

## Сорбенты для очистки поверхностных и сточных вод от нефти и продуктов её переработки

© 2021. Л. Н. Ольшанская, д. х. н., профессор,  
Е. А. Татаринцева, к. т. н., доцент,

Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А.,  
410054, Россия, г. Саратов, Политехническая, д. 77,  
e-mail: ecos123@mail.ru, tatarinceva-elen@mail.ru

Проблема очистки поверхностных и сточных вод от нефти (Н) и нефтепродуктов (НП) является одной из важных и актуальных проблем в области экологической безопасности. Нефть и продукты её переработки попадают в водоёмы с ливневыми и талыми водами, при авариях на морских и речных нефтеналивных танкерах или трубопроводах, сбросе промышленных сточных вод и др. Велико количество отходов НП, скапливающихся на промышленных объектах, которые становятся постоянно действующими источниками вторичного загрязнения. В этой связи разработка и применение перспективных технологий очистки воды и почвы от Н и НП весьма актуальны.

Выбор способа очистки в каждом конкретном случае определяется источником и характером загрязнения, количеством загрязняющего вещества в промышленном стоке и последующим целевым использованием очищенной воды. Особый интерес представляют недорогие, эффективные методы очистки вод от нефтезагрязнений, к которым относятся сорбционные. Их преимуществами являются: возможность удаления загрязнений весьма широкой природы практически до любой остаточной концентрации независимо от их химической устойчивости; отсутствие вторичных загрязнений и управляемость процессом. В качестве сорбентов для удаления Н и продуктов её переработки нами рассмотрены материалы на основе терморасширенного и окисленного графитов, отходов производств с магнитными свойствами и др. Производство сорбентов из отходов агропромышленного комплекса позволит одновременно решить несколько острых экологических проблем: утилизация отходов, очистка воды, освобождение засорённых площадей. Путём модификации отходов можно получать материалы, обладающие уникальными (высокая удельная поверхность и пористость, гидрофобность, плавучесть, магнитная восприимчивость, регулируемая нефтеёмкость и др.) свойствами и способными к эффективной сорбции Н и НП.

**Ключевые слова:** сорбенты, очистка воды, нефть, нефтепродукты, разливы нефти, терморасширенный графит, магнитосорбенты, отходы промышленности.

## Sorbents for surface and waste water purification from oil and its processing products

© 2021. L. N. Olshanskaya ORCID: 0000-0002-8449-9368\*

E. A. Tatarintseva ORCID: 0000-0002-5925-3227\*

Yuri Gagarin State Technical University of Saratov,  
77, Politekhnicheskaya St., Saratov, Russia, 410054,  
e-mail: ecos123@mail.ru, tatarinceva-elen@mail.ru

The problem of cleaning surface and waste waters from oil (O) and oil products (OP) is one of the most important and urgent problems in the field of environmental safety. Oil and products of its processing (gasoline, diesel fuel, fuel oil, kerosene, oils, etc.) fall into reservoirs with storm and melt water, in case of accidents on sea and river oil tankers or pipelines, discharge of industrial wastewater, etc. There is a large amount of waste oil products accumulating at industrial facilities, which, accordingly, become permanent sources of secondary pollution. In this regard, the development and application of promising technologies for the purification of water and soil from O and OP are highly relevant. A review of the scientific, technical and patent literature of domestic and foreign authors on various methods of water purification from organic pollutants (petroleum, oil products, oils, fats, etc.), among which chemical, microbiological and physical methods usually used in combination together. The choice of the purification method in each specific case is determined by the source and nature of the pollution, the amount of the pollutant in the industrial effluent and the subsequent targeted use of the purified water. Of particular interest are inexpensive, effective methods of water purification from oil pollution, which include sorption ones. Their advantages are: the ability to remove contaminants of a very wide nature to almost any residual concentration, regardless of their chemical stability; absence of secondary pollution and process control. Materials of various nature are used as sorbents: based on thermally expanded and oxidized graphite, industrial waste

with magnetic properties, etc. Much attention is paid to the production of sorbents from the wastes of the agro-industrial complex, which will simultaneously solve several acute environmental problems at once: waste disposal, water purification, and the release of contaminated areas. It has been shown that by modifying waste it is possible to obtain materials with unique properties (high specific surface area and porosity, hydrophobicity, buoyancy, magnetic susceptibility, adjustable oil capacity, etc.) and capable of efficient sorption of O and OP.

**Keywords:** sorbents, water purification, oil, oil products, oil spills, polymeric materials, thermally expanded graphite, magnetosorbents, industrial waste.

Значительная часть поверхности мирового океана (около 30%) загрязнена нефтью (Н) продуктами её переработки, ежегодно в водные акватории попадает порядка 10 млн т нефтезагрязнений, различающихся по свойствам и составу [1]. Кроме того отходы продолжают накапливаться на территориях перерабатывающих предприятий, где становятся источниками вторичного загрязнения. Они отрицательно влияют на все объекты биосферы. Известно, что российская нефтяная промышленность только из-за изношенности труб теряет примерно 30 млн баррелей Н в год. Ежегодно происходит порядка 10 тыс. аварий на нефтепроводах и нефтетанкерах. На сегодняшний день 20% нефтезагрязнений удаляются самым неэффективным и трудозатратным способом – механическим; 20% – с применением современных сорбирующих веществ, а 60% не ликвидируются вовсе. Нефть является продуктом длительного распада и быстро покрывает поверхность воды (1 т примерно 12 км<sup>2</sup>, а НП – 60 км<sup>2</sup>) плотным слоем нефтяной плёнки, которая препятствует доступу воздуха и света, что приводит к ухудшению качества воды, гибели рыб и других животных [1].

Таким образом, очистка поверхностных водоёмов и сточных вод от нефтезагрязнений – важная и актуальная проблема в области экологической безопасности [1]. В этой связи разработка и применение перспективных эффективных технологий очистки водных объектов и почвы от Н и нефтепродуктов (НП) весьма актуальны.

Для удаления этих поллютантов используются различные химические, физические, микробиологические методы, как индивидуально, так и в комплексе [1–4]. Следует отметить, что зачастую для их реализации требуются дорогостоящие, дефицитные реагенты и сложное оборудование.

Вместе с тем имеются, усовершенствуются и разрабатываются недорогие, эффективные способы удаления нефтезагрязнений, к которым относятся сорбционные. Их преимуществами являются: возможность удаления загрязнений весьма широкой природы практически до любой остаточной концентрации

независимо от их химической устойчивости; отсутствие вторичных загрязнений и управляемость процессом [5].

К сорбентам предъявляются следующие требования: высокая сорбционная способность по отношению к Н и НП; высокая удерживающая способность в сатурированном состоянии; минимальное время поглощения основной массы разливов и возможность регенерации поглощённого продукта. Важными свойствами являются их экологичность, простота и технологичность изготовления и утилизации после выработанного ресурса. Для улучшения физико-механических свойств получаемых сорбентов и процесса их изготовления необходимо совершенствовать технологию модификации исходного сырья [6]. Важным аспектом дальнейшей деятельности в этой области является снижение затрат, связанных с производством сорбентов при сохранении оценки технико-экономических показателей на уровне лучших отечественных аналогов.

Эффективно использование различных адсорбентов для сбора Н и НП с поверхности водных сред. С их помощью достигается очистка воды до 98%. Преимуществами сорбционных методов является их совместимость с другими способами сбора НП, возможность многократного использования сорбента после регенерации. Сорбенты НП – важное открытие для защиты окружающей среды. Их применение является технологией щадящего устранения нефтезагрязнений и позволяет снизить отрицательные последствия для биоты. Другие способы локализации и ликвидации разливов Н – контролируемое сжигание, механический сбор, диспергирование – существенно ограничены по применению и зависят от времени, погодных условий, экологической обстановки и др. Сорбенты применяются и в качестве штатного средства экологической безопасности на нефтеперерабатывающих заводах, на нефтяных терминалах и на автозаправочных станциях. В настоящее время в мире производят сорбенты более 300 компаний, но на рынке наиболее известны несколько десятков наименований [7]. Для ликвидации отдельных пятен НП в тонком слое с поверх-

ности воды в основном применяют материалы в дисперсном или гранулированном виде. Для слоёв НП со значительной толщиной плёнки применяют боновые ограждения различных типов, наполненные гранулированными и волокнистыми сорбентами [8]. Проведённый анализ научно-технической и патентной литературы позволил установить, что в последнее время востребованными сорбентами для очистки вод от нефтезагрязнений являются материалы на основе модифицированного углерода или графита и отходов производства с магнитными свойствами.

Целью настоящей работы явился анализ и обзор перспективных сорбционных материалов (СМ): магнитосорбенты, терморасширенный и окисленный графиты, а также отходы производств с магнитными свойствами для очистки поверхностных и сточных вод от нефти и нефтепродуктов.

### Объекты и методы исследования

Объекты исследования – адсорбенты на основе окисленного и терморасширенного графитов и отходов производств с магнитными свойствами для очистки поверхностных и сточных вод от нефтезагрязнений. Поиск материалов проведён за последние 25 лет (1995–2020 гг.) по ключевым словам: «сорбенты», «очистка воды», «нефть», «нефтепродукты», «разливы нефти», «терморасширенный графит», «магнитосорбенты», «промышленные отходы». Оценивали представленную авторами сравнительную эффективность сорбции Н и НП с помощью сорбционных материалов.

### Сорбенты на основе терморасширенного графита

Для очистки воды от токсичных загрязнений в качестве сорбционных материалов широко применимы различные углеродные материалы и многочисленные композиты на их основе. Перспективными материалами для этих целей считаются терморасширенный графит (ТРГ) и оксид графена (ОГ), имеющие широкий спектр применения, в том числе в качестве адсорбентов для водоочистки и водоподготовки [9]. Терморасширенный графит, благодаря развитой системе пор, является эффективным поглотителем для материалов с большой молекулярной массой и слабой полярностью [10]. Высокая эффективность порошкового ТРГ как сорбента для удаления Н и НП с поверхности воды хорошо известна

[11], 1 кг такого вещества может поглотить до 80 кг Н или органических растворителей [12]. Это пеноподобная структура из чистого углерода с низкой насыпной плотностью. В настоящее время в промышленности для получения ТРГ используют метод интеркаляции с последующим термическим расщеплением графитов. Исследована возможность применения ТРГ в качестве сорбента для очистки сточных вод от НП [13]. Эффективность очистки составила 97,6% ( $C_{нач.} = 86,0 \text{ г/дм}^3$ ,  $C_{кон.} = 2,1 \text{ г/дм}^3$ , навеска 0,1 г). Отработанный сорбент можно использовать как добавку к топливу. Вопросам синтеза и применения углеродных сорбентов уделено много внимания [14].

Предложен способ получения ферромагнитного углеродного адсорбента для процессов очистки промышленных сточных вод, при ликвидации нефтяных загрязнений и для селективного извлечения благородных металлов из растворов [15]. Исследования, проведённые в Ингушском государственном университете [16], показали, что полная сорбционная ёмкость терморасщеплённого графитового сорбента (СТРГ) зависит от времени сорбции и вязкости Н и составляет 50–60 г/г сорбционного материала, тогда как для коммерческих сорбентов эта величина составляет 3–20 г/г. Сорбент СТРГ использовали в сорбционных материалах для ликвидации разливов Н, травления пятен, в том числе при неблагоприятных погодных условиях (сильный ветер, дождь, град), когда обычными средствами сбор сорбента затруднён. Нефтепоглощение при этом составляет: бобы – до 15 кг на 1 погонный метр (п/м), маты – до 25 кг на 1 п/м, рукава – до 8 кг Н на 1 п/м), подушки – до 8 кг/шт в зависимости от размера. Известен способ получения слоистого волокнистого сорбента на основе ТРГ и нетканого полотна, по которому равномерно распределяли слой ТРГ [17]. Полотно соединяли методом иглопрокалывания с исключением сжатия слоя порошка ТРГ. В результате показано, что введение в состав волокнистого сорбента ТРГ возросла сорбционная ёмкость материала по отношению к керосину и маслу на 20–25%.

Разработаны сорбционные материалы на основе ТРГ и отходов полиакрилонитрильных волокон (ПАНВ) для очистки сточных вод от НП [18]. Предложено изготовление многослойных композиционных фильтров в виде нескольких чередующихся слоёв ТРГ и ПАНВ. Так, эффективность очистки воды от НП на 99,5%, имеет фильтр из одиннадцати слоёв (соотношение ТРГ : ПАНВ = 30 : 70 масс.%).

**Сорбенты с магнитными свойствами**

Важным технологическим преимуществом обладают магнитные сорбенты при очистке водных сред, имеющие хорошую сорбционную ёмкость по отношению Н и НП и позволяющие эффективно удалять насыщенные сорбенты из очищаемой системы с помощью магнитного поля. Наиболее широко для получения данных сорбентов используются различные магнитные оксиды железа  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (магнетит) и  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (маггемит) и др. [19–27], которые характеризуются высокой сорбционной ёмкостью и эффективностью очистки воды в сочетании с низкой стоимостью. Важно отметить, что эффективность сорбентов на основе магнитных оксидов железа зависит от размеров и поверхностных характеристик частиц. Поэтому разработка методов получения и модификации наноразмерных и наноструктурированных магнитных порошков с высокой адсорбционной ёмкостью является важной задачей.

Известен способ получения сорбента с магнитными свойствами на основе графита путём перемешивания ОГ с порошком соединения железа в органической жидкости с последующим его расширением [19]. После равномерного распределения соединения металла в объёме смеси органическую жидкость отделяют, твёрдую фазу сушат до сыпучего состояния и далее проводят её термическое расширение. Сорбционная ёмкость материала составляет: бензин до 45 г/г, Н – до 55 г/г. Также разработан СМ [20], содержащий гидрофобное полимерное связующее, дисперсный магнитный наполнитель ( $d = 1\text{--}10$  мкм), минеральное масло и алюмосиликатный пористый наполнитель ( $d \leq 100$  мкм), обработанный гидрофобизирующей кремнийорганической жидкостью в количестве 0,05–0,50 масс.% при различных соотношениях компонентов. Сорбент обладает высокой сорбционной ёмкостью, за счёт значительной пористости 70–98%, имеет хорошие магнитные характеристики и может быть подвергнут регенерации и повторному использованию. В качестве связующего для магнитного сорбента на основе магнетита с размером частиц 7–30 нм в различном соотношении используют гуминовые кислоты [21], которые выполняют функцию связующего компонента, но в то же время эти вещества способствуют повышению сорбционной способности готового продукта. Такой сорбционный материал обладает хорошими магнитными свойствами, повышенной сорб-

ционной ёмкостью, степень очистки водных сред от загрязнений составляет 97–100%. Для очистки воды от нефтезагрязнений предложен порошкообразный магнитный сорбент, представляющий собой уголь кокосовый, содержащий ферромагнетики в виде  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  при следующем соотношении ингредиентов, масс. %:  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  – 10–20; уголь активированный кокосовый – 80–90 [22].

Основными компонентами следующего сорбента для очистки различных сред от Н, масел и других углеводородов [23] являются, % масс.: ферромагнитные оксиды железа – 5–59, полученные из железной руды и гидрофобизированные аминами, и диоксид кремния – 41–95. Данный сорбционный материал позволяет осуществлять магнитоуправляемое извлечение Н и НП с поверхности воды.

В настоящее время синтезировано большое количество магнитных сорбентов [24, 25], в качестве магнитной составляющей в которых чаще всего применяют наночастицы магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), обладающие высокими, по сравнению с другими оксидами железа, магнитными характеристиками, получение которых характеризуются простотой, важным при этом является возможность регулировать их размеры. В технологии водоподготовки используется обработка загрязнённой воды магнитным полем, при этом улучшаются сорбционные и фильтрующие свойства СМ, который используется в магнитно-сорбционном элементе [26]. Описан способ получения магнитных сорбционных материалов, содержащие диоксид кремния и оксид железа [27], полученные из электросталеплавильного шлака, железорудного концентрата, отходов мокрой магнитной сепарации, которые образуются при обогащении железистых кварцитов и синтезированный магнетит, полученный методом соосаждения солей  $\text{Fe(II)}$  и  $\text{Fe(III)}$  избытком щёлочи [28]. В качестве гидрофобизирующей добавки и для обеспечения плавучести использовали силиконовый гидрофобизатор «ЯРКО».

Разработан сорбент с высокой удельной поверхностью, выполненный в виде замкнутых полых микросфер на основе продуктов сгорания угля в электростанции совместно с ферромагнитными частицами [29].

Известен магнитный сорбент на основе промышленного синтетического бутадиенового каучука SBR в результате модификации путём реакции окислительного хлорфосфорилирования с последующей иммобилизацией наночастиц магнетита  $\text{FeO}$  для удаления

тонких нефтяных плёнок с поверхности воды [30]. Предложен метод удаления органических загрязнений из водных сред [31] путём сорбции загрязняющих веществ в жидкости магнитными биологическими частицами, представляющими собой пылевые зёрна с добавленным к ним магнитным материалом, последующую сепарацию обработанного сорбента.

Приведены результаты исследования закономерностей и механизм сорбции Н и НП из водных сред с использованием магнитных сорбционных материалов на основе ферритизированного гальванического шлама со связующими из отходов полиэтилентерефталата и парафином [32]. Сорбционная ёмкость составляет от 2 до 4 г/г сорбента, материалы гидрофобны, нетоксичны, легко удаляются с поверхности воды с помощью магнита.

Показана возможность получения магнитных сорбентов на основе отходов коры сосны, модифицированной хлоридом железа. Определено количество хлорида железа (15 масс.%), обеспечивающего синтез магнитного сорбента с оптимальным сочетанием магнитных свойств и ёмкости в отношении НП для полного удаления их с поверхности воды. Показано, что сорбенты по нефте-, маслоёмкости и плавучести не уступают промышленным нефтесобирателям и обладают низким водопоглощением [33]. Предлагается порошкообразный (гранулированный) магнитосорбент, представляющий собой смесь отхода металлообрабатывающей промышленности (пыль газоочистки стальная незагрязнённая) в композиции с отходом сельского хозяйства (шелуха подсолнечника) и парафин для сбора Н, масел и других НП [34].

### Заключение

Таким образом, известно множество материалов, получаемых из различного сырья и обладающих высокими физико-химическими и сорбционными свойствами, среди которых специфическими являются магнитные. Качество сорбентов определяется главным образом их ёмкостью по отношению к Н, степенью гидрофобности (ненамокаемости в воде), плавучести после сорбции Н, возможностью десорбции Н и регенерации или утилизации сорбента.

В последнее время большое внимание при производстве сорбентов уделяется материалам на основе отходов агропромышленного комплекса (шелуха подсолнечника, проса, пшеницы и др.). При этом можно получать дешёвые материалы, обладающие уникаль-

ными (в том числе магнитными) свойствами, способными к высокоэффективной сорбции нефтезагрязнений, масел и других органических веществ. Это позволит одновременно решить сразу несколько острых экологических проблем: утилизацию отходов, очистку воды, освобождение засорённых площадей.

### References

1. Chernyaev V.D., Zabela K.A. Elimination of accidents at underwater crossings of main oil pipelines // Pipeline oil transport. 1995. No. 6. P. 15–21 (in Russian).
2. Kamenshchikov F.A., Praying E.I. Oil sorbents. Izhevsk: Research Center Regular and Chaotic Dynamics, 2005. 268 p. (in Russian).
3. Gentsler G.L., Sharkov A.M. Wastewater treatment in the oil refining industry // Ecology and Industry of Russia. 2004. No. 10. P. 15–17 (in Russian).
4. Uchevatkina N.V. Purification and neutralization of industrial waste water. Moskva: Moscow State Industrial University, 2008. 63 p. (in Russian).
5. Artemov A.V., Pinkin A.V. Sorption technologies for water purification from oil pollution // Water: chemistry and ecology. 2008. No. 1. P. 19–25 (in Russian).
6. Sobgaida N.A., Olshanskaya L.N. Sorbents for water purification from oil products: monograph. Saratov: SarGTU, 2010. 108 p. (in Russian).
7. Gridin O.M. How to choose oil sorbents // Ecology and Industry of Russia. 1999. December. P. 28–33 (in Russian).
8. Mochalova O.S., Gurvich L.M., Antonova N.M. Methods of dealing with emergency oil pollution of water bodies // Environmental protection in the oil and gas complex. 2004. No. 3. P. 20–25 (in Russian).
9. Yakovlev A.V., Yakovleva E.V., Tseluikin V.N., Krasnov V.V., Mostovoy A.S., Rakhmetulina L.A., Frolov I.N. Electrochemical synthesis of multilayer graphene oxide by anodic oxidation of disperse Graphite // Russian Journal of Electrochemistry. 2019. V. 55. No. 12. P. 1196–1202 (in Russian). doi: 10.1134/S102319351912019X
10. Yakovlev A.V., Yakovleva E.V., Tseluikin V.N., Krasnov V.V., Mostovoy A.S., Vikulova M.A., Frolov I.H., Rakhmetulina L.A. Synthesis of multilayer graphene oxide in electrochemical graphite dispersion in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> // Russian Journal of Applied Chemistry. 2020. V. 93. No. 2. P. 219–224 (in Russian). doi: 10.1134/S107042722002009
11. Bayat A.S., Aghamiri F., Moheb A. Oil sorption by synthesized exfoliated graphite (EG) // Iranian Journal of Chemical Engineering. 2008. V. 5. No. 1. P. 51–64.
12. Sobgaida N.A., Finaenov A.I. New carbon sorbents for water purification from oil products // Ecology and Industry of Russia. 2005. December. P. 8–11 (in Russian).
13. Smirnov A.V., Kotelnikov V.A. Method of water purification from oil products // Patent RU 2417635 C02F1/28. Application: 97100932/25, 29.01.1997. Date of publication: 20.08.1998 (in Russian) (Accessed: 02.10.21).

14. Kuznetsov B.N. Synthesis and application of carbon sorbents // *Ecological chemistry*. 1999. No. 2. P. 25–30 (in Russian).
15. Tsyganova S.I., Patrushev V.V. Method of obtaining ferromagnetic carbon adsorbent // Patent RU 2445156 B01J20/20. Application: 2011100369/05, 11.01.2011. Date of publication: 20.03.2012 [Internet resource] <http://www.freepatent.ru/> (Accessed: 02.10.21) (in Russian).
16. Temirkhanov B.A., Sultygova Z.Kh., Salamov A.Kh., Temerdashev Z.A., Musorina T.N. New carbon materials for oil spill response // *Technical sciences fundamental research*. 2012. No. 6. P. 471–475 (in Russian).
17. OST-153-39.0-026-2002. Instructions for the use of thermally split graphite sorbent for oil spill response. Sankt-Peterburg: RF Ministry of Energy 2003 [Internet resource] [https://znaytovar.com/gost/2/OST\\_1533900262002\\_Instrukciya.html](https://znaytovar.com/gost/2/OST_1533900262002_Instrukciya.html) (Accessed: 02.10.21) (in Russian).
18. Sobgaida N.A., Olshanskaya L.N. Sorbents for water purification from oil products. Saratov: SSTU, 2010. 108 p. (in Russian).
19. Tishin A.M., Spichkin Yu.I. Porous magnetic sorbent // Patent RU 2226126 B01J20/16, B01J20/26. Application: 2002135353/15, 30.12.2002. Date of publication: 27.03.2004. Bull. 9 (in Russian).
20. Kydraliev K.A., Yurishcheva A.A., Pomogailo A.D., Dzhardimalieva G.I., Pomogailo S.I., Golubeva N.D. Magnetic composite sorbent // Patent RU 2547496 B01J20/06, B01J20/26, B01J20/30. Application: 2012128946/05, 10.07.2012. Date of publication: 10.04.2015. Bull. 10 (in Russian).
21. Melnikov I.N., Olshanskaya L.N., Zakharchenko M.Yu., Ostroumov I.G., Kayrgaliev D.V., Pichkhidze S.Ya. Powdered magnetic sorbent for oil recovery // Patent RU 2710334 B01J20/22, B01J20/06. Application: 02.04.2018. Date of publication: 25.12.19 [Internet resource] <https://patenton.ru/patent/RU2710334C2> (Accessed: 02.10.21) (in Russian).
22. Mirgorod Yu.A., Emelyanov S.G., Borshch N.A., Fedosyuk V.M., Khotynuk S.S. Powdered magnetic sorbent for collecting oil, oils and other hydrocarbons // Patent RU 2462303 B01J20/10, B01J20/06, B01J20/22. Application: 2010150749/05, 10.12.2010. Date of publication: 27.09. Bull. 27 (in Russian).
23. Palchoudhury S., Lead J.R. A facile and cost – effective method for separation of oil – water mixtures using polymer – coated iron oxide nanoparticles // *Environ. Sci. & Technol.* 2014. V. 48. No. 24. P. 14558–14563. doi: 10.1021/es5037755
24. Tolmacheva V.V., Apyari V.V., Kochuk E.V., Dmitrienko S.G. Magnetic sorbents based on iron oxide nanoparticles for the isolation and concentration of organic compounds // *Journal of Analytical Chemistry*. 2016. V. 71. No. 4. P. 339–356 (in Russian).
25. Niftaliev S.I., Peregudov Yu.S., Podrezova Yu.G. A method of obtaining a sorbent with magnetic properties for collecting oil products from the water surface // Patent RU 2518586 B01J20/30, B01J20/04, B01J20/06. Application: 2012143363/05, 10.10.2012. Date of publication: 10.06.2014. Bull. 16 (in Russian).
26. Sinatagin A.A., Kuzmin A.S. Pat. Magnetic sorption element // Patent RU 120642 C02F1/48, B01D25/00. Application: 2012110801/04, 22.03.2012. Date of publication: 27.09.2012. Bull. 27 (in Russian).
27. Panasenko A.E., Zemnukhova L.A., Tkachenko I.A. A method of obtaining a composite magnetic material based on silicon and iron oxides // Patent RU 2575458 B01J20/06, B01J20/10, H01F1/00, C01G49/06, B82B3/00, B82Y30/00, C02F1/28. Application: 2014144569/05, 05.11.2014. Date of publication: 20.02.2016. Bull. 5 (in Russian).
28. Flores Arias M.M. Development of a sorbent with magnetic properties based on iron oxides and waste of metallurgical production for liquidation of emergency oil spills: dissertation abstract... cand. tech. sciences. Belgorod: BSTU named after V.G. Shukhov, 2012. 22 p. (in Russian).
29. Siskins A., Mironovs V., Treijs J. Ferromagnetic sorbent // Patent LV14820 B B01J20/06, B01J20/10, B01J20/20, B01J20/30 Application: LV20130000047, 10.04.2013. Date of publication: 20.03.2014 [Internet resource] [https://ru.espacenet.com/publicationDetails/biblio?II=0&ND=3&adjacent=true&locale=ru\\_RU&FT=D&date=20140320&CC=LV&NR=14820A&KC=A](https://ru.espacenet.com/publicationDetails/biblio?II=0&ND=3&adjacent=true&locale=ru_RU&FT=D&date=20140320&CC=LV&NR=14820A&KC=A) (Accessed: 02.10.21).
30. Azizov A.A., Alfadul S.M., Akhmadov V.M., Alosmanov R.M., Bunyad-Zade I.A., Magerramov A.M. Porous magnetic sorbent // Patent US2013284968 A1 C09K 3/32. Application: US20111387722 20110621, 21.06.2011. Date of publication: 31.10.2013 [Internet resource] [https://ru.espacenet.com/publicationDetails/biblio?II=0&ND=3&adjacent=true&locale=ru\\_RU&FT=D&date=20131031&C=US&NR=2013284968A1&KC=A1](https://ru.espacenet.com/publicationDetails/biblio?II=0&ND=3&adjacent=true&locale=ru_RU&FT=D&date=20131031&C=US&NR=2013284968A1&KC=A1) (Accessed: 02.10.21).
31. Thio Beng J.R., Clark K., Keller A.A. Magnetic pollen grains as sorbents for organic pollutants in aqueous media // Patent US2012061317 A1 B01D15/08, H01F1/032. Application: US201113227063 20110907, 07.09.2011. Date of publication: 15.03.2012 [Internet resource] [https://ru.espacenet.com/publicationDetails/biblio?II=1&ND=3&adjacent=true&locale=ru\\_RU&FT=D&date=20120315&CC=US&NR=2012061317A1&KC=A1](https://ru.espacenet.com/publicationDetails/biblio?II=1&ND=3&adjacent=true&locale=ru_RU&FT=D&date=20120315&CC=US&NR=2012061317A1&KC=A1) (Accessed: 02.10.21).
32. Dolbnya I.V., Tatarintseva E.A., Bukharova E.A., Olshanskaya L.N. Magnetic sorbent for remediation of petroleum and petroleum – product spills developed from galvanic sludge // *Chemical and Petroleum Engineering*. 2018. V. 54. No. 3–4. P. 273–277 (in Russian).
33. Veprikova E.V., Tsyganova S.I., Tereshchenko E.A. Magnetic sorbents based on pine bark for collecting oil and oil products // *Chemistry of vegetable raw materials*. 2015. No. 2. P. 219–224 (in Russian). doi: 10.14258/jcprm.201502573
34. Olshanskaya L.N., Chernova M.A., Arefieva O.A., Bakanova E.K., Yakovleva E.V., Arzamastsev S.V. Technology of obtaining sorbents based on metal dust and carbonized biopolymers for cleaning surface and waste water from oil and oil products // *Ecology and Industry of Russia*. 2020. No. 3. P. 24–28 (in Russian). doi: 10.18412/1816-0395-2020-3-24-28