соединений при помощи микроорганизмов (активного ила). Биологическая очистка может идти по одноступенчатой или двухступенчатой схеме, в зависимости от загрязнений. Катализаторами этих реакций являются ферменты микроорганизмов. Биологическую очистку проводят в аэротенках и в мембранных биореакторах, при этом в мембранных биореакторах отмечается более глубокая очистка [2, 3].

Известно, что нормативы предельно допустимых концентраций загрязняющих веществ в

очищенной сточной воде год от года понижаются. Так предельно допустимая концентрация нефтепродуктов для водоемов рыбохозяйственного назначения составляет 0,05 мг/дм³ [4]. Как правило, действующих сооружений биологической очистки недостаточно. Поэтому необходимо производить доочистку очищенной сточной воды до соответствующих нормативов качества.

При решении проблемы очистки сточных вод до требуемых показателей широко используют адсорбционные методы, позволяющие очищать сточные воды от нефтепродуктов до требуемого уровня без внесения вторичных загрязнений.

На практике в качестве адсорбентов чаще всего используют активные угли [5, 6]. Однако известны и другие доступные и высокоэффективные адсорбенты, пригодные для удаления нефти и нефтепродуктов, например, природные алюмосиликаты. В работе [7] исследована адсорбционная способность глины и вермикулита к водонефтяным эмульсиям. Так, эффективность очистки вермикулитом составила 86,90 %. Время обработки 3 ч.

Уникальные физико-химические свойства алюмосиликатов, такие как высокая термическая и

химическая стабильность, устойчивость к действию ионизирующих излучений, ионообменная и каталитическая активность обуславливают многообразие их применения в самых различных областях. Высокая адсорбционная способность и молекулярно-ситовой эффект определяют широкое использование алюмосиликатов при очистке питьевой воды, извлечении нефти и нефтепродуктов из производственных сточных вод, реабилитации рекреационных и рыбохозяйственных водоемов.

Улучшения физико-химических характеристик природных алюмосиликатов, таких как адсорбционная способность, антимикробные свойства и др., можно добиться в результате активации и химической модификации поверхности алюмосиликатов [8, 9].

Использование природных алюмосиликатов и их модифицированных аналогов на практике позволяет решать основные проблемы, связанные с охраной водных ресурсов. Это возможность создания замкнутых и оборотных систем водоснабжения, повторное использование регенерированных адсорбентов, попутное обеззараживание воды и др.

Целью настоящей работы явилось исследование возможности применения природных и модифицированных алюмосиликатов для извлечения нефти и нефтепродуктов.

Методика эксперимента. В качестве объекта исследования использовали алюмосиликаты Забайкальского месторождения [10-12], их физико-химические характеристики представлены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристики природных алюмосиликатов
Table 1. Characteristics of natural aluminosilicates

Физико-химические характеристики	Значение
Размер зерен, мм	1-2
Содержание гейландита $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, %	70-75
Содержание калиевого шпата KAlSi_3O_8 , %	25-30
Обменная емкость, мг-экв/г	1,47
Цеолитовый модуль (Si/Al)	3,2
Удельная поверхность, м ² /г	33
Температура разрушения структуры, °С	Выше 500
Пористость, %	23
Удельный объем пор, см ³ /г	0,015
Объем микропор, см ³ /г	0,004
Средний размер пор, нм	1,8
Механическая прочность (ГОСТ 16188), %	не менее 90
Насыпная плотность (ГОСТ 16190), г/дм ³	918

Часть алюмосиликатов подвергали активации СВЧ, другую часть модифицировали HCl. При

активации СВЧ использовали СВЧ-излучение мощностью 1100 Вт. Активацию проводили в течение 1-2 мин непосредственно перед адсорбционным процессом. При модификации HCl: 25 г высушенных до постоянной массы при температуре 140 °С алюмосиликатов фракции 1 мм перемешивали в течение 2 ч с 100 мл 12 %-ного раствора HCl в воде. Через 2 сут. после полного испарения жидкости адсорбент промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции. Полученные модифицированные алюмосиликаты сушили до постоянной массы при комнатной температуре. При этом увеличение массы алюмосиликатов составило 20%.

Также в качестве объекта исследования использовали сточные воды нефтеперерабатывающего предприятия. Нефть и нефтепродукты находились в воде в растворенном состоянии, их содержание составляло 2,2 мг/дм³, что соответствует средней остаточной концентрации после биологической очистки. Содержание нефтепродуктов определяли флуориметрическим методом анализа, используя стандартную методику измерения массовой концентрации нефтепродуктов в пробах природных, питьевых, сточных вод на анализаторе жидкости «Флюорат-02». Средняя погрешность измерений не превышала ±0,05% [13].

Изучение адсорбционной способности природных, активированных и модифицированных алюмосиликатов по отношению к нефтепродуктам проводили в статических условиях с помощью изотерм адсорбции. В работе использован метод переменных навесок (1 г, 0,75 г, 0,5 г, 0,25 г, 0,10 г, 0,05 г, 0,01 г) и неизменных концентраций (2,2 мг/дм³). Кинетическими опытами в статических условиях определяли время установления равновесия в системе адсорбент – сточная вода с нефтепродуктами.

Метод изучения адсорбции из растворов сводится к определению концентрации исходного раствора, встряхиванию навески адсорбента с раствором в течение времени, требуемого для установления адсорбционного равновесия, и определению концентрации вещества, оставшегося неадсорбированным. Статическую адсорбционную емкость адсорбента (А, мг/г) вычисляли по формуле:

$$A = \frac{C_0 - C_{\text{равн.}}}{m} \cdot V, \quad (1)$$

где C_0 и $C_{\text{равн.}}$ – исходная и равновесная концентрации нефтепродуктов в растворе, мг/дм³; V – объем раствора, дм³; m – навеска адсорбента, г. Объем сточной воды при проведении опытов составлял 0,1 дм³.

Эффективность очистки (Э, %) сточных вод от нефтепродуктов определяли по формуле:

$$\Xi = \frac{(C_0 - C_{\text{ост}})}{C_0} \cdot 100\% \quad (2)$$

где $C_{\text{ост}}$ – остаточная концентрации нефтепродуктов в растворе, мг/дм³.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Время установления адсорбционного равновесия в системе природный алюмосиликат – сточная вода составило 2 ч. Полученные экспериментальные результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты извлечения природными алюмосиликатами

Table 2. The results of extraction by natural aluminosilicates

m, г	$C_{\text{равн}}$, мг/дм ³	A, мг/г	Ξ , %
0,01	1,31±0,33	8,90	40,5
0,05	1,18±0,30	2,04	46,4
0,10	1,10±0,28	1,10	50,0
0,25	0,85±0,21	0,54	61,4
0,50	0,74±0,19	0,29	66,4
0,75	0,53±0,13	0,22	75,9
1,00	0,29±0,10	0,19	86,8

Из представленных данных (табл. 2) следует, что максимальная величина адсорбции (A) нефтепродуктов из сточных вод составила 8,9 мг/г, эффективность очистки (Ξ) – 86,8%. Для алюмосиликатов, активированных СВЧ, время установления адсорбционного равновесия сократилось до 1,5 ч, в случае модифицирования HCl время снизилось до 1 ч. Экспериментальные результаты представлены в табл. 3 и 4.

Таблица 3

Результаты извлечения алюмосиликатами, активированными СВЧ

Table 3. Results of extraction by aluminosilicates activated by microwave

m, г	$C_{\text{равн}}$, мг/дм ³	A, мг/г	Ξ , %
0,01	0,69±0,24	15,10	68,6
0,05	0,62±0,22	3,16	71,8
0,10	0,58±0,20	1,62	73,6
0,25	0,45±0,16	1,80	79,5
0,50	0,39±0,14	0,36	82,3
0,75	0,28±0,10	0,26	87,3
1,00	0,15±0,05	0,21	93,2

Из полученных результатов (табл. 3) видно, что в случае активации алюмосиликатов удается увеличить адсорбцию нефтепродуктов в 1,7 раза по сравнению с их природными аналогами. Известно, что каркасы алюмосиликатов содержат каналы и сообщающиеся между собой полости, в которых

находятся ионообменные катионы и молекулы воды [14]. Внутрикристаллическую воду можно удалить, а свободные от нее полости могут быть заполнены различными адсорбирующимися веществами [15]. Можно предположить, что СВЧ излучение нагревает воду в сорбенте, что приводит к повышению ее парциального давления в порах (при этом создается избыточное давление), которое приводит к увеличению размера пор, а, следовательно, и к увеличению адсорбционной емкости.

Таблица 4

Результаты извлечения алюмосиликатами, модифицированными HCl

Table 4. Results of extraction by aluminosilicates modified with HCl

m, г	$C_{\text{равн}}$, мг/дм ³	A, мг/г	Ξ , %
0,01	0,27±0,09	19,30	87,7
0,05	0,24±0,08	3,92	89,1
0,10	0,22±0,08	1,98	90,0
0,25	0,17±0,06	0,81	92,3
0,50	0,15±0,05	0,41	93,2
0,75	0,11±0,04	0,28	95,0
1,00	0,06±0,02	0,21	97,3

Из полученных результатов (табл. 4) видно, что при модификации алюмосиликатов удается увеличить величину адсорбции до 19,3 мг/г. Эффективность очистки также при этом существенно повышается и достигает 97,3%. В случае модификации HCl увеличение адсорбционной емкости происходит за счет изменения текстурных характеристик адсорбента, увеличения удельной поверхности и удельного объема пор. Изменение структуры модифицированных алюмосиликатов подтверждено методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, так удельная поверхность составила 75 м²/г, удельный объем пор – 0,036 см³/г [16, 17].

Для описания всех типов изотерм адсорбции используют теорию адсорбции БЭТ. Уравнение БЭТ в линейной форме имеет вид:

$$\frac{C/C_0}{A(1 - C/C_0)} = \frac{1}{A_\infty \cdot c} + \frac{c-1}{A_\infty \cdot c} \cdot C/C_0, \quad (3)$$

где A – величина адсорбции, ммоль/г; A_∞ – предельная адсорбционная емкость монослоя, ммоль/г; c – постоянная для данной адсорбционной системы, непосредственно связанная с теплотой и энтропией адсорбции; C, C_0 – равновесная и исходная концентрация нефтепродуктов, ммоль/дм³.

Используя уравнение (3), построены изотермы адсорбции нефтепродуктов для исследуемых алюмосиликатов (рис. 1).

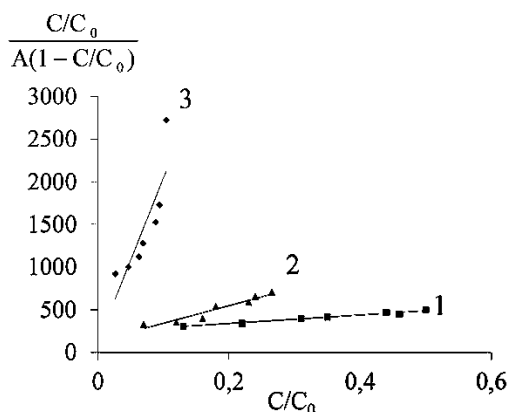


Рис. 1. Изотермы адсорбции линейной формы уравнения БЭТ (1 – природные алюмосиликаты; 2 – алюмосиликаты, активированные СВЧ; 3 – алюмосиликаты, модифицированные HCl)
 Fig. 1. Adsorption isotherms of the linear form of the BET equation (1 – natural aluminosilicates; 2 – aluminosilicates activated by microwaves; 3 – aluminosilicates modified with HCl)

Из линейных зависимостей, приведенных на рис. 1, по тангенсу угла наклона полученных прямых и величине отрезков, отсекаемых на оси ординат, определяли предельную адсорбционную емкость монослоя (A_{∞}) и константу (c) (табл. 5).

Таблица 5

Параметры модели БЭТ
 Table 5. Parameters of the BET model

Алюмосиликаты	Линейная форма уравнения БЭТ	A_{∞} , ммоль/г	$c \cdot 10^{-3}$	R^2
1	$\frac{C/C_0}{A(1-C/C_0)} = 507,2(C/C_0) + 238,3$	0,05	3,128	0,97
2	$\frac{C/C_0}{A(1-C/C_0)} = 2023,1(C/C_0) + 144,2$	0,12	15,030	0,93
3	$\frac{C/C_0}{A(1-C/C_0)} = 19449(C/C_0) + 107,8$	0,17	181,42	0,78

В связи, с тем, что константа (c) в уравнении БЭТ представляет собой отношение двух констант равновесия $c = k_1/k_2$, то она также может рассматриваться как константа равновесия, т.е. для расчета стандартной энергии Гиббса можно использовать:

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln c = -R \cdot T \cdot \ln k_1/k_2. \quad (4)$$

При адсорбции нефтепродуктов природными алюмосиликатами ΔG^0 равно $-19,262$ кДж/моль, для алюмосиликатов, активированных СВЧ, $\Delta G^0 = -23,018$ кДж/моль и для алюмосиликатов, модифицированных HCl, $\Delta G^0 = -28,980$ кДж/моль. Таким образом, активация и модификация природных алюмосиликатов приводит к уменьшению стандартной энергии Гиббса, что в свою очередь свидетельствует о наиболее высокой вероятности протекания адсорбционного процесса нефтепродуктов в

случае активации и модификации природных алюмосиликатов.

Анализируя значения коэффициентов корреляции (табл. 5), можно сделать вывод, что адсорбцию нефтепродуктов алюмосиликатами, модифицированными HCl, модель БЭТ описывает неудовлетворительно. В связи с этим указанные экспериментальные результаты обработали с помощью уравнения Ленгмюра, представленного в линейной форме:

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\infty}} + \frac{1}{A_{\infty}K} \cdot \frac{1}{C_{\text{равн}}}, \quad (5)$$

где A – величина адсорбции, ммоль/г; A_{∞} – предельная величина адсорбции, ммоль/г; K – константа адсорбционного равновесия; $C_{\text{равн}}$ – равновесная концентрация нефтепродуктов, ммоль/дм³.

На рис. 2 представлена линейная форма изотермы адсорбции Ленгмюра для алюмосиликатов, модифицированных HCl.

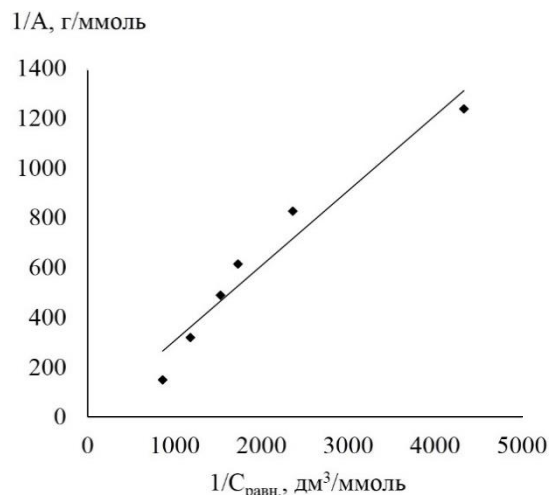


Рис. 2. Изотерма адсорбции линейной формы уравнения Ленгмюра для алюмосиликатов, модифицированных HCl
 Fig. 2. Adsorption isotherm of the linear form of the Langmuir equation for aluminosilicates modified with HCl

Из графической линейной зависимости (рис. 2) по величине отрезка прямой, отсекаемой на оси ординат, определили предельную величину адсорбции $A_{\infty} = 0,307$ ммоль/г, а по тангенсу угла наклона прямой – константу адсорбционного равновесия $K = 20,4 \cdot 10^3$ при ($R^2 = 0,96$). При этом стандартная энергия Гиббса составила $-24,558$ кДж/моль. Вычисленное значение подтверждает выше приведенное заключение об уменьшении стандартной энергии Гиббса при модификации алюмосиликатов.

Положительным моментом активации и модификации явилось улучшение эффективности очистки сточных вод (рис. 3) и снижение остаточной концентрации нефтепродуктов (рис. 4).

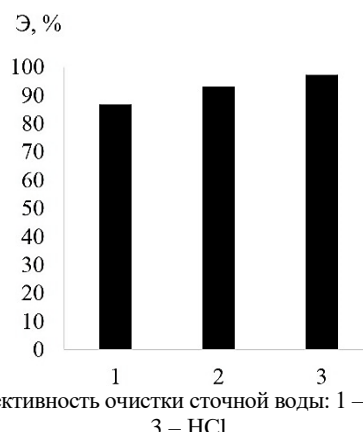


Рис. 3. Эффективность очистки сточной воды: 1 – АС; 2 – СВЧ; 3 – HCl

Fig. 3. Efficiency of wastewater treatment: (1 – natural aluminosilicates; 2 – aluminosilicates activated by microwaves; 3 – aluminosilicates modified with HCl)

Эффективность очистки сточных вод для алюмосиликатов, модифицированных HCl, превышает 97,3% (рис. 3), при этом остаточная концентрация нефтепродуктов составляет 0,059 мг/дм³ (рис. 4).

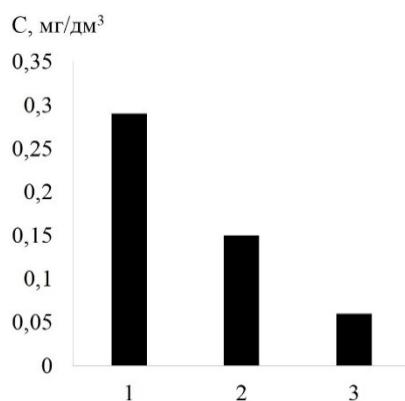


Рис. 4. Остаточная концентрация нефтепродуктов после извлечения: 1 – АС; 2 – СВЧ; 3 – HCl

Fig. 4. Residual concentration of petroleum products after extraction: (1 – natural aluminosilicates; 2 – aluminosilicates activated by microwaves; 3 – aluminosilicates modified with HCl)

Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что активация и модификация природных алюмосиликатов позволяет улучшить

адсорбционную способность и вызывает сокращение времени полноты насыщения адсорбентов, что подтверждается уменьшением стандартной энергии Гиббса и является определяющим фактором при увеличении скорости очистки. Известно, что исследуемые алюмосиликаты показали положительные результаты при адсорбции ионов тяжелых металлов, входящих в состав нефти и нефтепродуктов, таких как никель, медь, цинк, железо [18-20].

Современные технологии очистки сточных вод должны предусматривать комплексный подход к решению сложившейся проблемы, включая рациональное использование всех вовлекаемых природных ресурсов. Для фильтрующей загрузки фракцией 1-2 мм рекомендован адсорбер с неподвижной загрузкой (производительностью 10 м³/ч). По предварительным расчетам годовой расход адсорбента может достигать несколько тысяч килограмм. Отработанные алюмосиликаты можно использовать повторно в качестве недорого строительного материала, используемого при укладке дорог и пр.

ВЫВОДЫ

Исследованы адсорбционные свойства природных и модифицированных алюмосиликатов при извлечении нефти и нефтепродуктов. Выявлено, что процесс адсорбции удовлетворительно описывает модель адсорбции БЭТ в случае природных и активированных алюмосиликатов. При модификации HCl правомочно использовать модель адсорбции Ленгмюра.

Установлено, что активация и модификация природных алюмосиликатов позволяет улучшить адсорбционную способность и вызывает сокращение времени полноты насыщения адсорбентов, что подтверждается уменьшением стандартной энергии Гиббса и является определяющим фактором при увеличении скорости очистки.

В случае модификации алюмосиликатов HCl эффективность очистки сточной воды в сравнении с природными аналогами повышается на 10,5% и достигает 97,3%, а остаточная концентрация нефти и нефтепродуктов снижается на 0,231 мг/дм³ и составляет 0,059 мг/дм³.

ЛИТЕРАТУРА

1. Nonato T.C.M., Alcione Alves A.A., Sens M.L., Dalsasso R.L. Produced water from oil – A review of the main treatment technologies. *J. Environ. Chem. Toxicol.* 2018. V. 2. N 1. P. 23-27.
2. Ульрих Е.В., Берлингейгер Е.С. К вопросу об очистке нефтесодержащих сточных вод физико-химическими методами. *Экология и пром-ть России.* 2014. № 3. С. 40-43.
3. Стахов Е.А. Очистка нефтесодержащих сточных вод предприятий хранения и транспорта нефтепродуктов. Л.: Недра. 1983. 263 с.
4. Приказ от 18 января 2010 года № 20. Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых

REFERENCES

1. Nonato T.C.M., Alcione Alves A.A., Sens M.L., Dalsasso R.L. Produced water from oil – A review of the main treatment technologies. *J. Environ. Chem. Toxicol.* 2018. V. 2. N 1. P. 23-27.
2. Ulrich E.V., Berlintergel E.S. To the question of the treatment of oil effluents using physico-chemical methods. *Ecol. Prom. Rossii.* 2014. N 3. P. 40-43 (in Russian).
3. Stakhov E.A. Oil-containing wastewater treatment of oil products storage and transportation enterprises. L.: Nedra. 1983. 263 p. (in Russian).
4. Order of January 18, 2010 № 20. On approval of the fishery quality standards for water bodies of water, including the standards of

- концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения.
5. **Веприкова Е.В., Терещенко Е.А., Чесноков Н.В., Щипко М.Л., Кузнецов Б.Н.** Особенности очистки воды от нефтепродуктов с использованием нефтяных сорбентов, фильтрующих материалов и активных углей. *Журн. Сибир. фед. ун-та. Сер.: Химия*. 2010. Т. 3. № 3. С. 285–304.
 6. **Темердашев З.А., Темирханов Б.А., Мусорина Т.Н., Шпигун О.А.** Очистка нефтесодержащих поверхностных и сточных вод с помощью сорбентов на углеродной основе. *Защита окружающей среды в нефтегаз. комплексе*. 2006. № 9. С. 111–113.
 7. **França S.C.A., Arruda G.M.** Study of agents 383 hydrophobic to obtain vermiculite absorbents of organic compounds derived from oil. Collection of documents. Natal, Brazil: Encontro Nacional de Tratamento de Minério e Metalurgia Extrativa. 2005. P. 452-459.
 8. **Надараина К.В.** Сравнение сорбционных характеристик цеолитов различных месторождений. *Вологодн. чтения*. 2010. № 78. С. 215–217.
 9. **Ефремова С.В.** Очистка воды от различных загрязнителей шунгитовым сорбентом и биосорбентами, полученными на его основе. *Журн. прикл. химии*. 2006. Т. 79. № 3. С. 404-409.
 10. **Филатова Е.Г., Пожидаев Ю.Н., Помазкина О.И.** Исследование адсорбции ионов тяжелых металлов природными алюмосиликатами. *Физикохим. пов-ти и защ. матер*. 2016. Т. 52. № 3. С. 285–289.
 11. **Филатова Е.Г., Помазкина О.И., Пожидаев Ю.Н.** Адсорбция ионов никеля(II) и меди(II) модифицированными алюмосиликатами. *Физикохим. пов-ти и защ. матер*. 2017. Т. 53. № 6. С. 596-601.
 12. **Помазкина О.И., Филатова Е.Г., Пожидаев Ю.Н.** Адсорбция ионов меди (II) гейландитом кальция. *Физикохим. пов-ти и защ. матер*. 2015. Т. 51. № 4. С. 370–374.
 13. Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах природной, питьевой и сточной воды флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02» ПНД Ф 14:1:2:4.128-98. М.: Государственный комитет РФ по охране окружающей среды. 1998. 25 с.
 14. **Цивадзе А.Ю., Русанов А.И., Фомкин А.А.** Физическая химия адсорбционных явлений. М.: Гранита. 2011. 304 с.
 15. **Мышкин В.Ф., Власов В.А., Хан В.А., Шиян Л.Н., Польшенко В.С.** Структура и свойства воды, облученной СВЧ излучением. *Политемат. сетевой электрон. науч. журн. Кубан. гос. аграр. ун-та*. 2012. № 81. С. 64–75.
 16. **Помазкина О.И., Филатова Е.Г., Пожидаев Ю.Н.** Адсорбция ионов Ni(II), Cu(II) и Zn(II) природным алюмосиликатом, модифицированным N,N'-бис(3-триэтоксисилпропил) тиокарбамидом. *Физикохим. пов-ти и защ. матер*. 2017. Т. 53. № 3. С. 255-261.
 17. **Помазкина О.И., Филатова Е.Г., Пожидаев Ю.Н.** Антибактериальные свойства модифицированных и природных алюмосиликатов. *Химия и технол. воды*. 2018. Т. 40. № 4. С. 376–384.
 18. **Nezamzadeh-Ejhih A., Kabiri-Samani M.** Effective removal of Ni(II) from aqueous solutions by modification of nano particles of clinoptilolite with dimethylglyoxime. *J. Hazard. Mat.* 2013. V. 260. N 9. P. 339-349.
 19. **Dinu M.V., Dragan E.S.** Evaluation of Cu²⁺, Co²⁺ and Ni²⁺ ions removal from aqueous solution using a novel chitosan/clinoptilolite composite: Kinetics and isotherms. *Chem. Eng. J.* 2010. V. 160. N 1. P. 157-163.
 20. **Liang Y.M., Yu L., Hua T.J., Cong S.** Preparation of magnetically modified zeolites and the application of metal ions adsorption. *Adv. Mat. Res.* 2011. V. 299-300. P. 764-769.
 5. **Veprikova E.V., Tereshchenko E.A., Chesnokov N.V., Shchipko M.L., Kuznetsov B.N.** Features of water purification from oil products using oil sorbents, filtering materials and active coals. *Zhurn. Sibir. Fed. Un-ta. Ser.: Khimiya*. 2010. V. 3. N 3. P. 285-304 (in Russian).
 6. **Temerdashev Z.A., Temirkhanov B.A., Musorina, T.N., Shpigun O.A.** Treatment of oily surface and wastewater by carbon-based sorbents. *Zaschita Okruzh. Sredy Neftegaz. Komplekse*. 2006. N 9. P. 111-113 (in Russian).
 7. **França S.C.A., Arruda G.M.** Study of agents 383 hydrophobic to obtain vermiculite absorbents of organic compounds derived from oil. Collection of documents. Natal, Brazil: Encontro Nacional de Tratamento de Minério e Metalurgia Extrativa. 2005. P. 452-459.
 8. **Nadaraia K.V.** Comparison of the sorption characteristics of zeolites of different deposits. *Vologdin. Chteniya*. 2010. N. 78. P. 215-217 (in Russian).
 9. **Efremova S.V.** Water treatment with a shungite sorbent and biosorbents on its base. *Russ. J. Appl. Chem.* 2006. V. 79. N. 3. P. 397-402.
 10. **Filatova E.G., Pozhidaev Y.N., Pomazkina O.I.** Investigation of adsorption of heavy metal ions by natural aluminosilicate. *Fizikokhim. Pov-ti Zashch. Mater*. 2016. V. 52. N 3. P. 438-442 (in Russian).
 11. **Filatova E.G., Pomazkina O.I., Pozhidaev Y.N.** Adsorption of nickel(II) and copper(II) ions by modified aluminosilicate. *Fizikokhim. Pov-ti Zashch. Mater*. 2017. V. 53. N. 6. P. 999-1004.
 12. **Pomazkina O.I., Filatova E.G., Pozhidaev Y.N.** Adsorption of copper(II) ions by calcium heulandite. *Fizikokhim. Pov-ti Zashch. Mater*. 2015. V. 51. N 4. P. 518-522 (in Russian).
 13. Methods of measurement of mass concentration of petroleum products in samples of natural, drinking and waste water fluorimetric method on the liquid analyzer "Fluorat-02" HDPE 14:1:2:4.128-98. M.: State Committee of the Russian Federation for environmental protection. 1998. P. 25 (in Russian).
 14. **Tsvadze A.Yu., Rusanov, A.I., Fomkin, A.A.** Physical Chemistry of Adsorption Phenomena. M.: Granitsa. 2011. 304 p. (in Russian).
 15. **Myshkin V.F., Vlasov V.A., Khan V.A., Shiyani L.N., Polishchenko V.S.** Structure and properties of water irradiated by microwave radiation. *Politem. setevoi electron. nauch. zhurn. Kuban. gos. agrar. un-ta*. 2012. N 81. P. 64-75 (in Russian).
 16. **Pomazkina O.I., Filatova E.G., Pozhidaev Y.N.** Adsorption of Ni(II), Cu(II), and Zn(II) ions by natural aluminosilicate modified with N,N'-bis(3-triethoxysilylpropyl)thiocarbamide. *Fizikokhim. Pov-ti Zashch. Mater*. 2017. V. 53. N 3. P. 416-421.
 17. **Pomazkina O.I., Filatova E.G., Pozhidaev Y.N.** Antibacterial properties of modified aluminosilicates. *Khim. Tekhnol. Vody*. 2018. V. 40. N 4. P. 196-200.
 18. **Nezamzadeh-Ejhih A., Kabiri-Samani M.** Effective removal of Ni(II) from aqueous solutions by modification of nano particles of clinoptilolite with dimethylglyoxime. *J. Hazard. Mat.* 2013. V. 260. N 9. P. 339-349.
 19. **Dinu M.V., Dragan E.S.** Evaluation of Cu²⁺, Co²⁺ and Ni²⁺ ions removal from aqueous solution using a novel chitosan/clinoptilolite composite: Kinetics and isotherms. *Chem. Eng. J.* 2010. V. 160. N 1. P. 157-163.
 20. **Liang Y.M., Yu L., Hua T.J., Cong S.** Preparation of magnetically modified zeolites and the application of metal ions adsorption. *Adv. Mat. Res.* 2011. V. 299-300. P. 764-769.

Поступила в редакцию (Received) 17.05.2018
Принята к опубликованию (Accepted) 20.02.2019