

О.Н. ЦЫБУЛЬСКАЯ, Т.В. КСЕНИК,
А.А. ЮДАКОВ, А.А. КИСЕЛЬ, В.Ф. ПАВЛОВ

Экспериментальное получение олеофильных материалов на основе отходов рудного сырья

Представлены результаты исследования свойств гранулированного пеносиликата, полученного из отходов руды слюдяного сланца. Проанализировано влияние термохимической модификации на пористость материала. Установлено, что модифицированный пеносиликат приобретает олеофильные и гидрофобные свойства, что подтверждается результатами сравнительных испытаний материала на влаго- и нефтеемкость. Показана возможность применения модифицированного пеносиликата в качестве основы для создания новых олеофильных материалов.

Ключевые слова: гранулированный пеносиликат, модифицирующая обработка, модификатор, олеофильные материалы, гидрофобность, пористая структура, влагопоглощение, нефтеемкость, сорбенты.

Experimental production of oleophilic materials based on ore wastes. O.N. TSYBULSKAYA, T.V. KSENIK, A.A. YUDAKOV, A.A. KISEL (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok), V.F. PAVLOV (Special Designing and Technological Bureau "Nauka", KSC SB RAS, Krasnoyarsk).

The article presents the results of a study of the properties of granular foam silicate obtained from mica schist ore wastes. The effect of thermochemical modification on the porosity of the material is analyzed. It is established that the modified foam silicate acquires oleophilic and hydrophobic properties, which is confirmed by the results of comparative tests of the material for moisture capacity and oil capacity. The possibility of using modified foam silicate as the basis for the creation of new oleophilic materials is shown.

Key words: granular foam silicate, modifying treatment, modifier, oleophilic materials, hydrophobicity, porous structure, moisture absorption, oil absorption, sorbents.

Введение

Развитие промышленного производства, рост добычи, объемов транспортировки, переработки нефти с каждым годом увеличивают ущерб, наносимый окружающей среде загрязнением нефтью и нефтепродуктами, которое в результате техногенных аварий приобретает катастрофические масштабы. По данным мониторинга Росприроднадзора, в 2019 г. в России было зарегистрировано 819 случаев разлива нефти. В марте 2020 г. в г. Находка Приморского края на топливном складе произошел выброс порядка 1,6 тыс.

*ЦЫБУЛЬСКАЯ Оксана Николаевна – кандидат технических наук, старший научный сотрудник, КСЕНИК Татьяна Витальевна – научный сотрудник, ЮДАКОВ Александр Алексеевич – доктор технических наук, ведущий Инженерно-технологическим центром, КИСЕЛЬ Алексей Альфредович – ведущий инженер (Институт химии ДВО РАН, Владивосток), ПАВЛОВ Вячеслав Фролович – доктор химических наук, главный научный сотрудник (Специальное конструкторско-технологическое бюро «Наука» КНЦ СО РАН, Красноярск). *E-mail: ont55@mail.ru

Работа выполнена (частично) в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН, тема № 0265-2019-0002.

т мазута, из-за чего пострадали расположенные рядом озеро и береговая полоса. Основной объем оказавшегося в озере мазута удалось собрать с использованием сорбентов [7]. В Норильске 29 мая 2020 г. в результате масштабной экологической катастрофы 15 тыс. т дизельного топлива попало в реки Далдыкан и Амбарная, 6 тыс. т – в грунт. Для обработки загрязненных поверхностей на месте аварии используются различные сорбенты нефтепродуктов на основе активированного угля, силикагеля, оксида алюминия, диоксида кремния, различных ионообменных смол, торфа и др. [1]. Известные на сегодняшний день нефтесорбенты не являются универсальными и имеют определенные недостатки и особенности использования, связанные с их производством, условиями эксплуатации, утилизацией или регенерацией [11, 12]. Очевидно, что решение проблем очистки загрязненных водных объектов неразрывно связано с разработкой высокоэффективных сорбентов нефти и нефтепродуктов. С этой точки зрения интерес представляют новые материалы, получаемые из техногенного, рудного и нерудного сырья, значительные объемы которого образуются в процессе деятельности предприятий теплоэнергетики, металлургии и горно-обогатительных комбинатов.

Для решения экологических проблем, связанных с накоплением отходов промышленных предприятий и низкосортного рудного сырья, в Сибирском отделении РАН ведутся исследования по созданию безотходных технологий переработки минерального сырья с использованием метода восстановительного плавления с разделением расплава на металлическую и силикатную стабильного химического состава части. В результате поризации силикатной части расплава в режиме термоудара извлекается новый продукт – пеносиликат. Основы технологии получения и результаты комплексного исследования свойств пеносиликата изложены в работе В.Ф. Павлова [3]. Отличительной особенностью разработанной производственной схемы является возможность изготовления целевой продукции из различных видов алюмосиликатных материалов. По оценкам авторов работы [5], из 1 т техногенного сырья формируется около 10 м³ пеносиликата стабильного химического состава.

Интерес к пеносиликатным материалам объясняется их уникальными характеристиками, в первую очередь экологической безопасностью. Пеносиликаты применяются преимущественно как эффективные строительные материалы, например в качестве звуко- и теплоизоляционных заполнителей [5, 6, 10]. Ряд работ посвящен изучению возможности получения на основе пеносиликата огнеупорной конструкционной и теплоизоляционной керамики и пенокерамики [2]. Авторами исследования [9] разработан способ и показана перспективность получения синтетического β-волластонита на основе пеносиликата. В работе [4] показано, что пеносиликат может быть использован в качестве фильтрующего материала, так как способен поглощать агрессивные газообразные выбросы соединений фтора, мышьяка, сероводорода, сероуглерода, окислы азота. Фильтры из пеносиликата были успешно испытаны для поглощения вредных выбросов фтористого водорода в газовом тракте алюминиевого производства.

Физико-механические, теплофизические свойства пеносиликата, его структурные особенности, высокая пористость, наличие развитой системы открытых пор различных размеров позволяют рассматривать пеносиликат как перспективный сырьевой материал также для разработки новых сорбентов нефти и нефтепродуктов.

В связи с этим цель настоящей работы – оценка целесообразности использования гранулированного пеносиликата в качестве основы для получения олеофильных материалов, изучение методов термического и химического активирования его поверхности, увеличения и регулирования пористой структуры, исследование свойств термически и химически модифицированного пеносиликата, в том числе его сорбционной способности по отношению к нефтепродуктам.

Материалы и методы

Для проведения исследований и отработки технологических режимов получения олеофильного материала были отобраны образцы пеносиликата Об.1 и Об.2 (см. таблицу), полученные из отходов руды слюдяного сланца.

Химический состав образцов пеносиликата

Образец	Содержание, масс.%								
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	ZrO ₂	Na ₂ O
Об.1	44,3	29,5	14,2	4,04	2,50	0,189	4,15	0,111	Н.о.
Об.2	37,4	41,2	11,9	3,11	1,42	Н.о.	3,35	Н.о.	0,939

Основные компоненты, определяющие химические особенности поверхности образцов, – это оксиды кальция, кремния, алюминия. Пеносиликат указанных в таблице составов был получен при переработке отходов руды слюдяного сланца с подшихтовкой известняка на универсальном комплексе переработки техногенного сырья. Разработанная авторами технология [3] включает плавку шихты в барботируемом шлаковом расплаве с разделением процесса на зону получения расплава и зону глубокого восстановительного плавления. Восстановительное плавление золошлаковых отходов создается за счет дополнительного обогащения углем и подачи воздушно-кислородного дутья в нижние слои расплава. Слив металлической и силикатной составляющих расплава осуществляют раздельно. Силикатную часть расплава охлаждают в режиме термоудара отливом в воду с получением высокопористого пеносиликата с низким содержанием нежелательных примесей. Материал представляет собой легкие, сыпучие, непрочные, высокопористые гранулы размером от 2 до 8 мм. В зависимости от фракционного состава насыпная плотность пеносиликата составляет от 70 до 150 кг/м³.

В Институте химии ДВО РАН ранее разрабатывалась технология получения гидрофобных сорбентов для очистки водных объектов от органических загрязнений. Исследования касались обработки алюмосиликатных материалов природного и искусственного происхождения в газовой фазе углеводородных соединений и совершенствования основных этапов получения сорбентов: прокаливания, термохимической модификации, регенерации. Была разработана опытно-промышленная установка и получены качественные сорбенты нефтепродуктов на основе перлита и керамзита [13]. Для изучения методов термического и химического модифицирования поверхности гранулированного пеносиликата использовали технологические приемы, аппаратное оформление и опытно-промышленную установку, представленную в работе [8]. Общая технологическая схема получения олеофильного материала из рудных отходов показана на рис. 1.

Результаты и обсуждение

Для подбора технологических режимов обработки пеносиликата был проведен ряд экспериментов при различных температурах прокаливания, температурах нагрева для нанесения модифицирующего покрытия, степенях разрежения при вакуумировании и расходе модифицирующего вещества. В качестве последних в экспериментах использовали мазут марки М-100 (ГОСТ 10585-2013) и высокоочищенный парафин нефтяной марки П-2 (ГОСТ 23683-89). В оптимальных режимах прокаливание проводили в течение 2 ч при температуре 350–380 °С. Эта операция необходима для подготовки поверхности пеносиликата к нанесению олеофильного покрытия, удаления из открытых пор и капилляров физико-механической и физико-химически связанной воды. Термохимическая модификация осуществлялась в условиях разрежения 90–98 кПа в рабочей камере установки

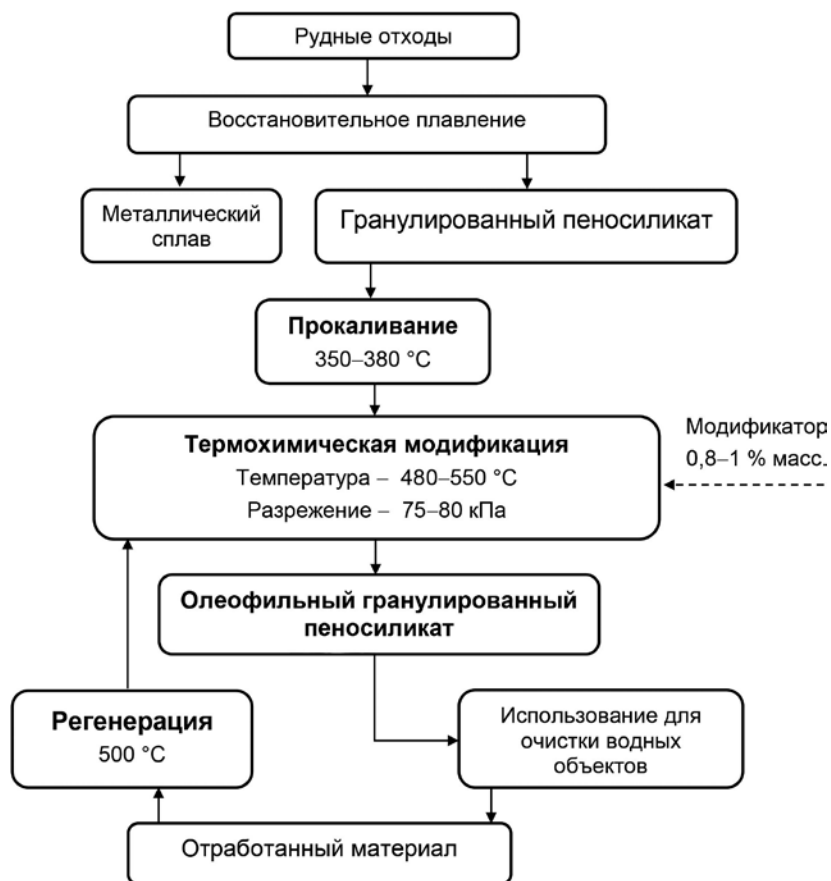


Рис. 1. Технологическая схема получения олеофильного пеносиликата

при температуре 480–550 °C с выдержкой в течение 15–20 мин для перевода жидкого или твердого модифицирующего вещества в газовую фазу.

Характер изменения режимных параметров обработки материала на технологическом этапе термохимического модифицирования образцов пеносиликата при использовании мазута и парафина в качестве модификаторов представлен на рис. 2.

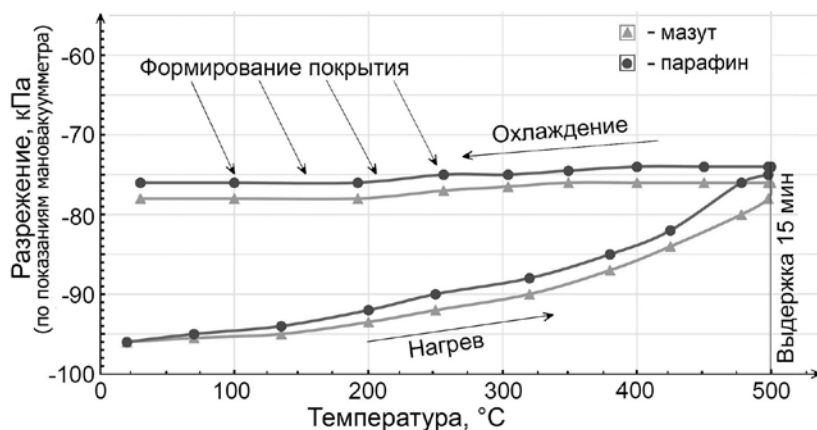


Рис. 2. Режимы термохимической модификации пеносиликата

Начало активного образования газовой фазы соответствует температурам 320–350 °С, при этом разрежение в рабочей камере снижается до 75–80 кПа. Формирование и закрепление покрытия на поверхности материала происходит в процессе его охлаждения в условиях разрежения.

Согласно технологии материал при модифицировании поверхности пеносиликата подвергается высокотемпературной обработке, которая может повлиять на исходную пористость. Пористая структура является одной из основных характеристик сорбционных материалов, так как от размера и формы открытых пор зависит возможность проникновения молекул адсорбируемого вещества вглубь материала. Для оценки влияния температурной обработки пеносиликата на характер его пористости была проанализирована структура образцов после термообработки при температурах 350 и 550 °С, продолжавшейся 1 ч. Фотографии образцов были получены на микроскопе LEXT OLS3100 при пятикратном увеличении в прямом свете в режиме послойного сканирования с последующим объединением снимков в единое изображение. Для этого изготавливали срезы гранул пеносиликата, которые после термообработки закрепляли на фиксирующей подложке. Для примера на рис. 3, *а, в* представлены характерные участки поверхности срезов для Об.2 при пятикратном увеличении, полученные в режиме освещения сверху, на рис. 3, *б, г* – снимки этих же участков, полученные при использовании дополнительного источника света, направленного снизу. Отчетливо видна развитая высокопористая структура с открытыми и замкнутыми порами различной формы и размера. Очевидно, что температурная обработка материала в процессе термохимического модифицирования практически не меняет характер пористой структуры.

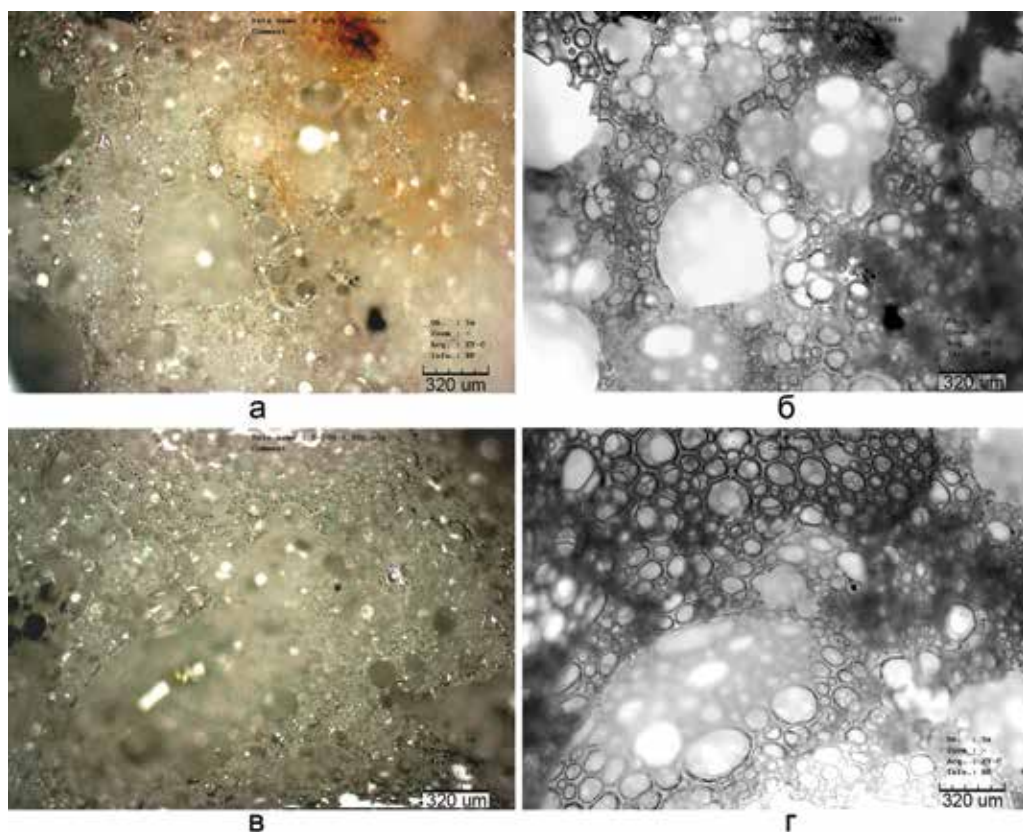


Рис. 3. Структура участков поверхности пеносиликата, ув. 5: *а, б* – исходный материал; *в, г* – материал, обработанный при 550 °С

Для рентгенофазового анализа образцов пеносиликата были подготовлены его пробы со следующей маркировкой: Об.1-н – исходный, Об.1-в – термообработанный при температуре 350 °С при нормальном давлении, Об.1-м – модифицированный мазутом при 550 °С в условиях разрежения, Об.1-п – модифицированный парафином при 550 °С в условиях разрежения. Аналогичная маркировка образцов используется во всех последующих испытаниях.

Результаты анализа на автоматическом рентгеновском дифрактометре D8 Advance (CuK_α -излучение) показали, что пеносиликат после обработки в рабочей камере установки сохраняет аморфное состояние без перехода в кристаллическую форму. На дифрактограммах всех образцов видно, что различий в структуре материала не наблюдается (рис. 4).

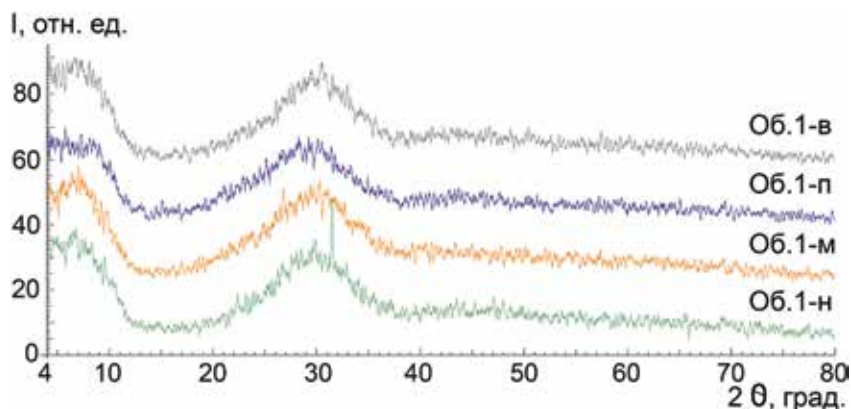


Рис. 4. Рентгеновская дифрактограмма образцов пеносиликата

Так как аморфность структуры обуславливает высокую реакционную способность пеносиликата по сравнению с материалом в кристаллическом состоянии, были проведены исследования для уточнения температуры фазового перехода из аморфного состояния в кристаллическое. Для этого пеносиликат Об.1 прокаливали при температурах 800–1140 °С в течение 3 ч с последующим охлаждением в камере установки. Результаты рентгеноструктурного анализа показали, что температуры ниже 1140 °С не меняют аморфную структуру материала, а в образцах, обработанных при температуре 1140 °С, образуются две фазы: геленит $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_7$, кристаллизованный в тетрагональной сингонии, и магнетит (рис. 5).

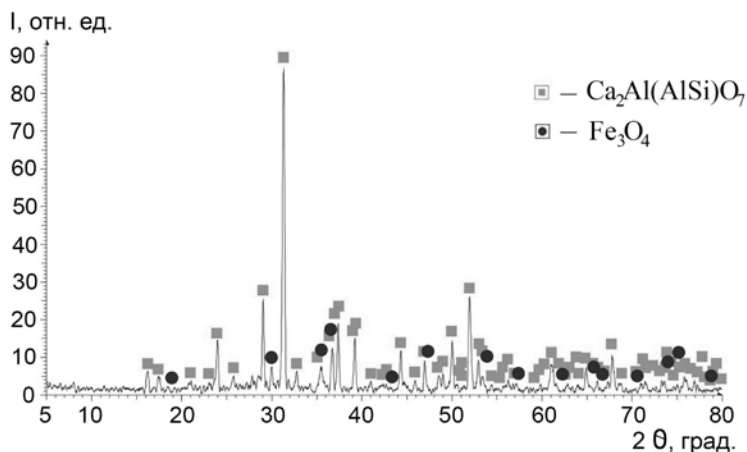


Рис. 5. Рентгеновская дифрактограмма пеносиликата Об.1 после термообработки при температуре 1140 °С

Полученный результат соответствует исследованиям В.Ф. Павлова [3], в которых установлено, что образцы пеносиликата с содержанием оксидов (масс.%): SiO_2 – 42,2, Al_2O_3 – 16,54, Fe_2O_3 – 0,11, CaO – 38,21, MgO – 1,29, SO_3 – 0,37, K_2O – 0,5, Na_2O – 0,78 – до температуры 920 °С сохраняют рентгеноаморфное состояние, и только после 920 °С начинается кристаллизация пеносиликата, т.е. образуется структура геленита, и на рентгенограмме пеносиликата появляется первый дифракционный пик, который увеличивается с повышением температуры до 950 °С. При подъеме температуры до 975 °С возникают дополнительные пики α - и β -волластонита. Дальнейшее повышение температуры не приводит к изменению интенсивности пиков на рентгенограммах, что свидетельствует о завершении процесса кристаллизации.

После модифицирующей обработки пеносиликата при указанных выше технологических режимах (рис. 1 и 2) весь материал приобрел равномерную гидрофобность поверхности. На фотографиях с макросъемкой показаны капли воды на олеофильной поверхности частицы пеносиликата и на слое олеофильного материала (рис. 6, б, в), в то время как необработанный материал полностью смачивается водой, капля воды на его поверхности не удерживается, проникая в поровое пространство частицы (рис. 6, а).



Рис. 6. Макросъемка капли воды на образцах пеносиликата (пояснения см. в тексте)

Качество гидрофобного покрытия на образцах модифицированного пеносиликата оценивали по краевому углу смачивания, вычисляемому по стандартной методике измерения краевых углов сидящей капли на поверхности частицы или уплотненного слоя материала. Статический угол смачивания на поверхности частиц крупностью 4–8 мм составил 142–145°.

Одной из характеристик качества олеофильных сорбционных материалов является их способность впитывать воду. Поглощение дистиллированной воды в статических условиях проверяли на пробах пеносиликата Об.2 (Об.2-н – исходный, Об.2-м – модифицированный мазутом, Об.2-п – модифицированный парафином). Образцы материала погружали в воду и через установленные промежутки времени извлекали для измерений. Влагосодержание рассчитывали как отношение массы воды, содержащейся в образце, к массе сухого образца. Показано, что через 15 мин испытаний влагосодержание исходного образца было в два раза выше, чем у модифицированных. С увеличением времени нахождения необработанного пеносиликата в воде происходит дальнейшее повышение степени поглощения (рис. 7).

На диаграмме видно незначительное кратковременное снижение влагосодержания в процессе испытаний, характерное для всех образцов, и затем снова подъем. Например, после трех часов испытаний такое снижение наблюдается для немодифицированных образцов пеносиликата. Это может быть связано с удерживающей способностью материала. Вода, проникая в открытые поры и капилляры и заполняя их, создает в них давление, из-за чего межпоровые перегородки и капилляры частично разрушаются, поры и капилляры укрупняются, что приводит к уменьшению сил капиллярного действия в них

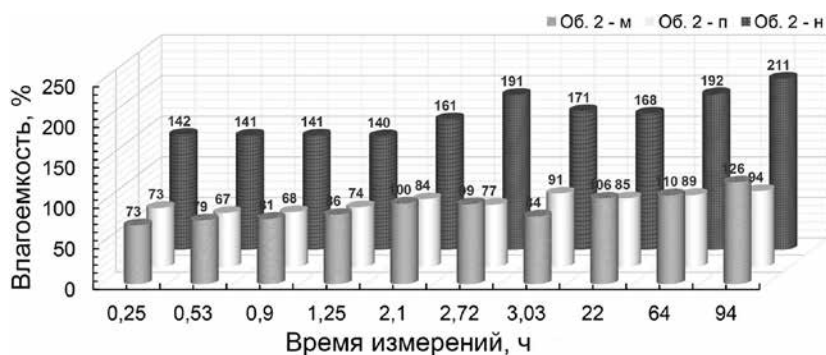


Рис. 7. Водопоглощающая способность образцов пеносиликата

и, следовательно, удерживающей способности материала. Поэтому при очередном извлечении для измерений образец теряет больше воды, чем поглотил за данный промежуток времени. При дальнейших испытаниях частицы пеносиликата насыщаются водой, влагосодержание продолжает увеличиваться.

Результаты длительных, в течение 94 ч, испытаний при контакте с водой показали, что влагосодержание необработанного пеносиликата достигает максимально 211 %, что связано с разбуханием материала и разрушением межпоровых перегородок. Влагосодержание образцов, модифицированных парафином, повысилось незначительно, а модифицированных мазутом – не изменилось (после 3 ч испытаний образец влагу практически не набирал).

При разработке олеофильных сорбентов основное внимание обращают на нефтепоглощающую способность получаемых материалов. Методы ее определения разнообразны, что обусловлено природой сорбционных материалов (естественные, искусственные, волокнистые, гранулированные, пористые, углеродные и др.). В большинстве случаев на практике используют весовую методику с фиксированием массы образца или с непрерывной индикацией его массы. Единого способа, который можно применить для испытания сыпучего мелкодисперсного гранулированного пеносиликата, также не существует. В связи с этим для определения нефтепоглощающей способности образцов пеносиликата авторами статьи была разработана методика, максимально удовлетворяющая рекомендациям, указанным в ГОСТ 33622-2015 и ГОСТ 33627-2015.

Для испытаний были подготовлены три серии образцов пеносиликата: Об.2-н, Об.2-м, Об.2-п. Каждая серия содержала определенное количество навесок одинаковой массы (5 г). Навески помещали в одинаковые пластиковые пробирки с коническим дном и отверстиями снизу. Предварительно определяли массу пробирок и количество удерживаемого ими нефтепродукта, т.е. нефтеемкость самой тары, и это учитывали при расчете нефтеемкости образца пеносиликата. В качестве модельного нефтепродукта было выбрано дизельное топливо с диапазоном плотности 0,820–0,870 г/см³. Испытания проводили при температуре 21 ± 3 °С. Все образцы пеносиликата вместе с пробирками погружали в дизельное топливо, через контрольный промежуток времени вынимали по одной пробирке с образцом (Об.2-н, Об.2-м, Об.2-п) из каждой серии, давали стечь избытку нефтепродукта и взвешивали. Массу адсорбированного нефтепродукта определяли вычитанием из полученного результата массы пробирки, загрязненной дизельным топливом, и изначальной массы сорбента. Измерения повторяли три раза и вычисляли среднее значение. Нефтеемкость (г/г) определяли как отношение массы адсорбированного дизельного топлива к массе пробы пеносиликата до испытаний. Таким образом была сделана сравнительная оценка эффективности поглощения нефти исходным и модифицированным материалом.

Первые измерения проводили через 30 мин от начала испытаний. Результаты показали, что максимальное адсорбционное насыщение составляет 0,144 г/г для образцов

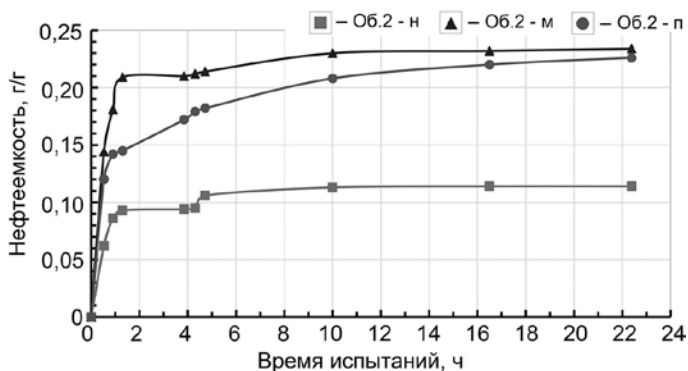


Рис. 8. Нефтеемкость водонасыщенных образцов пеносиликата

пеносиликата, модифицированных мазутом. Резкий рост нефтеемкости всех образцов идет в течение 1,3 ч (рис. 8). Равновесие в системе быстрее устанавливается для необработанного пеносиликата – через 10 ч. Максимальная величина насыщения 0,23 г/г достигается через 10 ч образцом, модифицированным мазутом. Для образцов, модифицированных парафином, максимальная величина насыщения 0,22 г/г достигается через 16,5 ч от начала испытаний.

Нужно отметить: чтобы максимально приблизиться к реальным условиям, в которых сорбент контактирует с водной средой, в экспериментах использовали водонасыщенные образцы пеносиликата. Этот факт необходимо учитывать при анализе результатов испытаний, так как очевидно, что нефтеемкость не насыщенных водой сухих образцов пеносиликата будет значительно выше.

Для определения нефтеемкости по дизельному топливу для неводонасыщенных сухих образцов были проведены испытания модифицированного пеносиликата в течение 24 ч. Сорбционная емкость, определенная гравиметрически по разнице масс исходного и насыщенного нефтепродуктом образца, (г/г): Об.1-м – 1,92, Об.1-п – 1,98, Об.2-м – 1,89, Об.2-п – 1,97. Модифицированный пеносиликат по своим сорбционным характеристикам сопоставим с модифицированным вспученным перлитом, который достаточно успешно используется для очистки сточных и льяльных вод, загрязненных нефтепродуктами.

Заключение

Пеносиликат, полученный как продукт переработки руды слюдяного сланца, подвергали термохимическому модифицированию по разработанной нами технологии, оптимальные режимы процессов устанавливали экспериментально.

Особенностью пеносиликата является развитая пористая структура с открытыми и закрытыми порами различных размеров. Модификация при температуре до 550 °С сохраняет пористость, а также аморфность состояния пеносиликата, что предполагает его высокую активность как сорбционного материала. Переход образцов пеносиликата исследуемого состава к кристаллическому состоянию происходит при температуре более высокой, чем требует модифицирующая обработка.

Далее в парогазовой среде углеводородов пеносиликату придали гидрофобные и олеофильные свойства. Краевой угол смачивания на поверхности различных образцов составил 142–145°. Показано, что у модифицированного пеносиликата влагоемкость более чем в два раза ниже, чем у необработанного, а по сорбционной емкости в отношении нефтепродуктов он сопоставим с другими алюмосиликатными сорбентами.

Таким образом, полученный из отходов руды гранулированный пеносиликат, с учетом его физико-механических и структурных особенностей, может рассматриваться как

перспективное экологически безопасное сырье для новых олеофильных сорбентов при очистке воды от нефти и нефтепродуктов.

ЛИТЕРАТУРА

1. В Норильск за сутки доставили 19 тонн сорбентов для сбора нефтепродуктов. – <https://ria.ru/20200627/1573557951.html> (дата обращения: 15.07.2020).
2. Мелконян Р.Г., Макаров Д.В., Суворова О.В. Экологические проблемы использования техногенного сырья в производстве стекла и керамики. Апатиты: КНЦ РАН, 2016. 224 с.
3. 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. 196 с.
4. Петраковская Э.А., Кухлевский О.П., Павлов В.Ф., Зеер Э.П. Поглощение фтористого водорода зольным пеностеклом // Физика и химия стекла. 2001. Т. 27, № 3. С. 409–414.
5. Прошкин А.В., Павлов В.Ф., Егорова О.Г., Калиновский Д.С. Летучая зола – сырьевая база для новых теплоизоляционных материалов // Изв. Том. политех. ун-та. 2002. Т. 305, вып. 2. С. 211–220.
6. Соктоева И.Ю., Оксахоева Э.А., Дамдинова Д.Р. Перспективы использования золошлаковых отходов теплоэнергетики при производстве строительных теплоизоляционных материалов // Вестн. Бурят. гос. ун-та. Химия. Физика. 2018. Вып. 4. С. 36–40.
7. Хронология крупнейших случаев разлива нефти и нефтепродуктов в России. – <https://tass.ru/info/8641491> (дата обращения: 15.07.2020).
8. Цыбульская О.Н., Ксеник Т.В., Кисель А.А., Юдаков А.А., Мялов С.В. Оптимизация технологии получения гидрофобных алюмосиликатных сорбентов // Вестн. ДВО РАН. 2018. № 5. С. 130–137.
9. Шабанов В.Ф., Павлов В.Ф., Павленко Н.И. Пористый волластонит на основе шлаков металлургического производства // Строит. материалы. 2002. № 4. С. 40–42.
10. Яценко. Е.А., Рытченкова В.А., Красникова О.С., Рябова А.В., Ефимов Н.Н., Косарев А.С. Синтез теплоизоляционных материалов на основе шлаковых отходов ТЭС // Изв. вузов. Сев.-Кавказ. регион. Техн. науки. 2010. № 2. С. 59–62.
11. Bandura L., Wozzuk A., Kołodyńska D., Franus W. Application of mineral sorbents for removal of petroleum substances: A review // Minerals. 2017. Vol. 7 (3). 37. – <https://doi.org/10.3390/min7030037> (дата обращения: 15.07.2020)
12. Robabeh Asadpour, Nasiman Bin Sapari, Zuhar Zahir Tuan, Hisyam Jusoh, Ali Riahi, Orji Kalu Uka. Application of sorbent materials in oil spill management: A review // Caspian J. Appl. Sci. Res. 2013. N 2. P. 46–58.
13. Tsybulskaya O.N., Ksenik T.V., Yudakov A.A., Kisel A.A. Development of technology of producing the hydrophobic aluminosilicate sorbents for cleaning of water objects from organic pollutions // Procedia Environ. Sci. Eng. Manag. 2019. Vol. 6, N 4. P. 535–543.