

ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОРГАНОГЛИН ДЛЯ РЕМЕДИАЦИИ ВОД И ПОЧВ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДАМИ НЕФТИ

М.М. Герцен*, Л.В. Переломов

*Тульский государственный педагогический университет им. Л. Н. Толстого, Тула, Россия***Эл. почта: mani.gertsen@gmail.com*

Статья поступила в редакцию 08.05.2026; принята к печати 08.09.2026

Актуальная проблема загрязнения окружающей среды нефтью и нефтепродуктами требует разработки новых материалов и технологий для ремедиации загрязненных экосистем. Глинистые минералы, являющиеся группой водных силикатов, представляющих основную массу глинистых отложений и большей части почв, известны как эффективные адсорбенты различных поллютантов. Однако их использование для поглощения углеводородов нефти ограничено гидрофильными свойствами поверхностей филоосиликатов, препятствующими эффективному взаимодействию с неполярными органическими загрязнителями. Модификация поверхностей глинистых минералов различными органическими веществами позволяет активировать их путем придания полностью или частично липофильных свойств. Одним из перспективных органических модификаторов слоистых силикатов являются поверхностно-активные вещества. Будучи амфифильными, они существенно изменяют свойства как поверхности адсорбента, так и жидкой фазы, а наличие в составе их молекул разнообразных структурных фрагментов и функциональных групп может приводить к новым взаимодействиям между органоминеральными комплексами, синтезированными с их участием, и органическими поллютантами. Эффективность органоглин при адсорбции сырой нефти и ее дистиллятов (бензина, керосина, дизеля, масел) подтверждена многочисленными исследованиями. При этом адсорбция отдельных компонентов нефти, в частности парафинов и нафтен, изучена недостаточно. В представленном обзоре приведена информация о способах синтеза органоминеральных систем и их сорбционных свойствах по отношению к различным нефтяным компонентам, достоинства и недостатки применения данных сорбентов и перспективность их применения. Показаны сложная природа сырой нефти и нефтепродуктов и примеры использования органоглин для очистки водных и почвенных экосистем, загрязненных нефтяными углеводородами.

Ключевые слова: сырая нефть, нефтепродукты, глинистые минералы, органоглины, адсорбция

PROSPECTS FOR USING ORGANOCLAYS TO REMEDIATE WATER AND SOILS CONTAMINATED WITH PETROLEUM HYDROCARBONS

M.M. Gertsen*, L.V. Perelomov

*Tula State Pedagogical University names after L.N. Tolstoy, Tula, Russia***Email: mani.gertsen@gmail.com*

Managing the current problem of oil and petroleum pollution requires new materials and technologies to remediate polluted ecosystems. The clay minerals, a group of aqueous silicates representing the bulk of clay sediments and most soils, are known to be effective pollutant sorbents. However, their use for petroleum hydrocarbons sorption is limited by the hydrophilic properties of phyllosilicate sheet surfaces, which prevent their effective interactions with non-polar organic pollutants. Modification of the surfaces with various organic substances allows activating them by imparting partially lipophilic properties. One of the promising organic modifiers of silicate sheets are surfactants. Being amphiphilic, they substantially change the properties of both the sorbent sheet surface and the liquid phase, whereas the presence of various functional groups in surfactants can lead to additional interactions of organic pollutants with organomineral complexes synthesized using surfactants. The effectiveness of organoclays in sorption of crude oil and oil distillates (gasoline, kerosene, diesel, and lubricants) has been confirmed in numerous studies. However, the sorption of individual components of oil, such as paraffin and naphthenes, is not studied sufficiently. The presented review provides information on the methods of synthesis of organomineral systems and their sorption properties related to various petroleum components, the advantages and disadvantages of using these sorbents, and the prospects for their application. The complex nature of crude oil and petroleum products is disclosed, and examples of the practical use of organoclay for cleansing water and soil ecosystems contaminated with petroleum hydrocarbons.

Keywords: crude oil, petroleum products, clay minerals, organoclays, sorption

Введение

Развитие нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности приводит к крупномасштабному загрязнению вод, почв и грунтов нефтью и нефтепродуктами [16, 54]. Разливы нефти могут происходить при ее добыче, транспортировке и хранении по разным причинам, включая аварии, халатность и преднамеренный сброс [19]. Основные объемы нефти попадают в гидросферу в результате

аварий танкеров. И хотя в последнее время число таких аварий значительно сократилось¹, подобным путем происходит масштабное загрязнение морских, океанических и сопряженных с ними экосистем [63].

Другой важной причиной попадания нефти в окружающую среду является ежедневная утечка топлива и смазочных материалов из автомобилей. Сегодня в мире насчитывается около 1,5 миллиардов автомобилей с двигателями внутреннего сгорания. Даже небольшой выброс нефтесодержащих материалов от каждого автомобиля приводит к существенному суммарному загрязнению окружающей среды.

Следует также отметить естественные причины разливов нефти, на которые приходится примерно 6% от их общего количества. Такие разливы могут происходить вследствие движения тектонических плит планеты и выхода нефти из слоев под морским дном [32].

Существенным фактором, приводящим к разливам нефти и загрязнению наземных экосистем, является ее добыча (бурение, подготовка, эксплуатация и ремонт скважин). Основным компонентом этих выбросов является пластовая жидкость, которая содержит нефть, пластовую воду и растворенный газ. Попадание нефти в результате разливов в водоемы способствуют ее распространению на большие расстояния и загрязнению обширных территорий. Подобные проблемы характерны и при авариях на трубопроводах.

Попадая в окружающую среду, нефть наносит ей значительный ущерб. Негативные последствия загрязнения могут сохраняться в течение длительного времени. Живые организмы погибают под прямым воздействием нефтяных углеводородов или при изменении условий среды обитания. Происходит деградация почв и потеря их плодородия. Естественный процесс самоочищения основан, прежде всего, на микробном разложении углеводородов и протекает относительно медленно, особенно в районах с низкими температурами [28]. Таким образом, проблема очистки окружающей среды от разливов нефти является одной из приоритетных экологических задач. Решение этой задачи требует разработки новых и совершенствования уже существующих методов и технологий восстановления нефтезагрязненных почв и вод.

При выборе подходящего метода для ремедиации нефтезагрязненных экосистем необходимо учитывать ряд факторов. К ним относятся химический состав загрязнителей, а также физические, химические и биологические характеристики загрязненной среды, включая наличие или отсутствие специфических штаммов-нефтедеструкторов в составе автохтонных микробных сообществ. Кроме того, существенными факторами является время, необходимое для ремедиации, а также экономическая эффективность используемых технологий.

Ремедиация экосистем, загрязненных углеводородами нефти, может быть достигнута с помощью четырех основных хорошо известных групп методов очистки: механических, химических, физико-химических, биологических и возможных комбинаций этих методов [21].

Основная цель большинства современных методов ремедиации заключается в изолировании, полном или частичном удалении загрязнителя и/или переводе токсичных веществ в менее токсичные или нетоксичны соединения [41]. Эффективность ремедиации может быть существенно повышена путем комбинации различных методов. На рис.1 показаны преимущества и недостатки различных методов очистки.

Эффективность химической очистки нефтезагрязненных сред достигает 90%, но многие химические вещества, используемые в этом процессе, а также продукты их взаимодействия с углеводородами токсичны [24, 33, 40, 51]. Основным ограничением биологической очистки является длительность процесса ремедиации, замедление процесса при низких температурах, а также конкуренция вносимых бактериальных штаммов-нефтедеструкторов с аборигенными штаммами [29]. Физико-химическая очистка в первую очередь предполагает адсорбцию нефтяных углеводородов на различных материалах с возможным последующим биологическим разложением иммобилизованных токсикантов или удалением продуктов взаимодействия адсорбента и адсорбата из загрязненной экосистемы. В качестве адсорбентов используются твердые пористые вещества с большой удельной поверхностью, способные связывать частицы загрязнителя (из жидкой или газовой фазы) на своей поверхности [42].

Для сорбции нефти и ее компонентов используются природные сорбенты биологического происхождения (торф, опилки, активированный уголь, биочар и др.) [13, 22, 27, 48, 61, 64] и минеральные материалы (филлосиликаты, цеолиты, перлит и др.). Также применяются искусственные материалы на основе вискозы, гидратцеллюлозы, синтетических волокон и термопластичных материалов [56]. Адсорбционные методы являются эффективными, простыми и безопасными. В качестве адсорбентов обычно используют устойчивые в окружающей среде материалы, нетоксичные, легкодоступные и недорогие [7].

Глинистые минералы, которые относятся к филлосиликатам, т.е. минералам слоистого строения, характеризуются уникальными свойствами, позволяющими использовать их в качестве адсорбентов: это стабильные, экологически безопасные материалы, обладающие высокой удельной поверхностью и сорбционной емкостью. Месторождения глинистых минералов широко распространены, что делает их

¹ ITOF. Oil tanker spill statistics 2025. <https://www.itopf.org/knowledge-resources/data-statistics/oil-tanker-spill-statistics-2025>

недорогими и доступными [49]. Однако, природные глинистые минералы имеют отрицательно заряженные поверхности и поэтому способны адсорбировать, главным образом, гидрофильные вещества. Химическая модификация поверхностей глин поверхностно-активными веществами (ПАВ), синтез так называемых органоглин, делает поверхности филлосиликатов полностью или частично гидрофобными, что значительно расширяет спектр возможных адсорбатов, включая нефть и ее компоненты [17]. Для модификации могут использоваться различные ПАВ – как природные, так и синтетические. Органоглины в значительной степени сохраняют кристаллические свойства глинистых минералов.

Механическая очистка	Химическая очистка	Физико-химическая очистка	Биологическая очистка	Гибридный биотехнологический метод
Преимущества • Скорость очистки • Способность очищать большие площади • Возможность непрерывной очистки • Воспроизводимость	Преимущества • Возможность использования с различными типами загрязнений • Скорость очистки • Способность удалять токсиканты в высокой концентрации	Преимущества • Высокая степень очистки • Простота технологий • Возможность использования экологически чистых сорбентов и флокулянтов	Преимущества • Низкая стоимость • Экологичные технологии • Простота в применении • Эффективна при низких концентрациях токсикантов	Преимущества • Возможность использования с различными типами загрязнений • Способность удалять трудновыводимые и стойкие загрязнения • Возможность рецикла • Скорость очистки • Положительное воздействие на почвенные и водные микробные сообщества
Недостатки • Высокая стоимость • Вероятность вторичного загрязнения • Разрушительное воздействие на окружающую среду	Недостатки • Высокая стоимость • Зависимость от факторов окружающей среды, таких как pH и температура • Токсичность сорбентов • Высокий расход реагентов • Способность образовывать токсичные промежуточные продукты распада	Недостатки • Длительность очистки • Часто высокая стоимость	Недостатки • Длительность очистки • Зависимость от факторов окружающей среды, таких как pH и температура • Не подходит для очистки высоких концентраций токсикантов и стойких загрязнений	Недостатки • Высокая стоимость • Вероятность вторичного загрязнения

Рис. 1. Методы очистки водных и почвенных экосистем от нефтезагрязнений. Преимущества и недостатки

Работ, посвященных использованию органоглин для адсорбции нефтяных углеводородов (ключевые слова "Organoclays oil sorbent"), в современной научной литературе относительно немного (рис. 2).



Рис. 2. Число публикаций за последние 10 лет в базе данных ScienceDirect на 7 февраля 2026 года.

В нашем обзоре мы даем краткую характеристику органоглин как адсорбционных материалов, показываем сложный химический состав нефти как адсорбата и обобщаем основные опубликованные к настоящему времени данные о поглощении нефтяных углеводородов органоглинами.

Органоглины: синтез и свойства

Адсорбционная способность глинистых минералов определяется главным образом химическими свойствами и разветвленностью их поверхностей. Из-за гидрофильной природы поверхностей большинства

природных глинистых материалов они, как правило, малоэффективны для адсорбции неполярных органических загрязнителей, таких как антибиотики, красители, пестициды, нефтяные углеводороды и т. д. [30]. При модификации поверхностно-активными веществами поверхностей глинистых минералов за счет различных физических, химических и физико-химических механизмов получаемые материалы сочетают большую удельную поверхность, сопоставимую с таковой у глин, и частично или преимущественно гидрофобные свойства, что расширяет их применение для поглощения более широкого круга загрязнителей, включая неполярные органические вещества.

Поверхностно-активные вещества – это группа органических веществ, молекулы которых содержат как заряженные (гидрофильные), так и незаряженные (гидрофобные) фрагменты. ПАВ классифицируются на основе продуктов их диссоциации в воде на катионные, анионные, амфотерные, неионогенные и ПАВ типа гемини [30]. Получение органоглин основано на химических реакциях (ионный обмен, комплексообразование и др.) и физико-химических взаимодействиях глинистых минералов с органическими соединениями. Наиболее распространенным методом синтеза органоглин является взаимодействие филлосиликата с ПАВ в водном растворе [26]. Присутствие воды в межслоевом пространстве и вокруг обменных катионов усиливает силы отталкивания, что приводит к расслоению филлосиликатных листов, обеспечивая полный доступ к их поверхности и облегчая адсорбцию и взаимодействие с ПАВ [26]. Ряд авторов использовали в качестве растворителей для ПАВ спирты – этанол и растворы этанола в воде [2, 10], изопропанол [20], диметилсульфоксид (ДМСО) и другие органические растворители [59], например, ацетон [38].

Другим распространенным методом синтеза органоглин является интеркаляция органических веществ в минералы путем сплавления филлосиликатов с ПАВ. Принято считать, что отсутствие растворителей, особенно органических, делает производство органоглин более экологически безопасным и пригодным для крупномасштабного производства [15]. Интеркаляция органических молекул в межпакетное пространство глин при сухом синтезе подтверждается с помощью рентгеновской дифракции – происходит увеличение базального дифракционного рефлекса d_{001} [15].

Иногда для синтеза органоглин используется двухэтапная процедура (с преадсорбцией и предварительным раскрытием). Так, короткоцепочечные жирные кислоты с числом атомов менее 10 могут быть интеркалированы непосредственно в кальцевый монтмориллонит. Но жирные кислоты с 10-18 атомами углерода интеркалируются только после предварительной адсорбции гексанола или октанола [12].

Когда в качестве модификаторов используются полярные органические вещества, они замещают молекулы воды и обменные катионы в межслоевом пространстве смектитов и вермикулитов [35]. Только катионные и цвиттерийные ПАВ имеют положительный заряд и, следовательно, обладают сильным химическим сродством к глинистым минералам, что позволяет им интеркалироваться в межслоевое пространство путем ионного обмена. Анионные ПАВ в основном адсорбируются на поверхности глинистых минералов за счет электростатического взаимодействия с положительно заряженными краевыми участками или через мостиковые катионы. Адсорбция неионогенных ПАВ происходит главным образом за счет водородных связей [5, 50]. Следует иметь в виду, что при наличии нескольких разных функциональных групп, ПАВ могут проявлять как кислотные, так и основные свойства в зависимости от pH.

Свойства получаемых органоглин зависят от природы исходного глинистого минерала, типа используемого ПАВ и условий синтеза. Основной характеристикой органоглин является увеличение межслоевого расстояния, что подтверждает успешную интеркаляцию органических катионов или молекул в межслоевое пространство. Также происходит изменение характера поверхности с гидрофильной на гидрофобную (органогидрофобную) [66].

Структура и свойства органоглин могут изменяться в широких пределах. В зависимости от плотности заряда глинистого минерала и размера органического катиона, молекулы ПАВ могут формировать в межслоевом пространстве различные конфигурации: монослойные, бислойные, псевдотримолекулярные или парафиноподобные структуры [25, 55]. Эти конфигурации в свою очередь определяют доступность межслоевого пространства для адсорбатов и, следовательно, общую сорбционную емкость материала.

Нефть и нефтепродукты как адсорбаты: состав и свойства

Сырая нефть – это чрезвычайно сложная смесь, состоящая в основном из углеводородов, а также содержащая небольшие количества соединений серы, азота, кислорода и металлов [16]. Состав сырой нефти сильно варьирует в зависимости от ее происхождения (месторождения). Традиционно различают парафинистые, нафтеновые и смешанные сырые нефти в зависимости от преобладания парафиновых, нафтеновых, ароматических и асфальтеновых углеводородов. Смешанные сырые нефти содержат сопоставимые количества парафиновых и нафеново-ароматических углеводородов [39]. Низкоуглеродистые, с высоким содержанием водорода и высокой плотностью по шкале Американского института нефти (API) сырые нефти, как правило, богаты парафинами и дают больше бензина и легких нефтепродуктов; высокоуглеродистые, с низким содержанием водорода и низкой плотностью по шкале API,

обычно богаты ароматическими соединениями [1]. Сырая нефть может содержать до нескольких тысяч различных углеводородных соединений (рис. 3).

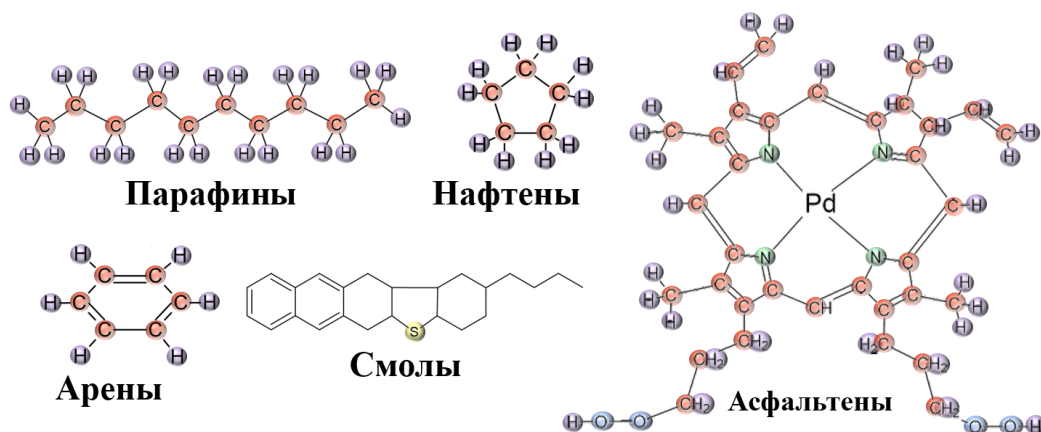


Рис. 3. Компоненты сырой нефти

Поскольку возможно практически бесконечное число различных углеводородных смесей, существует огромное количество типов сырой нефти. Основные группы углеводородов, содержащихся в нефти, перечислены ниже.

Парафины (алканы)

Алканы, или насыщенные углеводороды, являются основными компонентами сырой нефти и большинства нефтепродуктов. Атомы углерода, составляющие углеродный скелет алканов, связаны вместе, образуя цепь (линейные или разветвленные алканы), кольцо (циклические алканы) или их сочетания. Линейные и разветвленные алканы называются парафинами. Эти соединения имеют общую эмпирическую формулу C_nH_{2n+2} . Линейные алканы, то есть соединения, атомы углерода которых расположены в виде прямой цепи или ряда, называются нормальными парафинами (нормальными алканами). Разветвленные алканы часто называют изопарафинами (изоалканами) [34]. Большинство нефтяных парафинов имеют углеродную цепь из 17–35 атомов. Некоторые парафины являются жидкостями и имеют температуру плавления $\leq 27^\circ\text{C}$.

Нафтенны

Нафтенны (циклоалканы) – это насыщенные углеводороды, которые имеют по меньшей мере одно кольцо из атомов углерода. Их общая формула – C_nH_{2n} . Плотность и температура кипения нафтеннов выше, чем у алканов с тем же числом атомов углерода. Нафтенны, обычно встречающиеся в сырой нефти, представляют собой кольца с пятью или шестью атомами углерода. К этим кольцам часто присоединены алкильные заместители. Полициклические нафтенны присутствуют в более тяжелых фракциях сырой нефти. Примерами нафтеннов являются циклопентан, циклогексан, метилциклогексан и другие [18].

Ароматические углеводороды

Еще одним важным типом нефтяных углеводородов являются ароматические соединения (арены). Ароматические углеводороды обычно имеют эмпирическую формулу C_nH_{2n-6} и содержат шестичленное углеродное кольцо. Кольцо имеет три двойные углерод-углеродные связи. Такое расположение трех двойных связей внутри шестичленного кольца придает этим соединениям особые химические свойства. Бензол и все более крупные арены имеют характерную планарную структуру, обусловленную электронными требованиями шести (или более) π -электронов. Группа ароматических углеводородов включает не только бензол, но и его производные, такие как толуол ($C_6H_5CH_3$), изомерные диметилбензолы ($CH_3C_6H_4CH_3$) и другие [57]. Высшие ароматические соединения, такие как нафталин и бензо(а)пирен, содержат более одного бензольного кольца и относятся к классу углеводородов, называемых полициклическими ароматическими углеводородами (ПАУ) [34].

Олефины

Олефины (алкены или ненасыщенные углеводороды) – это углеводородные соединения с общей формулой C_nH_{2n} , содержащие по меньшей мере одну двойную углерод-углеродную связь. Обычно считается, что oleфины образуются на нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводах и не являются природными компонентами сырой нефти.

Один из возможных источников oleфинов в нефти связан с процессами миграции и загрязнения, при котором легкие нефти выступают в качестве растворителей для сингенетических oleфинов, образовавшихся вдоль пути миграции или в пределах коллектора. Два других возможных источника связаны с abiогенным

изменением сырой нефти. К ним относится «холодная» радиолитическая дегидрогенизация насыщенных нефтяных углеводородов вследствие распада радиоактивных элементов (урана, тория и др.) в минералах пласта. Кроме этого, возможен пиролиз, вызванный термическим воздействием магматических интрузий, расположенных вблизи нефтяных резервуаров [14].

Помимо этих соединений, сырая нефть содержит ряд поверхностно-активных веществ в качестве примесей. Они встречаются в широком спектре нефтяных фракций, но более распространены в тяжелых фракциях, таких как смолы и асфальтены. Их считают полярными компонентами, содержащими кислород, азот и серу, с очень сильной межфазной активностью, способной изменять смачиваемость минеральных поверхностей [53].

Смесь этих органических веществ можно разделить с помощью фракционной перегонки. Известно более 2000 видов нефтепродуктов, получаемых из сырой нефти [6].

Сорбция сырой нефти и нефтепродуктов органоглинами

Большое число исследований посвящено поглощению сырой нефти органоглинами, которые были синтезированы, в основном с использованием катионных ПАВ [7]. Так, показано [43], что органоглина, полученная путем ионного обмена гексадецилтриметиламмония бромидом (HDTMA-Br) на ионы натрия в структуре монтмориллонита, сорбировала (удерживала) больше сырой нефти, керосина, бензина и толуола, чем необработанная глина. Кроме того, органоглина поглощала больше бензина и толуола, чем керосина и сырой нефти. Для определения сорбционной емкости органоглин использовался метод ASTM F726-99 (Advancing Standards Transforming Markets International – организация, занимающаяся разработкой международных стандартов)² Этот метод дает информацию об удерживании нефти и нефтепродуктов пористыми материалами, которое зависит от вязкости вещества, а не от факторов, определяющих классическую физико-химическую адсорбцию. В связи с этим удержание органоглиной углеводородов превышало ее собственную массу в 5 раз

Органоглины на основе латерита и бентонита (монтмориллонита) с двумя ПАВ – гексадецилтриметиламмония хлоридом (HDTMA-Cl) и тетрадецилтриметиламмония бромидом (TDTMA-Br) – оказались эффективными сорбентами для дизельного топлива и моторного масла из водных эмульсий. Органоглины на основе монтмориллонита обладали более высокой поглотительной емкостью, а HDTMA-Cl был наиболее эффективным модификатором [46]. Для определения сорбционной емкости (удерживающей способности) использовался аналогичный метод, который включает контакт адсорбента с маслами с последующим сливанием излишков и взвешиванием³

Коммерческая органоглина на основе бентонита использовалась для удаления нефтесодержащих продуктов из воды [44]. В качестве нефтепродуктов в эмульсиях использовалось стандартное минеральное масло, два вида смазочно-охлаждающих масел, а также были использованы стоки нефтеперерабатывающего завода и пластовая вода из добывающих скважин в Эстеване (Канада). Концентрации нефти в нефтесодержащих водах изменялась от 26 до 381 мг/л.³ Эксперименты показали, что время установления относительного равновесия для сорбции нефти органоглиной составляло менее 1 ч для всех эмульсий. Аппроксимация экспериментальных данных адсорбционными моделями выявила, что наиболее подходящей для описания адсорбции стандартного минерального масла, одного из смазочно-охлаждающих масел и пластовой воды, является модель Фрейндлиха, описывающая полимолекулярную адсорбцию. Изотермы Ленгмюра и расчеты методом Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ)⁴ описывали с высокими коэффициентами корреляции адсорбцию второго смазочно-охлаждающего масла и стоков нефтеперерабатывающего завода соответственно. Результаты показали, что органоглина может практически полностью удалять нефть из эмульсий в воде [44].

При использовании трех органоглин, полученных на основе вайомингского Na-монтмориллонита с разными катионными ПАВ – октадецилтриметиламмония бромидом (ODTMA-Br, $C_{21}H_{48}NBr$), дидецилдиметиламмония бромидом (DDDMA-Br, $C_{22}H_{48}NBr$) и хлорид ди(гидрогенизированного таллового)диметиламмония – наибольшая эффективность для поглощения дизельного топлива оказалась у третьего сорбента, а для сорбции гидравлического и моторного масла – у органоглины на основе DDDMA-Br. Таким образом, сорбционная емкость органоглин по отношению к нефтепродуктам зависела от вида ПАВ, использованного при синтезе этих сорбционных материалов. Две длинные углеродные цепи в молекулах DDDMA-Br и таллового ПАВ, по-видимому, повышают сорбционную емкость органоглин. В отличие от этого, глинистый минерал, модифицированный ODTMA-Br, сорбировал значительно меньше нефтепродуктов [13].

² (ASTM. Standard test methods for sorbent performance of absorbents. ASTM F726-99. Доступно по ссылке: <https://store.astm.org/f0726-99.html>).

³ (ASTM. Standard test methods for sorbent performance of absorbents. ASTM F716-09. Доступно по ссылке: <https://doi.org/10.1520/F0716-09>).

⁴ <https://paar.ru/news/kak-pravilno-opredelit-ploshchad-po-bet-mikroporistogo-materiala/>

Органоглины, синтезированные с участием катионных ПАВ – четвертичных аммониевых солей – дистеарилдиметиламмония хлорида (DSDMA-Cl) и алкилдиметилбензиламмония хлорида (ADMBA-Cl) – эффективно поглощали бензин, керосин и дизельное топливо [45]. Изучение полученных органоглин с помощью рентгеновской дифракции показало, что величины базального рефлекса (d_{001}), а значит и межслоевого расстояния в них после обработки четвертичными аммониевыми солями увеличились, что подтверждает интеркаляцию ПАВ в глину. Наибольшее увеличение межслоевого расстояния наблюдалось у глин, обработанных ADMBA-Cl. Инфракрасные спектры выявили новые полосы колебаний CH_2 и CH_3 , отражающие присутствие ПАВ в структуре глины [45]. Все полученные органоглины продемонстрировали лучшую поглощательную емкость ко всем нефтепродуктам по сравнению с немодифицированной глиной. При этом органоглина с DSDMA-Cl поглощала больше изученных нефтепродуктов, чем органоглина с ADMBA-Cl. Использование смеси ПАВ (DSDMA-Cl/ADMBA-Cl) для модификации показало несколько более высокую эффективность по сравнению с модификацией отдельным DSDMA-Cl. Для органоглины, синтезированной с DSDMA-Cl, поглощательная емкость уменьшается в следующем порядке: дизельное топливо > керосин > бензин. Это взаимодействие, возможно, напрямую связано с химическим составом адсорбатов (бензин: $\text{C}_5\text{--C}_{10}$, керосин: $\text{C}_{11}\text{--C}_{12}$, дизельное топливо: $\text{C}_{13}\text{--C}_{17}$). Результаты также могут быть связаны с вязкостью нефтепродуктов, учитывая, что дизельное топливо имеет наибольшую вязкость. В случае органоглин с ADMBA-Cl порядок иной: бензин $\approx$ дизельное топливо > керосин [45].

Бентонит, модифицированный цетилтриметиламмония бромидом (СТА-Br), четвертичным аммониевым соединением, обладающим свойствами катионного ПАВ, был испытан в качестве адсорбента для бензина, керосина и автомобильного дизельного топлива. Наиболее эффективным было использование органоглины в отношении последнего автомобильного газойля; адсорбция керосина и бензина была меньшей и примерно одинаковой. Увеличение дозы модификатора для синтеза органоглин несколько снижало адсорбцию нефтепродуктов [47].

Адсорбция нефтяных углеводородов органоглинами

Несмотря на актуальность проблемы, адсорбция нефтяных парафинов органоглинами изучена недостаточно. Низкомолекулярные алканы часто используются в качестве растворителей при изучении адсорбции ароматических углеводородов [31] и часто оказывают на нее значительное влияние. Однако адсорбция самих отдельных нефтяных парафинов практически не изучалась. В работе [26] отмечается, что использование ПАВ с длинными алкильными цепями, таких как гексадецилтриметиламмоний (HDTMA), при синтезе органоглин приводит к образованию сорбентов, которые эффективно адсорбируют алканы или другие гидрофобные соединения. Модификаторы с ароматическими кольцами, такие как бензилдиметилтридециламмоний (BDTA) или бензилтриметиламмоний (BTA), демонстрируют высокое сродство к ароматическим соединениям (рис. 4).

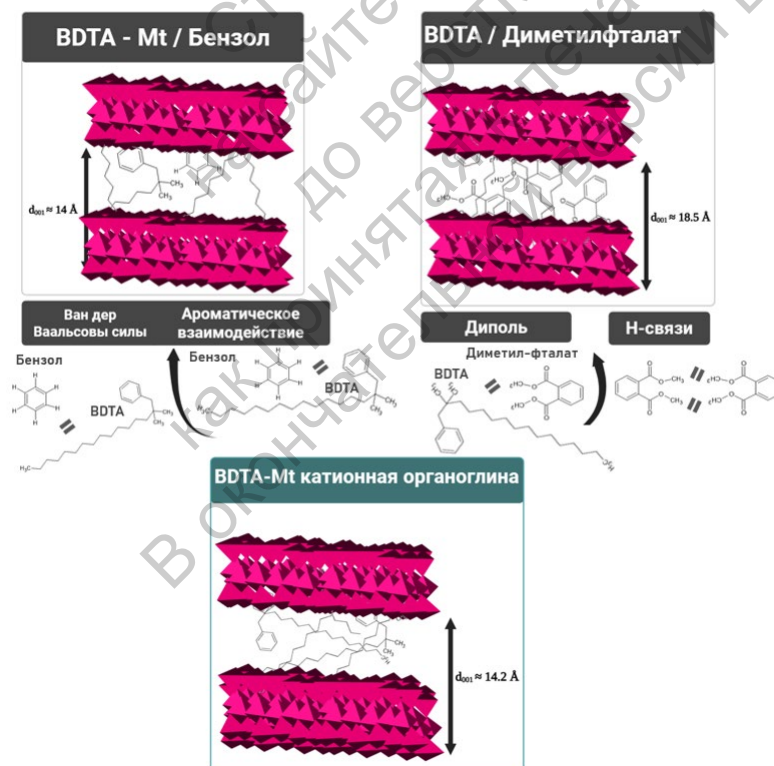


Рис. 4. Возможные механизмы адсорбции в катионной органоглине BDTA-Mt, демонстрирующие латеральное расположение поверхностно-активного вещества, участвующего в связывании бензола, неполярного гидрофобного органического соединения

Использование органоглины, полученной из натриевого монтмориллонита и катионного ПАВ диметилдиоктадециламмония хлорида (DODMA-Cl), в качестве адсорбента для нефти, содержащей 67% масс. парафиновых соединений и 33% масс. нафтеновых соединений (Marcol 52, Exxon Mobil), привело к более эффективной адсорбции парафиновой нефти по сравнению с природным монтмориллонитом. Многократная регенерация сорбента путем промывки N,N-диметилциклогексиламином сохраняла сорбционную емкость органоглины и даже несколько увеличивала ее [39].

Также пока еще мало литературных данных по адсорбции нафтенов органоглинами. Изучение адсорбции летучих соединений – циклогексана (нафтена) вместе с ароматическими углеводородами (толуолом и хлорбензолом) – на природном, натриевом и модифицированном дидодецилдиметиламмония бромидом филлосиликате (смешаннослойный иллит/сметит) показало, что адсорбционная емкость органоглины для циклогексана достигает 2,5 мг/г, а для толуола и хлорбензола – 2 мг/г и 3,5 мг/г соответственно. Изотермы адсорбции углеводородов относились к типу II по классификации БЭТ (S-образная кривая с выпуклостью вверх), следовательно, поглощение было многослойным. Изотермы показали, что интеркаляция дидодецилдиметиламмония бромида (двухцепочечного катионного ПАВ) значительно улучшила адсорбцию нафтеновых и ароматических органических веществ. В случае смеси циклогексана и хлорбензола изотермы адсорбции также относились к типу II по классификации БЭТ. При этом количество обоих веществ, адсорбированных органоглиной, уменьшилось, что может указывать на их конкуренцию за сорбционные центры, несмотря на различия в гидрофобности [31].

Адсорбция ароматических веществ, содержащихся в нефти, изучена на многих соединениях. Например, монтмориллонит, модифицированный ПАВ с длинной алкильной цепью – гексадецилтриметиламмония бромидом (HDTMA-Br), и коммерческая органоглина PM199 были использованы для исследования адсорбции нафталина и бензина. Было показано, что органоглина с HDTMA-Br адсорбировала 3,5% (по массе) нафталина и 6,9% бензина. Коммерческая органоглина PM199 адсорбировала 21,8% бензина из раствора с концентрацией 200 мкг/мл при использовании смеси метанол/вода в качестве растворителя. Сорбция нафталина и углеводородов бензина органоглинами обусловлена короткодействующими силами взаимодействия между органофильными адсорбентами и адсорбатами. Расширение межслоевого пространства органоглины с HDTMA-Br при взаимодействии с раствором нафталина примерно на 2Å (от 19,44Å до 21,32Å) указывает на то, что молекулы нафталина проникают в межслоевое пространство органоглины. Межслоевое расстояние в органоглине с HDTMA-Br при адсорбции бензина достигало лишь 20,1Å. Достаточно большой размер молекул алканов в бензине (до 10,5Å) привел к меньшему поглощению углеводородов бензина и менее выраженному расширению межслоевого пространства (0,66Å). Органоглина PM199 с начальным межслоевым расстоянием 35,58Å была более эффективна при адсорбции органических соединений с более крупными размерами молекул. В процессе сорбции углеводородов бензина молекулы адсорбата смогли проникнуть в межплоскостное пространство и расширить его на 3,0Å до 38,66Å [23]. Для органоглин с длинной углеродной цепью модификатора основным механизмом сорбции считается межфазный перенос. Агрегаты ПАВ на этих органоглинах могут формировать наноразмерные органические фазы, которые являются основным местом для сорбции органических веществ [66].

В наших исследованиях органоглины на основе амфотерных ПАВ (динатрий кокоамфодиацетат и натрий кокоиминодипропионат) и неионогенных ПАВ (лаурамин оксид, кокамид диэтаноламин и алкилполиглюкозид) использовались для адсорбции ПАУ – высокомолекулярного бензапирена и низкомолекулярного нафталина. Результаты показали, что адсорбционная емкость органоглин для ПАУ увеличилась по сравнению с исходным бентонитом, причем адсорбция бензапирена была выше, чем нафталина. Процесс адсорбции бензапирена изученными адсорбентами лучше всего описывался изотермой Ленгмюра. Напротив, адсорбция нафталина лучше описывалась уравнением Фрейндлиха, что может указывать на ее многослойный характер. Было обнаружено, что органоглины, синтезированные с динатрийкокоамфодиацетатом, были наиболее эффективны для адсорбции бензапирена, в то время как органоглины, синтезированные с использованием натрийкокоаминодипропионата, были более эффективны для адсорбции нафталина [17].

Органоглины с небольшими, компактными органическими катионами модификатора, такими как тетраметиламмоний, могут поглощать углеводороды без значительного расширения межслоевого пространства [67]. Было обнаружено [36,37], что сорбция трех ароматических молекул монтмориллонитом, модифицированным ТМА, уменьшается в порядке бензол > толуол > ксилол, что обратно пропорционально размеру их молекул [67].

Бентонитовая глина, органофилизированная путем интеркаляции четвертичных аммониевых солей, таких как цетилпиридиния хлорид и бензалкония хлорид, была использована для изучения процента удаления бензола, толуола и ксилола из бензина. Начальные и конечные концентрации соединений бензола, толуола и ксилола определяли методом газовой хроматографии с парофазным анализатором. Один грамм органоглины с цетилпиридиния хлоридом из 15% (по объему) удалял 0,216 мг/г (60,3%) бензола, 0,346 мг/г

(60,1%) толуола, и 0,125 (50,4%) мг/г ксилола из эмульсии бензина в воде [11]. Органоглина с цетилпиридиния хлоридом показала наибольшую сорбционную емкость для бензина [8, 65]. При этом сорбция была в 3,7 раза выше (около 4,4 г/г) по сравнению с природным минералом. Данная органоглина поглощала больше бензина, чем дизельного топлива, в то время как органоглина с бензалкония хлоридом поглощала в большем количестве дизельное топливо [11].

Органоглины на основе монтмориллонита и дидецилдиметиламмония бромиды не способствовали биodeградации полициклических ароматических соединений сырой нефти, особенно низкомолекулярных, таких как диметилнафталины. Это служит косвенным доказательством более прочного связывания аренов органоглинами по сравнению с исходным минералом, адсорбция ПАУ на котором способствовала их более эффективной биodeградации и сохраняла их способность к улетучиванию. Органоглина на основе сапонита и дидецилдиметиламмония бромиды также не усиливала микробную деградацию диметилнафталинов, но усиливала биodeградацию некоторых других ПАУ, таких как фенантрен [60].

Органоглина с длинноцепочечным алкильным четвертичным аммониевым катионом – гексадецилтриметиламмония бромидом (HDTMA-Br) – была использована для сорбции фенола, который присутствует в небольших количествах в нефти, но более распространен в дистиллятах. Результаты исследования показали, что сорбция фенолов этой органоглиной увеличивается с ростом гидрофобности молекулы вещества (с добавлением хлора): фенол < п-хлорфенол < 2,4-дихлорфенол. Механизмы, посредством которых эти органические вещества адсорбируются органоглиной, включают как адсорбцию, так и межфазный перенос, при этом адсорбция является доминирующим механизмом при низких концентрациях, а межфазный перенос – при высоких [52]. Эффективная адсорбция толуола на бентоните, модифицированном цетилтриметиламмонием, показана в работе [62]. Органоглины, включенные в состав проницаемых барьеров, значительно снижали концентрации флуорена, пирена, антрацена, нафталина и других органических веществ в сточных водах [4].

Примеры практического применения органоглин

На основе лабораторных исследований органоглины успешно используются в практике ремедиации окружающей среды. Например, на нефтяной платформе в Мексиканском заливе произошел разлив примерно 3 миллионов баррелей нефти. Компания-производитель органоглины поставила специальную органоглину подрядчику, работавшему над ликвидацией разлива нефти. Подрядчик провел предварительные испытания, а затем разработал систему очистки с использованием поставленного материала. Данная система очистки эффективно обработала миллионы галлонов загрязненной воды.⁵

В Соединенных Штатах Америки разрыв трубопровода привел к крупному разливу нефти в близлежащую реку. Компания-производитель органоглины была привлечена для помощи в очистке поверхностных вод в водоеме. Двенадцать больших резервуаров для гидроразрыва были заполнены загрязненной водой от разлива сырой нефти. После использования системы флотации растворенным воздухом загрязненная вода поступала в напорные сосуды, содержащие органоглину, которая поглощала до 75% от собственного веса нефти. После трех месяцев очистки почти пятидесяти пяти миллионов галлонов воды система на основе органоглины снизила высокие концентрации масел и нефтехимических углеводородов на 99%. Отработанная органоглина была утилизирована в соответствии с государственными нормативами⁶

Органоглины используются для создания проницаемых реактивных барьеров для удаления неводных жидких фаз и плохо растворимых органических веществ из грунтовых вод. Предварительные фильтры из органоглины также могут быть установлены перед фильтрами с активированным углем.⁷

Система очистки сточных вод на базе Военно-воздушных сил в Юте, США, включает флокуляцию, воздушную флотацию, колонны с гранулами органоглины, воздушный выпарной аппарат и колонны с активированным углем. Органоглина – монтмориллонит, обработанный солями четвертичного аммония, производными от гидрогенизированного жира, – содержится в трех резервуарах, работающих со скоростью потока 350 галлонов в минуту. Органоглина в этих колоннах смешана с антрацитом, который действует как фильтрующий материал и сводит к минимуму проблему набухания органоглины. Использование органоглин сокращает материальные затраты на 30% [9].

Органоглины были успешно использованы для очистки скважинных жидкостей с морских платформ с целью получения воды, пригодной для сброса за борт. Скважинные жидкости имеют кислую среду и концентрацию нефти порядка 50 до 800 ppm. Первоначальная очистка проводилась с использованием колонн с неподвижным слоем из 30% органоглины и 70% антрацита. Позднее с большим успехом использовались

⁵ (Hydrosil International LTD. Gulf oil spill disaster. <https://hydrosilintl.com/resources/articles/gulf-oil-spill-disaster>).

⁶ (Hydrosil International LTD. Crude oil spill. <https://hydrosilintl.com/resources/articles/crude-oil-spill>).

⁷ (CETCO. Groundwater treatment and control. <https://www.mineralstech.com/business-segments/performance-materials/cetco/environmental-products/applications/groundwater-treatment-and-control>).

емкости с радиальным потоком, содержащие 100% гранул органоглины. Данная технология также использовалась для очистки пластовой воды, сопровождающей добычу нефти из устья скважины [3].

Система очистки нефтезагрязненной воды на основе органоглины была разработана и установлена на заводе по производству компонентов для кондиционирования воздуха и отопления на юго-востоке США. Использование органоглин привело к более высокой прозрачности воды и более эффективному удалению нефти и жиров по сравнению с обработкой квасцами. Стоимость очистки воды в колоннах с органоглиной стоила 0,50 доллара за 10 000 галлонов воды при средней концентрации нефти и жиров на входе 25–30 ppm. При этом фильтрующие органоглины в колоннах требуют замены примерно каждые 3-4 месяца [9].

Выводы

Несмотря на развитие альтернативных источников энергии, нефть продолжает оставаться важным энергетическим ресурсом, а также сырьем для химической промышленности. Однако крупномасштабная добыча и переработка нефти могут приводить к значительному загрязнению окружающей среды на каждом этапе цикла обращения нефти и нефтепродуктов. Для решения проблемы ремедиации загрязняющей среды предложены органоглины, получаемые модификацией глинистых минералов поверхностно-активными веществами. Органоглины обладают рядом преимуществ по сравнению с природными филлосиликатами, в том числе увеличенным межслоевым расстоянием и полностью или частично гидрофобной поверхностью, что делает их идеальными для использования в качестве сорбентов для удаления нефтяных углеводородов из загрязненных природных сред. Использование различных типов ПАВ в процессе модификации позволяет создавать индивидуальные материалы на основе глины с заданными свойствами, что дополнительно повышает их эффективность в операциях по ликвидации разливов нефти.

Многочисленные исследования продемонстрировали эффективность органоглин для адсорбции сырой нефти и ее различных дистиллятов, таких как бензин, керосин и масла. Однако очень мало исследований посвящено адсорбции индивидуальных химических соединений, содержащихся в сырой нефти, особенно парафинов и нафенов. Адсорбция ароматических углеводородов, содержащихся в сырой нефти и нефтепродуктах, включая бензол, нафталин, толуол, фенол, полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) и другие, изучена более подробно и демонстрирует высокую эффективность органоглин.

Традиционно исследования сосредоточены главным образом не на адсорбции нефти сорбентами, а на удерживании нефти, которое может в несколько раз превышать массу сорбента. Существует очень мало работ, которые действительно рассматривают адсорбцию индивидуальных углеводородов на поверхности органоглин, в которых количество углеводородов определяется с помощью хроматографических методов. Вопрос конкуренции за сорбционные центры между различными группами нефтяных углеводородов и между различными углеводородами внутри одной группы является интересной и малоизученной областью. Знание специфики адсорбции помогло бы решать проблемы, связанные с очисткой природных сред и разделением углеводородов различных групп при добыче.

Кроме того, потенциальные пути регенерации органоглин, экотоксичность отработанных материалов и методы их безопасной утилизации также являются актуальными направлениями для будущих исследований по данной теме.

Органоглины на основе глинистых минералов (главным образом группы смектита) и различных поверхностно-активных веществ являются эффективными материалами для адсорбции и удержания нефти, ее дистиллятов и компонентов и могут использоваться для ремедиации загрязненных сред. Однако существуют некоторые негативные аспекты использования органоглин при ликвидации разливов нефти, такие как стоимость, биоразлагаемость и возможность рециркуляции.

Статья подготовлена в рамках выполнения государственного задания Минпросвещения России по теме: «Использование био-минеральных композиций из бактерий-нефтедеструкторов и глинистых минералов для ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов» (Соглашение № 073-00098-26-02 от 17.02.2026 года).

Литература

1. Aitani AM. Oil refining and products. In: Cleveland CJ, edr. Encyclopedia of Energy. Amsterdam (Netherlands): Elsevier; 2004. P. 715-29. DOI: 10.1016/b0-12-176480-x/00259-x.
2. Alcántara ACS, Darder M, Aranda P, Ruiz-Hitzky E. Effective intercalation of zein into na-montmorillonite: Role of the protein components and use of the developed biointerfaces. Beilstein J Nanotechnol. 2016;7:1772-82. DOI: 10.3762/bjnano.7.170.
3. Ali SA, Hill DG, McConnell B, Johnson MR. Process, optimized acidizing reduce production facility upset. Oil Gas J. 1997;95(6):44-51.
4. Alther GR. The versatility of organoclays for permeable barriers. Proc Annu Int Conf Soils. 2014;12(1):21.
5. Amirianshoja T, Junin R, Idris AK, Rahmani O. A comparative study of surfactant adsorption by clay minerals. J Pet Sci Eng. 2013;101:21-7. DOI: 10.1016/j.petro.2012.10.002.

6. Azizian S, Khosravi M. Advanced oil spill decontamination techniques. *Interf Sci Technol.* 2019;30:283-332. DOI: 10.1016/b978-0-12-814178-6.00012-1.
7. Bandura L, Woszuik A, Kolodynska D, Franus W. Application of mineral sorbents for removal of petroleum substances: A review. *Minerals.* 2017;7(3):37. DOI: 10.3390/min7030037.
8. Banik N, Jahan S, Mostofa S, Kabir H, Sharmin N, Rahman M, Ahmed S. Synthesis and characterization of organoclay modified with cetylpyridinium chloride. *Bangladesh J Sci Ind Res.* 2015;50(1):65-70. DOI: 10.3329/bjsir.v50i1.23812.
9. Beall GW. The use of organo-clays in water treatment. *Appl Clay Sci.* 2003;24(1-2):11-20. DOI: 10.1016/j.clay.2003.07.006.
10. Bee SL, Abdullah MAA, Mamat M, Bee ST, Sin LT, Hui D, Rahmat AR. Characterization of silylated modified clay nanoparticles and its functionality in PMMA. *Compos B Eng.* 2017;110:83-95. DOI: 10.1016/j.compositesb.2016.10.084.
11. Bertagnolli C, da Silva MGC. Characterization of Brazilian bentonite organoclays as sorbents of petroleum-derived fuels. *Mat Res.* 2012;15(2):253-9. DOI: 10.1590/s1516-14392012005000017
12. Brindley GW, Moll WF. Complexes of natural and synthetic Ca montmorillonites with fatty acids. *Amer Mineralogist.* 1965;50:1355-70.
13. Carmody O, Frost R, Xi Y, Kokot S. Adsorption of hydrocarbons on organo-clays—implications for oil spill remediation. *J Coll Interf Sci.* 2007;305(1):17-24. DOI: 10.1016/j.jcis.2006.09.032.
14. Curiale JA, Frolov EB. Occurrence and origin of olefins in crude oils. A critical review. *Org Geochem.* 1998;29(1-3):397-408. DOI: 10.1016/s0146-6380(98)00058-8.
15. de Paiva LB, Morales AR, Valenzuela Díaz FR. Organoclays: Properties, preparation and applications. *Appl Clay Sci.* 2008;42(1-2):8-24. DOI: 10.1016/j.clay.2008.02.006.
16. Du W, Wan Y, Zhong N, Fei J, Zhang Z, Chen L, Hao J. Status quo of soil petroleum contamination and evolution of bioremediation. *Petrol Sci.* 2011;8:502-14. DOI: 10.1007/s12182-011-0168-3.
17. Dudnikova T, Burachevskaya M, Minkina T, Mandzhieva S, Zamulina I, Perelomov L, Gertsen M. Sorption properties of bentonite-based organoclays with amphoteric and nonionic surfactants in relation to polycyclic aromatic hydrocarbons. *Minerals.* 2024;14(11):1132. DOI: 10.3390/min14111132.
18. Fahim MA, Alshahaf TA, Elkilani A. Refinery feedstocks and products. In: Fahim MA, Alshahaf TA, Elkilani A., eds. *Fundamentals of Petroleum Refining.* Amsterdam (Netherlands): Elsevier; 2010. P. 11-31. DOI: 10.1016/B978-0-444-52785-1.00002-4.
19. Ferreira NM, Coutinho R, de Oliveira LS. Emerging studies on oil pollution biomonitoring: A systematic review. *Mar Pollut Bull.* 2023;192:115081. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2023.115081.
20. Fröscher A, Hasse H. Adsorption of oleic acid dissolved in isopropanol-water mixtures on hydrotalcite. *Adsorption Sci Technol.* 2017;36(3-4):919-26. DOI: 10.1177/0263617417730187.
21. Gertsen MM, Arlyapov VA, Perelomov LV, Kharkova AS, Golysheva AN, Atroshchenko YM, Cardinale AM, Reverberi AP. Environmental implications of energy sources: A review on technologies for cleaning oil-contaminated ecosystems. *Energies.* 2024;17(14):3561. DOI: 10.3390/en17143561.
22. Gertsen MM, Perelomov LV, Arlyapov VA, Atroshchenko YM, Meshalkin VP, Chistyakova TB, Reberberi AP. Degradation of oil and petroleum products in water by bioorganic compositions based on humic acids. *Energies.* 2023;16(14):5320. DOI: 10.3390/en16145320.
23. Ghavami M, Zhao Q, Javadi S, Jangam JSD, Jasinski JB, Saraci N. Change of organobentonite interlayer microstructure induced by sorption of aromatic and petroleum hydrocarbons –A combined study of laboratory characterization and molecular dynamics simulations. *Coll Surf A Physicochem Eng Asp.* 2017;520:324-34. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2017.01.038.
24. Giwa A, Chalermthai B, Shaikh B, Taher H. Green dispersants for oil spill response: A comprehensive review of recent advances. *Mar Pollut Bull.* 2023;193:115118. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2023.115118.
25. Griffiths S, Sovacool BK, Kim J, Bazilian M, Uratani JM. Decarbonizing the oil refining industry: A systematic review of sociotechnical systems, technological innovations, and policy options. *Energy Res Soc Sci.* 2022;89:102542. DOI: 10.1016/j.erss.2022.102542.
26. Guégan R. Organoclay applications and limits in the environment. *Comptes Rendus Chim.* 2019;22(2-3):132-41. DOI: 10.1016/j.crci.2018.09.004.
27. Hussein SNCM, Othman NH, Dollah A, Rahim ANCA, Japperi NS, Ramakrishnan NSMA. Study of acid treated mixed sawdust as natural oil sorbent for oil spill. *Mater Today Proc.* 2019;19(4):1382-9. DOI: 10.1016/j.matpr.2019.11.156.
28. Igalavithana AD, Ok YS, Usman ARA, Al-Wabel MI, Oleszczuk P, Lee SS. The effects of biochar amendment on soil fertility. In: Guo M, He Z, Uchimiya SM, eds. *Agricultural and Environmental Applications of Biochar: Advances and Barriers.* Madison (WI, US): Soil Science Society of America, Inc.; 2015. p. 123-44. DOI: 10.2136/sssaspecpub63.2014.0040

29. Imomov S, Kholikova N, Alimova Z, Nuritov I, Temirkulova N. Oil purification devices used in internal combustion engines. *Int J Innovative Tech Exploring Eng*. 2019;9(1):3103-7. DOI: 10.35940/ijitee.A9141.119119.
30. Ismadji S, Soetaredjo FE, Ayucitra A. Modification of clay minerals for adsorption purpose. In: Ismadji S, Soetaredjo FE, Ayucitra A, eds. *Clay Materials for Environmental Remediation*. Cham (Switzerland): Springer; 2015. p. 39-56. DOI: 10.1007/978-3-319-16712-1_3.
31. Jarraya I, Fourmentin S, Benzina M, Bouaziz S. VOC adsorption on raw and modified clay materials. *Chem Geol*. 2010;275(1-2):1-8. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2010.04.004.
32. Keramea P, Spanoudaki K, Zodiatis G, Gikas G, Sylaios G. Oil spill modeling: A critical review on current trends, perspectives, and challenges. *J Mar Sci Eng*. 2021;9(2):181. DOI: 10.3390/jmse9020181.
33. King W, Dethier MN. Oil dispersant effectiveness and ecological consequences in San Juan County marine waters. *Encyclopedia of Puget Sound*. 2017. Available at: <https://www.eopugetsound.org/articles/oil-dispersant-effectiveness-and-ecological-consequences-san-juan-county-marine-waters>. Accessed 06 May 2026.
34. Kostecki P, Morrison R, Dragun J. Hydrocarbons. In: Hillel D, ed. *Encyclopedia of Soils in the Environment*. London (UK): Academic Press; 2005. p. 217-26. DOI: 10.1016/b0-12-348530-4/00098-9.
35. Lagaly G, Ogawa M, Dekány I. Clay mineral-organic interactions. In: Bergaya F, Lagaly G, editors. *Developments in Clay Science*. Vol 5. Amsterdam (Netherlands): Elsevier; 2013. p. 435-505. DOI: 10.1016/b978-0-08-098258-8.00015-8.
36. Lee JF, Mortland MM, Boyd SA, Chiou CT. Shape-selective adsorption of aromatic molecules from water by tetramethylammonium-smectite. *J Chem Soc Faraday Trans 1*. 1989;85:2953-62. DOI: 10.1039/F19898502953.
36. Lee JF, Mortland MM, Chiou CT, Kile DE, Boyd SA. Adsorption of benzene, toluene, and xylene by two tetramethylammonium-smectites having different charge densities. *Clays Clay Minerals*. 1990;38(2):113-20. DOI: 10.1346/CCMN.1990.0380201.
38. Lin S-H, Juang R-S. Heavy metal removal from water by sorption using surfactant-modified montmorillonite. *J Haz Mat*. 2002;92(3):315-26. DOI: 10.1016/s0304-3894(02)00026-2.
39. Luan LY, Zhang L, Wang LH. Reuse of organobentonites with a carbon dioxide responsive solvent. *Environ Sci Pollut Res Int*. 2018;25(22):21693-700. DOI: 10.1007/s11356-018-2288-4.
40. Lv Y, Bao J, Zhu L. A comprehensive review of recent and perspective technologies and challenges for the remediation of oil-contaminated sites. *Energy Rep*. 2022;8:7976-88. DOI: 10.1016/j.egyr.2022.06.034.
41. Maletic S, Dalmacija B, Roncevic S. Petroleum hydrocarbon biodegradability in soil-implications for bioremediation. In: Kutcherov V, Kolesnikov A, eds. *Hydrocarbon*. London (UK): IntechOpen; 2013. p. 43-64. doi: 10.5772/50108.
42. Mambwe M, Kalebaila KK, Johnson T. Remediation technologies for oil contaminated soil. *Global J Environ Sci Manag*. 2021;7(3):419-38. DOI: 10.22034/gjesm.2021.3.07.
43. Masooleh MS, Bazgir S, Tamizifar M, Nemati A. Adsorption of petroleum hydrocarbons on organoclay. *JACR*. 2010;4(14):19-23.
44. Moazed H, Viraraghavan T. Removal of oil from water by bentonite organoclay. *Pract Period Hazard Toxic Radioact Waste Manag*. 2005;9(2):130-4. DOI: 10.1061/(asce)1090-025x(2005)9:2(130).
45. Mota MF, Rodrigues MGF, Machado F. Oil-water separation process with organoclays: A comparative analysis. *Appl Clay Sci*. 2014;99:237-45. DOI: 10.1016/j.clay.2014.06.039.
46. Nafees M, Waseem A, Khan AR. Comparative study of laterite and bentonite based organoclays: Implications of hydrophobic compounds remediation from aqueous solutions. *Sci World J*. 2013;2013:681769. DOI: 10.1155/2013/681769.
47. Oraegbunam C, Okoye PI, Ngobiri NC. The performance of an organomodified natural bentonite in the adsorption of petroleum fractions. *J Environ Poll Control*. 2020;3(1):101.
48. Pandey S, Alam A. Peat moss: A hyper-sorbent for oil spill cleanup-a review. *Plant Sci Today*. 2019;6(4):416-9. DOI: 10.14719/pst.2019.6.4.586.
49. Perelomov L, Gersten M, Mandzhieva S, Sychev V, Dudnikova T, Khaidanov I, Perelomova I, Minkina T, Atroshchenko Y. Adsorption of antibiotics by natural clay minerals. *Minerals*. 2025;15(7):733. DOI: 10.3390/min15070733.
50. Perelomov L, Gertsen M, Burachevskaya M, Hemalatha S, Vijayalakshmi A, Perelomova I, Atroshchenko Y. Organoclays based on bentonite and various types of surfactants as heavy metal remediants. *Sustainability*. 2024;16(11):4804. DOI: 10.3390/su16114804.
51. Rajan H, Yusuf NR, Mohsin DF, Halim NHB. Chemical demulsification of oil-in-water emulsion from gas condensate field. *Substantia*. 2023;7(2):7-19. DOI: 10.36253/Substantia-2035.
52. Rawajfih Z, Nosur N. Characteristics of phenol and chlorinated phenols sorption onto surfactant-modified bentonite. *J Coll Interf Sci*. 2006;298(1):39-49. DOI: 10.1016/j.jcis.2005.11.063.
53. Sagbana PI, Sarkodie K, Nkrumah WA. A critical review of carbonate reservoir wettability modification during low salinity waterflooding. *Petroleum*. 2023;9(3):317-30. DOI: 10.1016/j.petlm.2022.01.006.

54. Sharma K, Shah G, Singhal K, Soni V. Comprehensive insights into the impact of oil pollution on the environment. *Region Stud Marine Sci.* 2024;74:103516. DOI: 10.1016/j.rsma.2024.103516.
55. Shobuke H, Matsumoto T, Hirosawa F, Miyagawa M, Takaba H. Estimation of adsorbed amounts in organoclay by machine learning. *ACS Omega.* 2023;8(1):1146-53. DOI: 10.1021/acsomega.2c06602.
56. Sirotkina EE, Novoselova LY. Materials for adsorption of water from oil and oil products. *Chem Sustain Dev.* 2005;13:359-75.
57. Speight JG. Organic chemistry. In: Speight JG, ed. *Environmental organic chemistry for engineers.* Oxford (UK): Butterworth-Heinemann; 2017. P. 43-86. DOI: 10.1016/B978-0-12-804492-6.00002-2.
58. Stage H. The physical refining process. *J Am Oil Chem Soc.* 1985;62:299-308. DOI: 10.1007/BF02541395.
59. Stoski A, Machado BR, Vilinskii BH, Carvalho LMG, Muniz EC, Almeida CAP. New methodology for modifying sodium montmorillonite using DMSO and ethyl alcohol. *Materials.* 2024;17(12):3029. DOI: 10.3390/ma17123029.
60. Ugochukwu UC, Fialips CI. Removal of crude oil polycyclic aromatic hydrocarbons via organoclay-microbe- oil interactions. *Chemosphere.* 2017;174:28-38. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.01.080.
61. Vasilyeva GK, Strijakova ER, Ortega-Calvo JJ. Remediation of soils polluted by oil industries. In: Ortega-Calvo JJ, Coulon F, eds. *Soil Remediation Science and Technology. The Handbook of Environmental Chemistry.* Cham (Switzerland): Springer, 2024. P. 191-234. DOI: 10.1007/978-3-031-1080-2_1080.
62. Vidal N, Volzone C. Influence of organobentonite structure on toluene adsorption from water solution. *Mat Res.* 2012;15(6):944-53. DOI: 10.1590/s1516-14392012005000126.
63. Yan K, Zhao F, Pan L, Jiang Y, Shi Y, Yu G. High-throughput clean-up of viscous oil spills enabled by a gel-coated mesh filter. *Nat Sustain.* 2023;6:1654-62. DOI: 10.1038/s41893-023-01217-2.
64. Yang L, Wang Z, Yang L, Li X, Zhang Y, Lu C. Coco peat powder as a source of magnetic sorbent for selective oil-water separation. *Ind Crops Prod.* 2017;101:1-10. DOI: 10.1016/j.indcrop.2017.02.040.
65. Yarza F, Morantes CF, Montes ML, Bellotti N, Salduondo J, Yapar S, Cravero F, Sanchez RMT. Quantification of the distribution of cetylpyridinium chloride on the external and internal surfaces of montmorillonite: Relevance in antifungal activity assessment. *Mat Chem Phys.* 2020;253:123390. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2020.123390.
66. Zhu R, Chen Q, Zhou Q, Xi Y, Zhu J, He H. Adsorbents based on montmorillonite for contaminant removal from water: A review *Appl Clay Sci.* 2016;123:239-58. DOI: 10.1016/j.clay.2015.12.024.
67. Zhu R, Zhou Q, Zhu J, Xi Y, He H. Organo-clays as sorbents of hydrophobic organic contaminants: Sorptive characteristics and approaches to enhancing sorption capacity. *Clays Clay Minerals.* 2015;63:199-221. DOI: 10.1346/ccmn.2015.0630304.