

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Санкт-Петербургский горный университет»

На правах рукописи

Собянина Дарья Олеговна



НЕОРГАНИЧЕСКИЙ НЕФТЕСОСОРБЕНТ НА ОСНОВЕ ФОСФАТНОГО
ПЕНОСТЕКЛА СИСТЕМЫ $K_2O - (Mg, Ca)O - P_2O_5$

Специальность 05.17.01 – Технология неорганических веществ

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научные руководители:
доктор химических наук, профессор
Коган В.Е.

доктор технических наук, доцент
Карапетян К.Г.

Санкт-Петербург – 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1 ОБОСНОВАНИЕ ПРИНЦИПИАЛЬНОЙ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПЕНОСТЕКЛОЛ В КАЧЕСТВЕ НЕФТЕСОРБЕНТОВ	11
1.1 Нефть как опасный компонент природной среды. Методы борьбы с нефтяными загрязнениями	11
1.2 Методы очистки водной поверхности от загрязнений нефтью и нефтепродуктами.....	16
1.3 Основные типы нефтесорбентов.....	18
1.4 Способы регенерации и утилизации отработанных нефтесорбентов.....	24
1.5 Технические операции получения пеностеклол для различных направлений использования.....	26
1.5.1 Силикатные и фосфатные стекла.....	26
1.5.2 Технические операции вспенивания стеклянных материалов	32
1.5.3 Перспективы использования пеностеклянных материалов в качестве нефтесорбентов.....	37
1.6 Выводы по первой главе.....	39
ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ	40
2.1 Выбор и обоснование объектов исследования.....	40
2.1.1 Характеристика промышленного силикатного пеностекла.....	40
2.1.2 Характеристика фосфатного стекла системы $K_2O - (Mg, Ca)O - P_2O_5$...	41
2.2 Методики исследования и приборная база исследования	44
2.2.1 Термический синтез пеностеклянного материала.....	44
2.2.2 Методы определения свойств неорганических нефтесорбентов.....	45
2.2.3 Определение пористости и удельной площади поверхности пеностеклянных материалов	47
2.2.4 Оценка остаточной концентрации нефтепродукта в воде флуориметрических методом анализа.....	48
2.2.5 Рентгеноструктурный анализ	48
2.2.6 Компьютерная микротомография.....	49
2.2.7 Термические методы анализа (ДТА, ДСК).....	49
2.2.8 Качественный и полуколичественный анализ методом атомно- эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой	50
2.2.9 Элементный анализ, проведенный на СНН-анализаторе.....	51
2.3 Выводы по второй главе.....	51
ГЛАВА 3 ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА	

ФОРМИРОВАНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКОГО ПОРИСТОГО ПЕНОСТЕКЛЯННОГО МАТЕРИАЛА	52
3.1 Теоретические предпосылки для разработки технических операций получения неорганического нефтесорбента на основе фосфатного пеностекла.	54
3.2 Технические операции получения неорганического нефтесорбента на основе фосфатного пеностекла с использованием дополнительных вспенивающих добавок.....	61
3.3 Физико-химические свойства потенциального нефтесорбента	70
3.4 Регенерация и утилизация отработанного нефтесорбента.....	81
3.5 Выводы по третьей главе	85
ГЛАВА 4 КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ СОРБЦИИ НЕФТЕПРОДУКТОВ НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ПЕНОСТЕКЛЯННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ.....	86
4.1 Исследование промышленных силикатных пеностекол в качестве нефтесорбентов.....	86
4.2 Исследование сорбционной емкости синтезированных в лабораторных условиях фосфатных пеностекол.....	89
4.3 Исследование параметров влияющих на характер кинетических кривых сорбции.....	93
4.4 Выводы по четвертой главе.....	104
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	105
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	107
ПРИЛОЖЕНИЕ А Уведомление о приеме и регистрации заявки на патент.....	122
ПРИЛОЖЕНИЕ Б Акт внедрения результатов работы на производственном объекте.....	123
ПРИЛОЖЕНИЕ В Рынок нефтесорбентов.....	124
ПРИЛОЖЕНИЕ Г Характеристика нефти РЕВСО	127
ПРИЛОЖЕНИЕ Д Изотермы адсорбции/десорбции.....	128

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Одним из основных факторов глобального загрязнения окружающей среды является добыча, переработка и транспортировка нефти. С учётом темпов развития мировой экономики потребность в энергетических ресурсах будет возрастать – следовательно, будет увеличиваться уровень нагрузки техногенного характера на окружающую природную среду. Особенно это негативное влияние будет заметно на водных объектах, где загрязнение акваторий нефтью и нефтепродуктами является одним из наиболее распространенных. Попадание углеводородов в водные природные объекты наносит существенный вред экосистеме в целом.

Пути попадания нефтепродуктов в водотоки и водоемы могут быть различными: при транспортировке нефти, при проведении регламентных работ на объектах перевалки нефтепродуктов, при авариях на объектах хранения. В результате происходят не только потери транспортируемого сырья, но и потери ценнейшего ресурса – чистой природной воды. Непоправимый ущерб наносится биоресурсам водоёмов, водоплавающим птицам и морским млекопитающим. Происходит загрязнение прибрежных ландшафтов.

Существуют различные методы ликвидации нефтеразливов, одной из наиболее эффективных является группа методов основанных на сорбции нефтепродуктов с поверхности воды при помощи различных сорбентов. При всём разнообразии производимых нефтесорбентов существует ряд ограничений по их использованию, поэтому подбор конкретного сорбционного материала является сложной многофакторной задачей.

Основными критериями выбора сорбционных материалов в настоящее время являются не только нефтеемкость, но также плавучесть, в том числе при насыщении, доступность на рынке, стоимость, экологичность самого сырья, возможность регенерации отработанного материала.

Таким образом, весьма актуальным направлением является разработка составов и технических решений получения неорганических сорбционных

материалов нового поколения, позволяющие интенсифицировать сорбционные процессы и повысить их плавучесть, что позволит обеспечить конкурентоспособность продукции, как на внутреннем, так и на внешнем рынках. Данная работа направлена на получение нового нефтесорбента на основе фосфатного пеностекла, уникальный состав которого позволит повысить эффективность мероприятий, направленных на ликвидацию разливов нефти и нефтепродуктов.

Степень разработанности темы исследования

В работе «Нефтяные сорбенты» авторами (Ф.А. Каменщиковым и Е.И. Богомольным) была собрана обширная база существующих и применяемых на практике сорбционных материалов и дана оценка возможности их производства на той или иной ресурсной базе. Важно отметить, что ранее пеностекло не применялось в качестве сырья для производства сорбента, но над синтезом новых пеностеклянных материалов работают группы исследователей под руководством Е.А. Яценко, В. И. Верещагина, О.В. Казьминой, Н.И. Минько, В.С. Бессмертного, К.Г. Карапетяна. Известны работы В.А. Черняева под руководством В.Е. Когана, посвященные использованию в качестве нефтесорбентов аморфных пенополиуретанов, поверхность которых находится в стеклообразном состоянии. Использованию фосфатных пеностекол посвящены работы коллектива под руководством И.Ю. Лимбаха и Г.О. Карапетяна. В работах исследуется производство биосорбента, работающего при очистке поверхностных вод и грунтов от нефтепродуктов. Однако фосфатное пеностекло использовалось как ячеистая основа для иммобилизации микроорганизмов – деструкторов углеводов, а не как самостоятельный сорбционный материал.

Объект исследования – неорганические пеностекла и сырье для их производства.

Предмет исследования – синтез неорганического пеностекла и использование его в качестве нефтесорбента.

Цель работы – разработка научно обоснованного технологического решения, обеспечивающего получение регенерируемого и плавучего

неорганического нефтесорбента на основе фосфатного пеностекла.

Идея исследования – для получения регенерируемого и плавучего нефтесорбента в качестве сырья необходимо использовать фосфатное стекло системы $K_2O-(Mg, Ca)O-P_2O_5$.

Задачи исследования:

Установление закономерностей процесса термического синтеза и отработка условий получения неорганических нефтесорбентов в зависимости от состава шихты.

Определение физико-химических свойств нового неорганического нефтесорбента на основе фосфатного пеностекла.

Определение нефте- и водопоглощающих свойств нового неорганического нефтесорбента, оценка пригодности его использования для сорбции нефти и дизельного топлива (далее ДТ) с поверхности воды.

Определение характера кинетических кривых сорбции нефти и ДТ пеностеклянными материалами.

Разработка способа регенерации и утилизации отработанного неорганического нефтесорбента на основе фосфатного пеностекла.

Научная новизна исследования

В настоящей работе предложено расширить область применения пеностеклянных материалов, а именно использовать их в качестве неорганических нефтесорбентов.

1. Обосновано и экспериментально подтверждено технологическое решение, обеспечивающее получение при спекании и вспенивании в течение 30 мин при температуре 700°C неорганического пеностеклянного материала.

2. Подобрана рецептура для получения нового плавучего пеностеклянного материала на основе фосфатного стекла системы $K_2O-(Mg, Ca)O-P_2O_5$, при синтезе которого в качестве вспенивающих и выгорающих добавок выбраны: аммоний фосфорнокислый двузамещенный 99,9% ЧДА (далее $(NH_4)_2HPO_4$) и торф низкой степени разложения по ГОСТ 33162-2014 (далее торф).

3. Установлены закономерности формирования пористой структуры

пеностеклянного материала в зависимости от количества внесенного торфа в состав шихты, а именно 1, 2, 4 масс. % торфа обеспечивают соответственно: плотность пеностеклянного материала – 0,28, 0,80, 0,95 г/см³; удельный объем мезопор в теле пеностекла – 70,2, 65,8, 63,4 %; удельную площадь поверхности пеностекла – 8,85, 9,61, 9,85 м²/г; плавучесть более 40 дней.

4. Получены кинетические кривые сорбции нефти и ДТ неорганическими пеностеклянными материалами на основе промышленных силикатных вспененных соединений и синтезированных в лабораторных условиях фосфатных пеностекол системы $K_2O-(Mg, Ca)O-P_2O_5$.

5. Сформулировано обоснование специфического характера кинетических кривых сорбции нефти и ДТ неорганическими пеностеклянными материалами на основе промышленных силикатных вспененных соединений и синтезированных в лабораторных условиях фосфатных пеностекол системы $K_2O-(Mg, Ca)O-P_2O_5$.

Теоретическая и практическая значимость работы

Дополнены теоретические представления о процессах структурообразования при получении пеностеклянных материалов на основе фосфатного стекла системы $K_2O-(Mg, Ca)O-P_2O_5$.

На основе результатов работы по созданию нового неорганического нефтесорбента отработан термический синтез фосфатного пеностекла.

Разработан состав нового неорганического нефтесорбента (Заявка на изобретение № 2021127139 «Нефтесорбент») (приложение А).

Выбор в качестве основного компонента шихты соединения системы $K_2O-(Mg, Ca)O-P_2O_5$, используемого в качестве стеклообразного фосфатного удобрения пролонгированного действия, решает вопрос утилизации отработанного регенерируемого сорбента без нанесения вторичного вреда окружающей природной среде.

Получен акт внедрения результатов диссертационной работы на предприятии ООО «Маловишерский Стекольный Завод». Результаты исследования использованы в качестве рекомендаций по внесению изменений в

технологический процесс получения неорганических пеностеклянных материалов на основе фосфатных стекол (приложение Б).

Полученные результаты по сорбции нефти и ДТ неорганическими нефтесорбентами на основе фосфатного пеностекла могут служить базисом для дальнейшего изучения и модернизации составов с целью получения экологичных нефтесорбентов с большей емкостью по отношению к нефти и нефтепродуктам.

Также результаты исследования могут дополнять теоретический материал в ряде лекционных и практических курсов, в частности, по физической химии и теоретическим и практическим основам защиты окружающей природной среды.

Методология и методы исследования

В работе проведено исследование промышленных силикатных и фосфатных пеностекол, полученных в лабораторных условиях, путем подбора рецептурно-технологических параметров.

Изучены основные физико-химические свойства, а также сорбционные характеристики неорганических нефтесорбентов: плавучесть, кажущаяся плотность, пористость, насыпная плотность, водопоглощение, нефтепоглощение.

Исследование проводилось с помощью следующих методов: гравиметрический, термогравиметрический, микротомография, рентгеноструктурный анализ, метод БЭТ образцов, флуоресцентный анализ, атомно-эмиссионная спектроскопия индуктивно связанной плазмой.

Полученные результаты обработаны с учётом существующих научных теорий и взглядов и дополняют их применительно к выбранной тематике.

На защиту выносятся следующие положения:

1. На основании подбора рецептурно-технологических параметров разработан способ получения неорганического сорбционного пеностеклянного материала на основе фосфатного стекла системы $K_2O - (Mg, Ca)O - P_2O_5$.

2. В фосфатном пеностекле системы $K_2O - (Mg, Ca)O - P_2O_5$, полученном путем добавления к шихте 1 – 4 масс. % торфа, объемная доля мезопор достигает 70,2 %, что обеспечивает нефтеемкость в диапазоне 0,7 – 1,2 г/г и плавучесть свыше 40 дней.

3. Стеклообразное состояние поверхности неорганических нефтесорбентов на основе фосфатных пеностекол обеспечивает превалирующую роль механизма поглощения нефти и нефтепродуктов за счет капиллярных сил в пространстве порозности между образцами, которые образуют структуру типа коагуляционной.

Степень достоверности и апробация результатов

Результаты данной работы можно считать достоверными, так как подтверждена их воспроизводимость в соответствии с применяемыми современными методиками анализа. Экспериментальная часть работы проводилась на базе лабораторий НЦ «Экосистема» и Центра Коллективного Пользования Горного университета.

Результаты работы, как теоретические, так и экспериментальные, были апробированы в докладах на международных конференциях, в том числе, за последние 3 года: International Conference on Modern Trends in Manufacturing Technologies and Equipment, ICMTME 2021 (Temryuk, 2021); Online-Conference on Sustainable Utilization of Water, Air, Soil, and Farm Resources (Санкт-Петербург, 14.04.2021).

Личный вклад автора заключается в разработке рецептурно-технологических параметров получения нового неорганического нефтесорбента на основе фосфатного пеностекла. На начальном этапе работы автором был проведен анализ научной литературы по темам: методы очистки акваторий от загрязнений углеводородами; основные типы нефтесорбентов; технологии получения неорганических пеностеклянных материалов для различных направлений использования. В дальнейшем автором были проанализированы перспективы использования пеностеклянных материалов при ликвидации нефтяных загрязнений. Были проведены эксперименты, обработаны и интерпретированы экспериментальные данные. Автор подготовил публикации, отражающие основные положения и результаты диссертационного исследования.

Публикации

Результаты диссертационной работы в достаточной степени освещены в 4 печатных работах – в изданиях, входящих в международную базу данных и

систему цитирования Scopus. Подана заявка на 1 изобретение.

Структура работы

Диссертационная работа состоит из оглавления, введения, четырех глав, заключения, списка литературы, включающего 142 наименования. Диссертация изложена на 133 страницах машинописного текста, содержит 51 рисунок, 18 таблиц, 5 приложений.

ГЛАВА 1 ОБОСНОВАНИЕ ПРИНЦИПАЛЬНОЙ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПЕНОСТЕКЛОЛ В КАЧЕСТВЕ НЕФТЕСОСОРБЕНТОВ

1.1 Нефть как опасный компонент природной среды. Методы борьбы с нефтяными загрязнениями

Загрязнения окружающей природной среды волнуют человечество всё больше. По своему происхождению они могут быть физическими, химическими, информационными, биологическими; быть чужеродными для данной среды или с недопустимо большими концентрациями для данной экосистемы. Загрязнения любого характера выводят нормальную жизнедеятельность из равновесия и запускают деградирующие и угнетающие механизмы, как для человека, так и для природы в целом [1, 97].

На протяжении XX века аварии, связанные с утечкой углеводородов, были не редкостью, самые масштабные из них:

1910 – разлив 11 млн. баррелей в Калифорнии, США, следы которого до сих пор видны.

16-17.03.1978 – крупнейшая катастрофа в Европе, а именно вблизи побережья Франции, в результате которой погибло 20 тыс. птиц.

03.06.1979 – авария на скважине полупогружной платформы привела к длительному загрязнению. Окончательно прекратить утечку удалось только спустя восемь месяцев.

19.06.1979 – разлив 287 тыс. тонн нефти в Карибском море из-за столкновения судов.

10.02.-18.09.1983 – 260 тыс. тонн нефти в итоге попали в Персидский залив из-за столкновения танкера с платформой и последующих военных нападений.

06.08.1983 – благодаря течению, из-за крушения танкера в Индийском океане побережье ЮАР не пострадало, но водной акватории был нанесен серьезный ущерб.

19.01.1991 – разлив в Персидском заливе. В связи с военными действиями произошла тяжелейшая экологическая катастрофа мирового масштаба.

08.09.1994 – авария, вызвавшая утечку от 100 до 220 тыс. тонн нефти из-за

вовремя не проведенных работ по эксплуатации нефтепроводов.

Приведен перечень крупных и зарегистрированных чрезвычайных ситуаций, связанных с утечкой нефти и нефтепродуктов. Высока вероятность, что их было в разы больше, так как с учетом современного оборудования, знаний и опыта, а также распространения информации аварии и катастрофы продолжают происходить в не меньшем масштабе, например:

20.04.2010 – разлив 5 млн. баррелей в результате взрыва нефтяной платформы Deerwater Horizon в Мексиканском заливе.

06.01.2018 – столкновение танкеров в Восточно-Китайском море – крупнейшая катастрофа последнего десятилетия. Мониторинговые исследования и мероприятия, направленные на ликвидацию, столкнулись со сложностями из-за утечки помимо топлива еще и конденсата природного газа.

29.05.2020 – разгерметизация бака с дизельным топливом привела к крупнейшей катастрофе в районе Норильска, создавшей серьезную угрозу экосистеме Северного Ледовитого океана.

Из перечня, приведенного выше следует, что причиной попадания углеводородов на поверхность воды могут быть самыми различными: авария, халатность, война, погодные условия и так далее [72].

В настоящее время уровень добычи, транспортировки и переработки нефти остаётся стабильно высоким, в силу чего общая техногенная нагрузка на экосистемы не снижается. Самым стабильным источником нефтяных загрязнений принято считать сброс нефтесодержащих балластных и промывочных вод танкерами и иными судами. Перевозок нефти и нефтепродуктов морскими нефтеналивными судами не становится меньше, при этом статистика по потерям перевозимых углеводородов в морях, океанах, портах остаётся практически неизменной, эти потери составляют около 2 млн т/год. Данный вид загрязнений невозможно полностью проконтролировать и предотвратить. В указанных случаях приходится надеяться лишь на длительное разложение углеводородов под действием бактерий и их сорбцию в органических и минеральных компонентах подводного ландшафта.

При этом, как и прежде, существуют глобальные экологические риски, обусловленные возможностью возникновения чрезвычайных аварийных ситуаций. Снижение вероятности возникновения аварийных ситуаций, связанных с нефтеразливами, – одна из важнейших задач. Однако, вряд ли нынешнюю ситуацию в сфере экологически безопасного обращения с нефтепродуктами удастся в обозримом будущем изменить к лучшему в силу общего ухудшения экономической ситуации в мире. В силу сказанного, мероприятия по ликвидации последствий от аварийных разливов занимают особое место. Аварии, вызванные разливами нефти и нефтепродуктов, влекут за собой тяжёлые последствия, в частности, приводят к устойчивому загрязнению как водных объектов: поверхностных вод, водоносных горизонтов, так и грунтов и земельных угодий, а также, гибели флоры и фауны.

Даже незначительные случайные утечки нефти и нефтепродуктов наносят существенный ущерб окружающей среде в силу высокой токсичности основной части углеводородов и малой скорости их разложения в большинстве природных ландшафтов. Предельно допустимые концентрации (ПДК) для углеводородов предельно низкие, и в зависимости от их химического строения составляют 0,05-0,3 мг/дм³. Значения ПДК будут варьироваться также в зависимости от категории объекта (характера водопользования), однако, в районах, связанных хоть с одним узлом добычи, переработки и транспортировки нефти, как правило, наблюдается повсеместное превышение установленных значений ПДК. [28, 34].

Жидкие нефтепродукты представлены в первую очередь углеводородами, а именно разными фракциями, которые можно получить при ректификации, то есть при разделении при воздействии на нефть разных температур (рисунок 1.1).

Особенно токсичными компонентами нефти и нефтепродуктов являются ароматические углеводороды, арены, в составе которых имеется бензольное кольцо. Они являются канцерогенами и вызывают мутации живых организмов. Помимо углеводородов, в состав нефти входят и гетероатомные соединения, содержащие атомы *S*, *N*, *O*, в частности, карбоновые и нафтенновые кислоты, их эфиры, а также, альдегиды, и кетоны. В готовые нефтепродукты искусственно

вводятся добавки: антидетонаторы, антиокислители, ингибиторы коррозии и иные соединения [93], призванные улучшить потребительские свойства нефтепродуктов. Большинство указанных веществ также являются токсичными и представляют безусловную опасность в случае неконтролируемого попадания их в окружающую природную среду. Опасность нефтепродуктов также связана, с их низкой плотностью, что приводит к образованию плёнки на поверхности воды, препятствующей попаданию кислорода в толщу воды. Кроме того, наличие соединений с полярными группами в составе углеводородов нефти обуславливает её ограниченную растворимость в воде. Для экосистемы плохо как создание плёнки, так и растворение нефтепродуктов в толще воды. В первом случае ограничивается доступ кислорода, во втором становится невозможным очистка толщи воды от нефтяного загрязнения, в этом случае надежда только на биодеструкцию нефти природными микроорганизмами.



Рисунок 1.1 – Нефтяные фракции

Растворимость углеводородов сильно зависит от строения молекул

углеводородов [14]. Самая низкая растворимость у алканов, самая высокая у полярных гетероатомных соединений, ароматические соединения занимают в этом ряду промежуточное значение. Увеличение числа атомов углерода в цепи, как правило, (до определенного предела) коррелирует с увеличением растворимости молекул углеводорода. Молекулы веществ, входящих в состав нефтепродуктов, попадая в водные объекты, в зависимости от их размеров, могут находиться в трёх фазовых состояниях:

- молекулы от 0,1 мкм до 10 мкм растворяются;
- молекулы от 0,01 мм до 1 мм эмульгируются;
- молекулы крупностью больше 1 мм диспергируются.

Указанная классификация не учитывает особенностей химического строения молекул и является ориентировочной.

Роль нефти в современном мире огромна. Помимо топливно-энергетического сектора, нефть является сырьем для производства синтетических материалов. К сожалению, даже при самом тщательном соблюдении норм безопасности, нельзя полностью исключить постоянную экологическую нагрузку на природную среду и стопроцентно предотвратить возникновение аварийных ситуаций, связанных с разливом нефти и нефтепродуктов.

Сегодня всё чаще говорится о рациональном природопользовании. При грамотном управлении запасами углеводородных ресурсов косвенно решаются проблемы сохранения качества водных ресурсов. Один кубометр нефти в спокойной воде за 10 минут растекается пятном площадью примерно 1800 квадратных метров [15, 52]. Ежегодно, только согласно данным официальных отчетов, в Мировой океан попадает около 4,5 млн. тонн нефти. Таким образом, по приблизительным оценкам, ежегодно нефть растекается по площади, составляющей 1,7% от площади поверхности Мирового океана (при нахождении нефти на поверхности воды более 10 минут, пленка нефти и нефтепродуктов будет растекаться на всё большие расстояния). Сбор с поверхности основной части загрязнений, успешно осуществляется механически, однако, загрязнения в виде водно-нефтяной эмульсии приходится убирать, применяя физико-

химические методы очистки.

Не существует какого-то «универсального метода» ликвидации последствий разливов нефти и нефтепродуктов. Каждая ситуация рассматривается отдельно, учитываются характеристики местности и объекта гидросферы, масштабы катастрофы и свойства углеводородов. В конечном счёте, выбор метода очистки, подбор необходимых материалов и оборудования проводится на месте, исходя из реальной ситуации и наличия имеющихся средств ликвидации аварии.

1.2 Методы очистки водной поверхности от загрязнений нефтью и нефтепродуктами

Нефть и нефтепродукты в воде присутствуют в разных фазовых состояниях, в связи с этим необходимо подбирать совокупность методов очистки в каждом отдельном случае (рисунок 1.2). В целом, методы очистки стоячей воды можно разделить на следующие группы [4, 17]:

- механические, сбор нефти и нефтепродуктов осуществляется благодаря инженерным сооружениям: боны, ловушки, жесткие «клешни», насосы и т.д.
- физико-химические, за счет изменения физико-химических свойств гетерогенной системы вода-нефть;
- биологические, наблюдение за процессами самоочищения позволили реализовать контролируемую деструкцию за счет внесения микробиологических культур;
- фотохимические, за счет действия УФ-лучей, катализаторов и открытого огня.

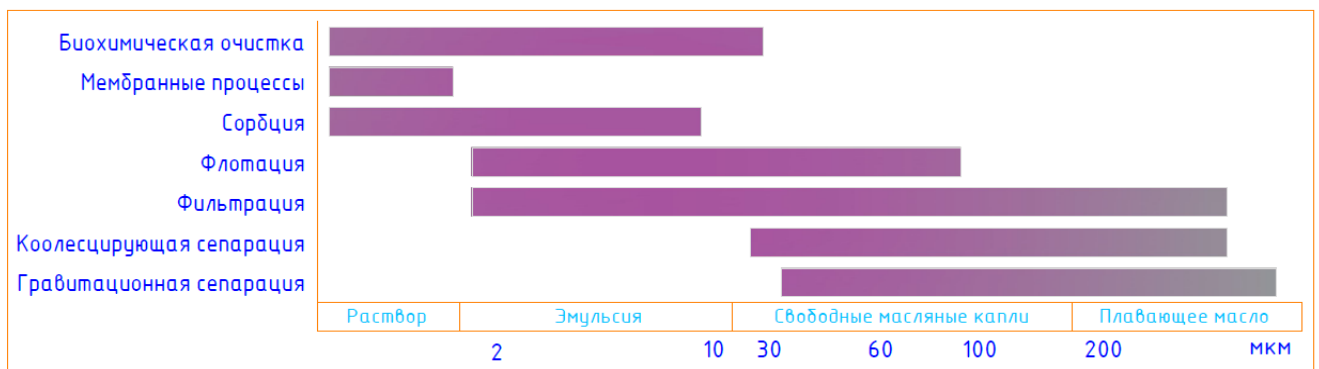


Рисунок 1.2 – Выбор метода очистки водного объекта в зависимости от фазового состояния нефтепродуктов

Для ликвидации с поверхности воды толстых пленок (больше 1 мм) на начальном этапе целесообразно использовать механические методы очистки. Они не требуют специальной подготовки, просты в применении, их эффективность очистки составляет 90-95%, что считается хорошим показателем для удаления плавающих нефтешламов [67].

На следующей ступени очистки используют более глубокие методы, которые позволяют улавливать или производить промежуточные манипуляции с тонкодисперсными пленками физико-химическими методами. Применительно к водной поверхности чаще всего используются: коагуляция, флокуляция и сорбция.

Коагуляцию и флокуляцию чаще применяют совместно. За счет химических реактивов (чаще всего гидроксидов и солей металлов) укрупняют эмульгированные молекулы углеводородов с целью более удобного дальнейшего их удаления механическими способами с поверхности воды. Коагуляционно-флокуляционные методы обеспечивают эффективность до 20 мг/дм^3 – остаточной концентрации [13]. Однако, конгломераты могут оказаться настолько тяжелыми, что начнут тонуть раньше, чем их эвакуируют с поверхности. Метод прост, но потенциально опасен, так как кроме нефти и нефтепродуктов в экосистему дополнительно вносятся и иные чужеродные вещества, также при этом велик риск вторичного загрязнения вследствие оседания продуктов флокуляции на дно водного объекта.

Также существуют методы, основанные на применении веществ, способствующих диспергированию нефтяных плёнок. При этом не происходит полноценной очистки от нефтяных загрязнений, однако, восстанавливается доступ кислорода в толщу воды. Рассмотренный метод целесообразно использовать в совокупности с последующей незамедлительной очисткой, например с помощью сорбентов.

Химические методы позволяют окислить молекулы углеводородов с образованием менее токсичных веществ, но эти методы применимы лишь на

специализированных очистных сооружениях и при ликвидации разливов в открытых водоёмах малоэффективны и небезопасны, так как внесение химических реактивов является загрязнением гидросферы.

Сорбционный метод очистки в настоящее время является наиболее распространённым и применяется для ликвидации тонких плёнок и растворенных углеводов. Преимуществами метода являются высокая эффективность при работе с тонкими плёнками, избирательность, управляемость процессом и сохранение качественных показателей собранной нефти [46, 121, 122].

Биологические методы [35] отлично себя зарекомендовали при очистке от тонких плёнок и незначительных загрязнений. Их эффективность стремится к 100%, однако, живые организмы весьма требовательные к условиям, в которых приходится проводить очистку водных объектов. В стоячей воде, в прудах и отстойниках, они незаменимы, но при неблагоприятных условиях метаболизм бактерий замедляется, в результате, в открытых акваториях при низких температурах их эффективность резко снижается. При этом отдельной проблемой является извлечение и утилизация отработанного активного ила.

Термический метод очистки является источником катастрофического вторичного загрязнения атмосферы, тем не менее, он применяется и, чаще всего, на начальном этапе, пока волнение на море не привело к образованию водно-нефтяной эмульсии с целью предотвратить распространение нефти на большие расстояния [2].

1.3 Основные типы нефтесорбентов

Сорбционный метод очистки при углеводородном загрязнении зарекомендовал себя как наиболее эффективный при работе в гетерогенных системах [19, 79], как при очистке сточных вод, так и при работе на водных природных объектах. Для сорбентов можно выделить три основных режима сорбционного процесса, они определяются стадией взаимодействия углеводорода с поверхностью твердого материала:

1. Внешняя диффузия;

2. Внутренняя диффузия;
3. Сорбция.

Ценность сорбции заключается в том, что она справляется с удалением трудноизвлекаемой нефти, так называемой тонкодисперсной эмульгированной нефти. Другим достоинством метода является его нетребовательность к погодным условиям и управляемость процессом ликвидации загрязнений. И, что самое главное, сорбционные методы отвечают основному требованию – не наносят экосистеме больший вред, чем тот, который уже нанесен при загрязнении.

В качестве сорбционного материала применяют широкий спектр как природного сырья органического и неорганического происхождения [98, 99, 124, 126, 129, 130], так и промышленные синтетические материалы [104, 112, 113, 142]. Каждый из известных сорбционных материалов имеет свои преимущества и недостатки, вопрос применения того или иного сорбента решается исходя из специфики поставленной задачи и совокупной оценки характеристик доступных сорбентов.

Качество сорбентов определяется в первую очередь их плавучестью и степенью гидрофобности, сорбционной емкостью по отношению к нефти, динамической емкостью, возможностью последующей десорбции поглощенной нефти и регенерации, а также утилизации отработанного сорбента. Следующим немаловажным критерием является экологичность сорбента: как самого сырья, так и процесса утилизации. Многие материалы непригодны для регенерации или повторного использования, и могут лишь сжигаться с выбросом большого количества вредных, в том числе канцерогенных веществ. Себестоимость сорбционного материала является одним из решающих факторов, определяющих масштабы его производства и применения.

Основными показателями при оценке эффективности работы сорбентов являются следующие [24]:

- плотность (кажущаяся);
- водопоглощение;
- сорбционная емкость (поверхностная);

– скорость сорбции (насыщения).

При выборе сорбента для сбора с водной поверхности нефти или нефтепродуктов принимают во внимание следующие параметры:

- удобство хранения и транспортировки сорбционного материала;
- номинальное время работы сорбента (до полного насыщения);
- нетоксичность сорбента и сырья, из которого он изготовлен;
- максимально широкий диапазон рабочих температур, включая минусовые;
- технологичность процесса нанесения сорбционного материала на поверхность загрязнения и сбор отработанного материала без причинения вторичного загрязнения окружающей природной среде [3, 29, 47].

В качестве основного критерия классификации нефтесорбентов выбрано их происхождение. По типу исходного сырья можно разделить на несколько категорий, представленных в таблице 1.1.

В качестве сорбентов уже пытались использовать огромное количество всевозможных материалов. Известны сотни наименований (приложение В). Чаще всего, поиск проводится методом проб и ошибок, то есть, систематического предварительного отбора материалов не проводится, а пригодность материалов устанавливают по результатам их опробования. Данный подход оставляет простор для дальнейшего поиска, особенно, если удастся найти критерии оптимизации предварительного подбора потенциально подходящих материалов.

Таблица 1.1 – Основные виды нефтесорбентов преимущества/недостатки

Сорбционный материал	Преимущества	Недостатки
Неорганические сорбенты: широкий спектр минералов (пемза, туфы, крПемнеземы, цеолиты, силикаты и др.); различные виды глин; искусственные минералы (керамзит, силикагель) [7]	- доступность сырья; - быстрая окупаемость из-за низкой стоимости; - возможность выпускать сорбент большими партиями;	- гидрофильность материала; - высокое водопоглощение; - невысокое значение нефтеемкости (70-150%); - слабое удерживание поверхность легких фракций нефти

Продолжение таблицы 1.1

<p>Органические нефтесорбенты: углеродосодержащее природное сырье (графит уголь, торф,); Натуральные продукты и продукты их переработки, например мох, кора, солома, шелуха, скорлупа, опилки и др.); Органоминеральные (сапропель) [106, 125, 128]</p>	<ul style="list-style-type: none"> - хорошо и быстро впитывают нефть и нефтепродукты; - соответствуют экологическим требованиям, а именно утилизация путем сжигания и биоразложение; - перспективные материалы, т.к. распространены повсеместно, и есть потребность в их утилизации; - чрезвычайно обширная сырьевая база; - конкурентно низкая стоимость 	<ul style="list-style-type: none"> - высокая гидрофильность; - при использовании на поверхности воды необходима предварительная гидрофобизация сорбционного материала; - недостаточная плавучесть, особенно в насыщенном виде; при утилизации разливов с поверхности есть вероятность потопления материала с поглощенной нефтью
<p>3. Синтетические чаще всего полипропилены и полиуретаны, а также нитрон, поролон, полиэфирное волокно), обработанные гидрофобными ПАВ [9, 88, 89, 96, 131]</p>	<ul style="list-style-type: none"> - максимально конкурентное значение нефтеемкости; - эффективность сорбции менее вязкой нефти не падает при пониженной температуре окружающей среды; - выдерживают до 10-15 циклов «сорбция-регенерация» без существенного изменения поглощающей способности в широком интервале температур. - гидрофобность; 	<ul style="list-style-type: none"> - высокая стоимость; - трудность утилизации; - регенерация невозможна при сорбции тяжелой нефти; - часто при регенерации нарушается поровая (капиллярная) структура сорбционного материала;

Продолжение таблицы 1.1

Биологические сорбенты (штаммы микроорганизмов) [33]	- высокая эффективность очистки при малых содержаниях нефти в воде;	- малый срок хранения (редко больше двух лет); - не может быть применен при низких температурах окружающей среды; - недопустимы при очистке высоких концентраций; - время полной ликвидации нефтепродуктов обычно превышает установленные нормативы по ликвидации разливов нефтепродуктов на поверхности воды
--	---	--

Перечень запатентованных материалов разной природы, являющихся нефтесорбентами и применяемых для ликвидации нефтяных загрязнений приведен ниже.

– Известна шихта для получения пеностекла [69], в состав которой входят компоненты в следующем соотношении: гидрат окиси натрия 6,0-8,5 масс. %; углерод 0,005-0,010 масс. %; листовое стекло и/или тарное стекло 40,0-50,0 масс. %; перлит – остальное. Недостатком является сложность утилизации материалов, синтезируемых из данного состава, в следствие чего увеличивается объем образовавшихся отходов после сорбции.

– Известен материал: «сорбент для очистки почвы от нефтепродуктов, состав которого включает: нестерильный верховный сфагновый мох или верховой слаборазложившийся сфагновый торф 85-89 масс. % и экстракт лечебной грязи 11-15 масс. %» [66]. Недостатком сорбента является высокая гидрофильность и, как следствие, низкая плавучесть и невозможность применения на водной поверхности.

– Учеными всероссийского научно-исследовательского института гидротехники и мелиорации им. А.Н. Костякова получен сорбент, содержащий в своем составе: «сапрпель и обуглероженную льняную костру при следующем соотношении компонентов, вес. %: сапрпель – 50-80, обуглероженная льняная костра – 20-50» [68]. Полученный сорбент предназначен для работы по очистке водных объектов и грунтов как от нефтепродуктов, так и от тяжелых металлов. Недостатком данного состава является вторичное загрязнение окружающей среды при использовании данного состава на поверхности воды из-за низких значений плавучести сорбента.

– Известен сорбент для сбора нефти и способ его получения [65], в состав которого входят: полиамидное волокно – 14,0-24,0 масс. %, гидрофобизатор 3-3,4 масс. %, порошкообразный углерод – 2,6-3,0 масс. %, и резиновая крошка – остальное. Недостатками данного состава являются способы регенерации и утилизации сорбционных материалов: полное или частичное сжигание без сохранения сорбционного материала с выделением при сгорании большого количества токсичных и канцерогенных продуктов, что ограничивает возможность использования вблизи населенных пунктов и промышленных объектов.

– Известны материалы, отличные не столько своим составом, сколько физическими, а именно магнитными свойствами [70]. Борьба с нефтеразливами ведется благодаря воздействию магнитного поля, но повсеместное использование такого типа материалов невозможно из-за высокой стоимости такой очистки.

Огромное количество работ, направленных на разработку нефтесорбентов, не решает вопрос ликвидации нефтяных загрязнений в должной степени. Большое внимание уделяется дешевым материалам с высокими сорбционными показателями по отношению к нефти, но необходимо учитывать как экономические аспекты выбора, так и экологичность выбранного сорбента. Хотя выбор материала при решении проблемы конкретного загрязнения и осуществляется каждый раз на месте, путем сопоставления преимуществ и недостатков, но из изложенного следует, что современный сорбент должен

обладать не только высокой нефтеемкостью, но и хорошей плавучестью, при этом минимально впитывать воду, быть безопасным для окружающей природной среды, не наносить вторичное загрязнение, быть регенерируемым и утилизируемым. Отсутствие вторичных загрязнений и удаление сколь угодно малых концентраций широкого спектра нефтепродуктов – основные преимущества использования сорбционных материалов.

В 2010 г. в Нью-Йорке агентством маркетинговых исследований был проведен анализ рынка сорбционных материалов (приложение В), особое внимание при описании сорбционных материалов уделялось вопросам экологичности производства, эффективности относительно температурных, технологических факторов, влияющих на характеристики сорбентов.

Пеностекло является уникальным материалом, состоящим на 100% из закрытых стеклянных ячеек. Этот материал был создан еще в 30-е гг. прошлого столетия в СССР (МХТИ им. Д.И. Менделеева) и в начале 40-х гг. в США (фирма Corning Glass Works). Первоначально предполагалось использовать пеностекла в качестве плавающего материала, а плавучесть как раз является одним из необходимых показателей при работе нефтесорбентов на поверхности воды [36]. Пеностеклянные материалы отвечают одному из основных показателей при выборе сорбента при ликвидации нефтеразливов – плавучесть. В свете изложенного, представляется парадоксальным, что применение пеностекол в качестве сорбентов, в частности, сорбентов нефти и нефтепродуктов, практически не изучено.

1.4 Способы регенерации и утилизации отработанных нефтесорбентов

Защита и охрана окружающей среды занимает ведущую роль в решении проблем государственного и мирового уровня. Рациональное использование ресурсов биосферы, минеральных ресурсов Земли, бережное отношение к природе – вот единственно возможный путь спасения окружающей среды и самого человечества.

Законодательство экологически развитых стран, в том числе и России,

настаивает не на простой утилизации отходов промышленной отрасли, а на их переработке, с целью снижения экологической опасности и нагрузки на природные объекты, а также получения новых товарных продуктов.

Темпы образования отходов значительно опережают процессы их переработки, утилизации и естественного обезвреживания. Нефтяные отходы относятся к 3–4 классу опасности. Если принять, что только 10% от разлитой нефти убирается с поверхности воды с помощью физико-химических методов, а сорбционная емкость материалов ориентировочно составляет 10 г/г, в соответствии с этими исходными параметрами за год образуется около 380 тыс. тонн отходов, загрязненных нефтью и нефтепродуктами. Полученное количество соразмерно с общей вместимостью многих городских полигонов. Согласно концепции «Устойчивого развития» такой параметр, как утилизация, является одним из важнейших при выборе сорбционного материала.

Расширение ассортимента сорбционных материалов требует уделять внимание вопросам утилизации и регенерации отработанных нефтесорбентов. Основными критериями по выбору сорбционного материала для очистки поверхности воды от нефтяных загрязнений является степень гидрофобности и плавучесть. Эти критерии необходимо учитывать первостепенно, так как высокие значения сорбционной емкости не будут иметь никакого значения, если материал с поглощенной нефтью или нефтепродуктом начнет погружаться на дно и приводить к вторичному загрязнению окружающей природной среды.

Немаловажным критерием является экологичность сорбента, но, к сожалению, этот показатель пока остается не на ведущей позиции. Очень важны как экологичность самого сырья, так и экологичность процесса утилизации. Методы регенерации подразделяются на физические, химические и термические.

К физическому относится отжим сорбционного материала с удалением поглощенного компонента. Такой метод может быть использован только по отношению к упругим материалам, структура которых не подвержена существенным изменениям, чаще всего такой метод используется для синтетических материалов, но он не позволяет целиком регенерировать

отработанный сорбент, поэтому после него необходим второй этап – воздействие химическими веществами.

Химическая регенерация подразумевает обработку материала с целью перевода поглощенных компонентов в безопасные соединения или наименее опасные по сравнению с сорбированными или извлечения и перевод их в другую среду. Чаще всего используют жидкую или газообразную фазы химических реагентов. Однако дополнительное использование химических веществ всегда приводит к усложнению и необходимости проведения дополнительных этапов дообработки. И важным здесь выступает правило: не нанести больший вред, чем тот, что уже имеется.

Низкотемпературная термическая регенерация сводится к обработке сорбента паром или газом при температуре 100-400°C и является одним из эффективных способов по разделению системы: сорбент-сорбат. Регенерация за счет воздействия высоких температур на объект позволяет восстановить сорбционный материал, но этот метод не допускает сохранения сорбата и дальнейшую его транспортировку. Описанный способ можно считать равным полному сжиганию или выжиганию углеводородов. Он является быстрым и дешевым, но может быть использован только при улавливании и обезвреживании продуктов сгорания. Если устанавливать в системе сжигания каталитическое дожигание, то термический метод регенерации становится наиболее привлекательным. Проблем не возникает для материалов, которые остаются стабильными при воздействии высоких температур. Для остальных материалов необходимо учитывать преимущества и недостатки каждого из методов.

1.5 Технические операции получения пеностекла для различных направлений использования

1.5.1 Силикатные и фосфатные стекла

Стекло – это материал, имеющий чрезвычайно широкую область применения [32]. Теоретические концепции о природе стеклообразного состояния стали интенсивно обсуждаться начиная с XVIII века. Авторы многих работ представляли различные теории строения стекла [5, 6, 27]. Модель

стеклообразной сетки получила превалирующее развитие в середине прошлого века [39, 49, 50, 53, 54, 120, 136].

Работы Р.Л. Мюллера занимают центральное место среди других публикаций, так как его выводы способствуют интерпретации целого ряда экспериментальных результатов, полученных в различных стеклообразных системах, включая пеноматериалы. Согласно представлениям Р.Л. Мюллера «для проблемы стеклообразного состояния... существенно знание основной структурной единицы и природы химических связей последней... Склонность определенных веществ к стеклообразованию связана... с преобладанием в них направленных связей с пониженным радиусом действия. Такими являются, в первую очередь мощные, ковалентные связи, действующие между атомами тугоплавких окислов элементов III-V групп периодической системы... Ковалентные связи в атомной сетке (например, кварца) обуславливают при не очень высоких температурах пониженные амплитуды колебаний атомов по сравнению с амплитудами колебаний ионов в ионной решетке (например, хлористого натрия). В этом различии и кроется, причина высокой вязкости и повышенной энергии активации перегруппировки атомов, наблюдаемых у веществ, склонных к стеклообразованию» [52, 120]. В своих трудах он развил концепцию о решающей роли пространственно направленных короткодействующих связей в процессе стеклообразования, большое значение приобретает и тот факт, что «силовые постоянные ковалентных связей значительно выше силовых постоянных ионных связей» [52]. В работах Р.Л. Мюллера отмечена особая роль амплитуды колебаний атомных ядер для понимания природы стеклообразного состояния [50]. Исследования Р.Л. Мюллера служили стимулом для развития теорий и дальнейшего изучения природы стеклообразного состояния [10, 11, 57, 75, 82, 84, 85, 86, 91, 92]. До сих пор не потеряло своего значения введенное им представление о мере «возможного пространственного смещения атомов или ионов без полного разрыва связей» [52]. Он связывал эту меру только с силовыми постоянными.

Выводы о химически микронеоднородном строении стекла были доказаны

для практически всех классов стекол [38, 55, 74]. Описание свойств стекол стало возможно после выявления структурных единиц, так называемых фрагментов с соответствующим структурно-химическим составом [51, 53], «атомные группировки, которые полностью включают химические связи между атомами» [48].

О структурных единицах или структурно-химических единицах (далее с.х.е) можно говорить как о экспериментальных результатах: смоделировать структуру можно, но нельзя утверждать о ее абсолютной упорядоченности.

Особое внимание уделено строению силикатных и фосфатных стекол «В структуре кварцевого стекла атом кремния соединен с четырьмя атомами кислорода, каждый из которых является мостиковым и, в свою очередь, связан с двумя атомами кремния. Таким образом, каждому атому кремния кислород принадлежит лишь наполовину. С учетом сказанного полимерную сетку кварцевого стекла целесообразнее изображать в виде $SiO_{4/2}$. Видно, что в этой записи степень окисления кремния не изменяется, и при этом подчеркивается, что этот фрагмент является элементом полимерной сетки. Введение в силикатное стекло первых порций оксида модификатора приводит к разрыву полимерной сетки стекла и образованию новых с.х.е., содержащих три мостиковых атома кислорода, которые остаются частью полимерной сетки, и один немостиковый кислород, который связан с ионом модификатора (например Na^+) преимущественно ионной связью. Сказанное отражает с.х.е. $Na^+O^-SiO_{3/2}$. Увеличение содержания оксида-модификатора (например, Na_2O) приводит к образованию фрагментов, содержащих два немостиковых атома кислорода. В этом случае с.х.е. имеет вид $(Na^+O^-)SiO_2(Na_2^+O_2^-SiO_{2/2})$. Подобные с.х.е., за счет диполь-дипольных взаимодействий, способны образовывать более сложные образования» [31] (рисунок 1.3).

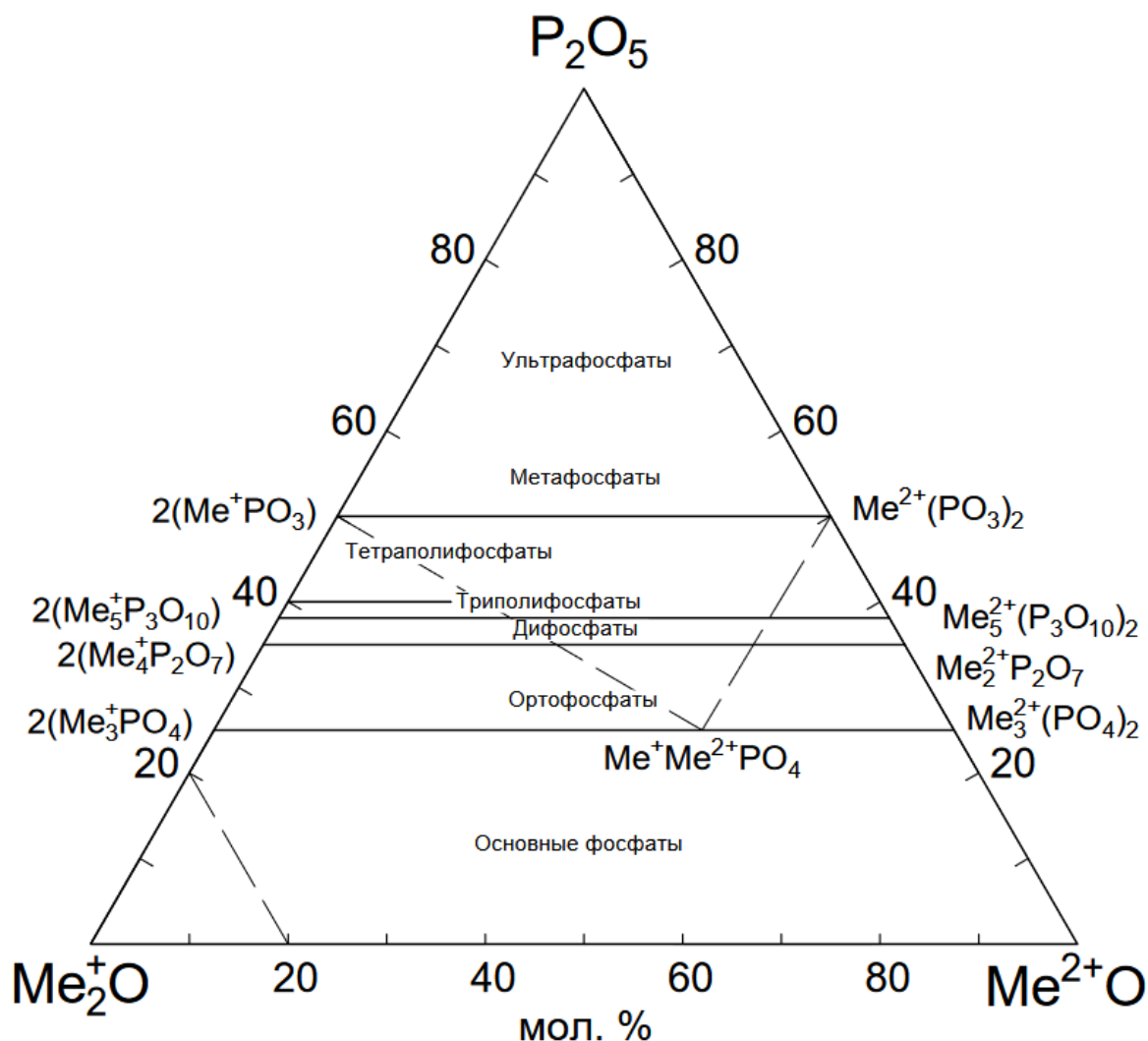


Рисунок 1.4 – Схема тройной диаграммы системы $Me_2^+O - Me^{2+}O - P_2O_5$, с указанием основных типов соединений (по данным работы [42])

«Общим для кристаллических и стеклообразных структур является наличие основных фрагментов их структуры в виде тетраэдра. Фосфорнокислородные тетраэдры взаимодействуют друг с другом через 3 мостиковых кислорода, образуя непрерывную сетку. Однако в работе [135] было показано, что говорить о «двойной связи» $P=O$ можно только условно, так как кристаллохимические данные свидетельствуют о равноценности всех связей $P-O$ в фосфорнокислородном тетраэдре: ион P^{5+} образует четыре σ -связи с кислородом, а пятая π -связь равномерно распределена по σ -связям $P-O$. В результате этого, как уже отмечалось, внутри фосфорнокислородного тетраэдра образуются связи более прочные по сравнению со связями между самими тетраэдрами. Таким

образом, в отличие от кремнийкислородного, в фосфорнокислородном тетраэдре делокализация избыточной электронной плотности по всем четырем $P-O$ связям приводит к ослаблению взаимодействия между самими тетраэдрами. Эта особенность строения P_2O_5 объясняет более низкую химическую устойчивость фосфатных стекол по отношению к воде и их легкоплавкость по сравнению с аналогичными по составу силикатными стеклами» [55].

Особое внимание привлекает кратность связи $P-O$, равную двум в точках разветвления. Ведь это ничто иное, как двойная связь $P=O$. На основании равномерного распределения кратности связей в фосфоркислородных тетраэдрах, в ортофосфатах следует ожидать равновеликих расстояний $P-O$, однако в ряде случаев имеются отклонения, вызванные влиянием катионов на длину связей фосфор – кислород. «По-видимому, недостаточно рассматривать только сумму валентных усилий, прилагаемых кислородом, следует каким-то образом учитывать и длины связей $M...O$, поскольку корреляция в расстояниях $P-O$ и $M...O$ явно существует» [59] (рисунок 1.5). Поэтому при принятии модели с четырьмя σ - и одной π -связями после каждой с.х.е. следует отмечать, что кратность $P-O$ связей больше единицы. Несмотря на наличие работ, направленных на использование фосфорсодержащих стекол в различных областях (например [41, 74, 94, 139]), основными областями использования фосфатных стекол до начала проведения настоящего исследования являлись оптические и цветные стекла (лазерные стекла) [25, 40, 56].

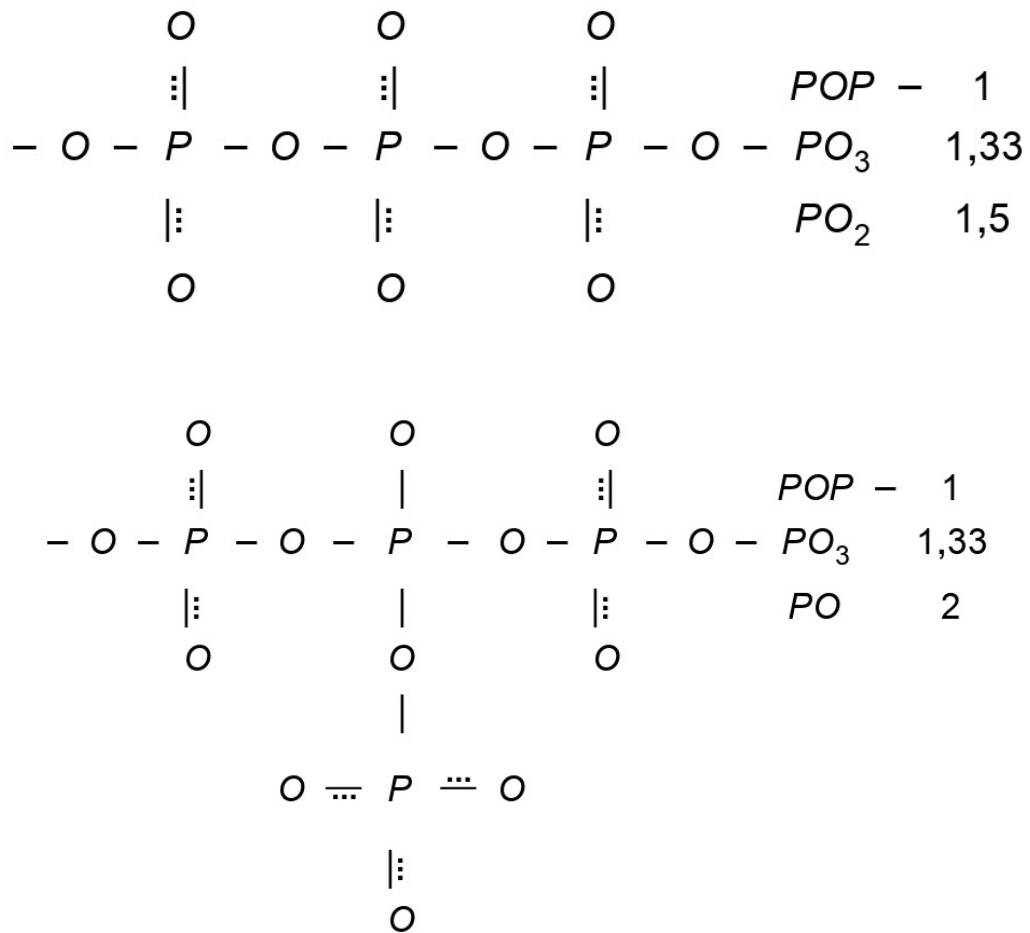


Рисунок 1.5 – Строение фосфатного каркаса в стеклообразной матрице

1.5.2 Технические операции вспенивания стеклянных материалов

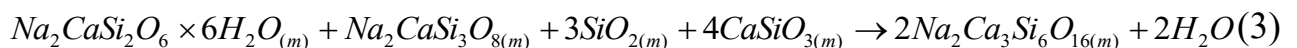
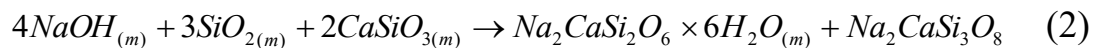
Очевидно, что физико-химические свойства любого материала в первую очередь зависят от технологических параметров его получения. Вспенивание стекла – это сложный многофакторный процесс, обусловленный разложением порообразователя и взаимодействием его со стекольной шихтой. Пеностеклянный материал представляет собой совокупность газовых пор, разделенных перегородками из стекловидного вещества. Пористые материалы можно получить двумя различными способами: путем спекания шихты тонкого помола с последующим размягчением и вспучиванием и образованием ячеистой структуры, либо в результате выщелачивания растворимых компонентов из состава стекла. При термическом синтезе высока вероятность получения крупнопористых материалов с преимущественно закрытыми порами, размер которых достигает сотен ангстрем. Второй метод позволяет получить открытопористую структуру

радиусом пор в пределах единиц – максимум – десятков ангстрем [26, 45].

Первый тип получения пеностеклянного материала можно назвать термическим синтезом: при непрерывном нагревании происходит размягчение и разложение частиц вспенивателя с выделением газообразных продуктов в массе вспученной шихты. При последующем охлаждении стекломасса затвердевает с образованием ячеистой структуры [22].

Способ получения пеностекла нагревом стеклянного порошка тонкого помола с применением вспенивающих добавок является традиционным. Однако, в настоящее время, описаны технологии [114, 132], при которых повышение температуры не обязательно, так как компоненты шихты вступают в реакцию без подвода тепла, иными словами – метод «самовспенивания».

Второй способ – выщелачивание, описан в работах [105, 115; 138]. При этом происходят процессы частичного растворения стекла в соответствии с уравнениями (1) – (3):



До сих пор актуальными в производстве пеностекла по порошковому способу являются работы Б.К. Демидовича, И.И. Китайгородского, Ф. Шилла [90]. Условно процесс получения вспененного материала можно разбить на этапы:

1. синтез (спекание мелких гомогенизированных частиц шихты при нагревании);
2. образование паров и газов с сопровождением вспучивания материала;
3. стабилизация (придание образцу новой структуры, увеличенной в объеме);
4. снятие напряжений при отжиге (специальная программа охлаждения).

В зависимости от скорости нагревания и уплотнения шихты процесс вспенивания будет идти по-разному, как следствие – структура полученного

материала будет характеризоваться таким структурообразованием, как:

– равномерное распределение мелких пор и трещин по всему объему образца;

– резкое уменьшение размеров с появлением крупных трещин;

– удаление газообразователя из объема без вспучивания шихты и т.д.

Как правило, желаемым результатом является равномерное распределение пор по всему объёму полученного вспененного материала. Этого можно достичь при минимальном градиенте температур между слоями спекаемого материала. Согласно уравнению Фурье – дифференциальному уравнению теплопроводности (4), распределение температуры внутри образца при постоянном тепловом потоке имеет обратную зависимость от коэффициента теплопроводности.

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\lambda}{c \cdot \rho} (d^2T / dx^2 + d^2T / dy^2 + d^2T / dz^2) \quad (4)$$

где T – температура,

t – время,

x, y, z – размеры,

λ – коэффициент теплопроводности материала,

c – теплоемкость,

ρ – средняя плотность

В качестве вспенивающих веществ Ф. Шилл выделял в своих работах в первую очередь карбонаты и углерод. Основной перечень используемых в настоящее время газообразующих добавок приведен в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Примеры вспенивающих добавок и их влияние на процесс газовойделения

Вспениватель	Газовыделение при термическом синтезе
Карбонаты (CaCO_3 , Na_2CO_3) [107]	$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow$ $\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{CaSiO}_3 + \text{CO}_2 \uparrow$
Сульфаты (CaSO_4)	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{C} + \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{S} \uparrow$ $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{C} \rightarrow \text{Na}_2\text{S} + 2\text{CO}_2 \uparrow$

Продолжение таблицы 1.2

<p>Углерод (сажа, графит, коксовый орешек, антрацит, активированный уголь и пр.) [109, 123, 133]</p>	<p>$стекло - SO_3^{2-} + 2C \rightarrow стекло - S^{2-} + CO + CO_2 \uparrow$</p> <p>Углерод с дополнительным введением воды: $C + H_2O \rightarrow CO \uparrow + H_2 \uparrow$ $C + 2H_2O \rightarrow CO_2 \uparrow + 2H_2 \uparrow$ $CO + H_2O \rightarrow CO_2 \uparrow + H_2 \uparrow$ $C + O_2 \rightarrow CO_2 \uparrow$</p> <p>Углерод с дополнительным введением ионов поливалентного металла $SiC + 4MnO_2 \rightarrow SiO_2 + CO_2 + 4MnO$</p>
<p>Карбид кремния [101, 103, 111]</p>	<p>Взаимодействие карбида кремния с кислородом из атмосферы или из стекла: $SiC + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow SiO_2 + CO \uparrow$ $SiC + 4O^{2-}_{(стекло)} \rightarrow SiO_2 + CO_2 \uparrow$ $SiC + 3O^{2-}_{(стекло)} \rightarrow SiO_2 + CO \uparrow$ $SiC + 2SiO_2 \rightarrow 3SiO + CO \uparrow$</p>
<p>Различные органические соединения [71, 72, 95, 127, 137, 141]</p>	<p>$C_nH_m + (n + \frac{m}{4})O_2 \rightarrow \frac{m}{2}(H_2O) \uparrow + nCO_2 \uparrow$</p> <p>Идеальная стехиометрическая реакция горения глицерина: $C_3H_5(OH)_3 + 3,5O_2 \rightarrow 3CO_2 \uparrow + 4H_2O \uparrow$</p> <p>При вспенивании вместо горения будут протекать два последовательных процесса: пиролиз и риформинг с образованием смеси газов: CO, H_2, CO_2, CH_4 и C_2H_4 [110, 134] $C_3H_5(OH)_3 + xH_2O + yO_2 \rightarrow$ $\rightarrow aCO_2 \uparrow + bCO \uparrow + cH_2O \uparrow + dH_2 \uparrow + eC + fCH_4 \uparrow \dots$ $C_3H_8O_3 + 3H_2O \rightarrow 7H_2 \uparrow + 3CO_2 \uparrow$</p>

Пеностекло, как уже говорилось ранее, используется в качестве тепло- и звукоизоляционных материалов. Одними из основных критериев выступает низкая плотность и равномерное распределение пор внутри пеностекла. Для сорбционных материалов эти параметры первостепенны, в связи с этим особое внимание в работе уделено способам получения пеностеклянных материалов путем спекания и вспенивания шихты.

В 1935 году был запатентован способ производства многоячеистого стекла

(FRFR786818A. Multicellular glass manufacturing process), в нем описывался процесс окислительно-восстановительного порообразования. Этот патент во многих последующих работах выбирался в качестве прототипа и модернизировался под конкретные задачи. Можно сказать, что в настоящее время всё пеностекло в мире так или иначе производится согласно этому способу.

Как еще отмечалось в монографии Б.К. Демидовича [23], самый популярный вспениватель – карбонат кальция образует в пеностекле крупные неоднородные поры с перфорированными стенками. В работе [62] предлагается к классическому тонкомолотому составу шихты (5000-7000 см²/г) добавлять раствор нитрата натрия и жидкое стекло. В данном исследовании замечено, что важным фактором получения равномерной пористой структуры является распределение пенообразующих агентов в массе шихты.

Работа коллектива Томского политехнического университета [63] направлена на исключение предварительной стадии варки стекла для непосредственного получения пеностекла, а также на замену основного компонента – чистого кварца при производстве силикатных стекол на шихту содержанием, масс. %: аморфный микрокремнезем 25-61,9; маршаллит 0,1-37; кальцинированная сода 20; доломит 17; газообразователь 1. Термообработку после смешения и грануляции проводят при 800-850°С с получением классического пеностекла.

В работе [64] в качестве вспенивающего компонента выбраны: глицерин, сажа или уголь. Процесс вспенивания описан стадиями и включает: спекание и размягчение частиц стекла при температуре 600-660°С; порообразование в диапазоне 660-780°С; вспенивание при 780-950°С; стабилизацию и отверждение при 950-750°С с последующим резким охлаждением до 30°С.

Классическими последовательными этапами получения пеностекла являются: диспергирование; смешивание; грануляция; засыпка и уплотнение; спекание и вспенивание; закалка; отжиг. В работе [61] предлагается значительно снизить время на этапе спекания за счет подачи гранулированной шихты в питатель плазменного реактора, там производить вспенивание гранул за

несколько секунд и уже после транспортировать плазмообразующим аргоном вспененные конгломераты в металлические формы для сплавления и получения блочного пеностекла за 9 минут.

В данной диссертационной работе приведен обзор единичных работ по производству пеностеклянных материалов. Основная их часть направлена на синтез силикатных пеностекол, пригодных для использования в промышленном и гражданском строительстве. Нарботки по изучению операций вспенивания силикатных соединений могут быть применимы при синтезе пеноматериалов на основе фосфатных стекол.

1.5.3 Перспективы использования пеностеклянных материалов в качестве нефтесорбентов

Основными направлениями использования пеностеклянных материалов являются: теплоизоляция и звукоизоляция [12, 77]. Их главным преимуществом является низкая теплопроводность. Кроме того, они характеризуются целым комплексом полезных свойств, среди которых: высокий срок службы, негорючесть, износостойкость, устойчивость к химическим и биологическим воздействиям, экологичность. Благодаря этому, область применения неорганических пористых материалов значительно расширяется, например, пеностекла активно используются в качестве декоративных покрытий [8, 76, 102, 140]. Благодаря гидрофобности и плавучести пеностеклянные материалы используются в качестве боновых заграждений [18, 81]. В связи с этим, появилась идея использования плавучих неорганических материалов в качестве сорбентов, применяемых в гетерогенных системах на границе раздела фаз.

Известен «биопрепарат «Авалон» для очистки объектов окружающей среды от нефти и нефтепродуктов, который включает в себя: пористый носитель и биодеструкторы, искусственно иммобилизованные в поры носителя и подобранные к типу загрязнений. Пористым носителем биопрепарата являются вспененные стеклообразные метафосфаты переменного состава, обеспечивающие оптимальные условия для иммобилизации и жизнедеятельности клеток

микроорганизмов на пористой структуре при следующем соотношении компонентов, масс. %: KPO_3 – 10,0-35,0%; $NaPO_3$ – 4-8%; $Mg(PO_3)_2$ – 4,0-18,0%; $Ca(PO_3)_2$ – 20,0-60,0%; $Z(PO_3)_2$ – 1-3%; X - SiO_2 – 1,0-15,0%; B_2O_3 – 1,0-5,0%; Al_2O_3 – 0,1-5,0%; V_2O_5 – 0,1-0,3%; SO_3 – 0,2-2,0%; SeO_3 – 0,1-0,3%, а в качестве биодеструкторов содержит штаммы микроорганизмов: *Serratiamarcescens* PL-1, *Pseudomonasfluorescens* biovar II 10-1, *Acidovoraxdelafieldii* 3-1» [60]. Недостатками биопрепарата «Авалон» является наличие в составе микроорганизмов, которые уменьшают срок хранения и использования; сорбционный материал со штаммами микроорганизмов ограничен в применении температурным фактором.

Пеностекла являются отличной базой для выращивания, переноса и локализации живых организмов, но при этом их высокопористая структура может служить и в качестве сорбирующей поверхности для ликвидации загрязнений в гетерогенных системах (вода-нефть-сорбент).

Реальные пористые тела имеют сложную структуру. Механизм сорбции и переноса вещества невозможно разбить на этапы, так как под сорбцией в данном случае будет подразумеваться комплекс процессов, таких как: адсорбция, абсорбция, хемосорбция, диффузия, капиллярные явления. Теоретически сложно описать полученную структуру вспененного материала, еще сложнее смоделировать физико-химические явления, которые будут протекать при переносе углеводородного вещества внутри гетерогенной системы, но весьма перспективным остается практическое изучение пеностеклянных материалов в качестве неорганических нефтесорбентов.

1.6 Выводы по первой главе

В первой главе представлен обзор научной литературы по рассматриваемой научной проблеме и обоснованы задачи исследования. Проведен анализ методов и способов утилизации нефтяных разливов, проведено изучение рынка нефтесорбентов, оценка преимуществ и недостатков каждого их типа. Приведен перечень запатентованных нефтесорбционных материалов. Изучены способы регенерации и утилизации отработанных сорбционных материалов. Рассмотрены свойства пеностекол и области их применения. Приведен перечень запатентованных составов и способов производства пеностекол. Показан потенциал и возможные перспективы использования пеностеклянных материалов в качестве нефтесорбентов.

В настоящее время на рынке представлен довольно широкий ассортимент сорбционных материалов, причём в дальнейшем будут появляться и новые сорбенты. Вместе с тем, до настоящего времени выбор исходного сырья сорбентов практически лишен систематики, и промышленные сорбенты не в полной мере обладают комплексом желаемых свойств. В силу указанных обстоятельств, проблема ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов на водной поверхности до конца не решена. Необходимы дальнейшие теоретические исследования и практические разработки с целью получения новых материалов с конкурентоспособными параметрами. Пеностёкла активно используются в промышленном и гражданском строительстве, при этом, существуют объективные предпосылки для расширения области их применения.

ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Выбор и обоснование объектов исследования

2.1.1 Характеристика промышленного силикатного пеностекла

На начальном этапе работы в качестве объекта исследования по изучению сорбционной емкости пеностеклянными материалами было выбрано промышленное силикатное пеностекло производства ООО «Гомельстекло» (рисунок 2.1). Технология получения пеностеклянного материала состоит из следующих этапов:

- размалывание на шаровых мельницах стеклянного гранулята и стеклобоя в смеси с газообразователем (каменный уголь) в тонкий порошок;
- загрузка в форму из жароупорной стали, смазанной каолиновой пастой;
- подача формы с шихтой на вагонетках в туннельную печь;
- размягчение частиц стеклянного порошка и спекание при температуре выше 1000 °С;
- газообразование и вспучивание вязкой стекломассы;
- охлаждение с образованием ячеистой стеклообразной структуры, увеличенной в объеме в 10-15 раз;
- распил и упаковка готового материала.

Химический состав готового пеностекла соответствует составу классического стекла. Пеностекло содержит оксиды кремния, кальция, натрия, магния, алюминия. Газовая фаза при вспенивании в основном состоит из оксидов и соединений углерода. При производстве в качестве газообразователя используют каменный уголь. Пеностекло, полученное без нарушения технологического режима, черного цвета, что говорит о локализации на поверхности стекла остаточного углерода, хорошие гидрофобизирующие и адсорбционные показатели которого известны.



Рисунок 2.1 – Внешний вид силикатного пеностекла производства ООО «Гомельстекло»

Некоторые свойства силикатного пеностекла по данным производителя представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Свойства силикатного пеностекла ООО «Гомельстекло»

Показатель	Значение
Плотность, кг/м ³	Не более 200
Прочность на сжатие, МПа	Не менее 0,8-3,0
Прочность на изгибе, МПа	Не менее 0,3-1,0
Водопоглощение, %	Не более 5
Диапазон рабочих температур, °С	-260-485
Горючесть	Негорючее
Водостойкость в пресной и соленой воде	Устойчиво
Экологичность	Экологически безопасно

2.1.2 Характеристика фосфатного стекла системы $K_2O - (Mg, Ca)O - P_2O_5$

Для получения фосфатного пеностекла было выбрано стеклообразное фосфатное стекло базисной системы $K_2O - (Mg, Ca)O - P_2O_5$, в пределах области стеклообразования которого получено удобрение пролонгированного действия [30]. Принципиальная схема производства стекла этого типа представлена на рисунке 2.2.

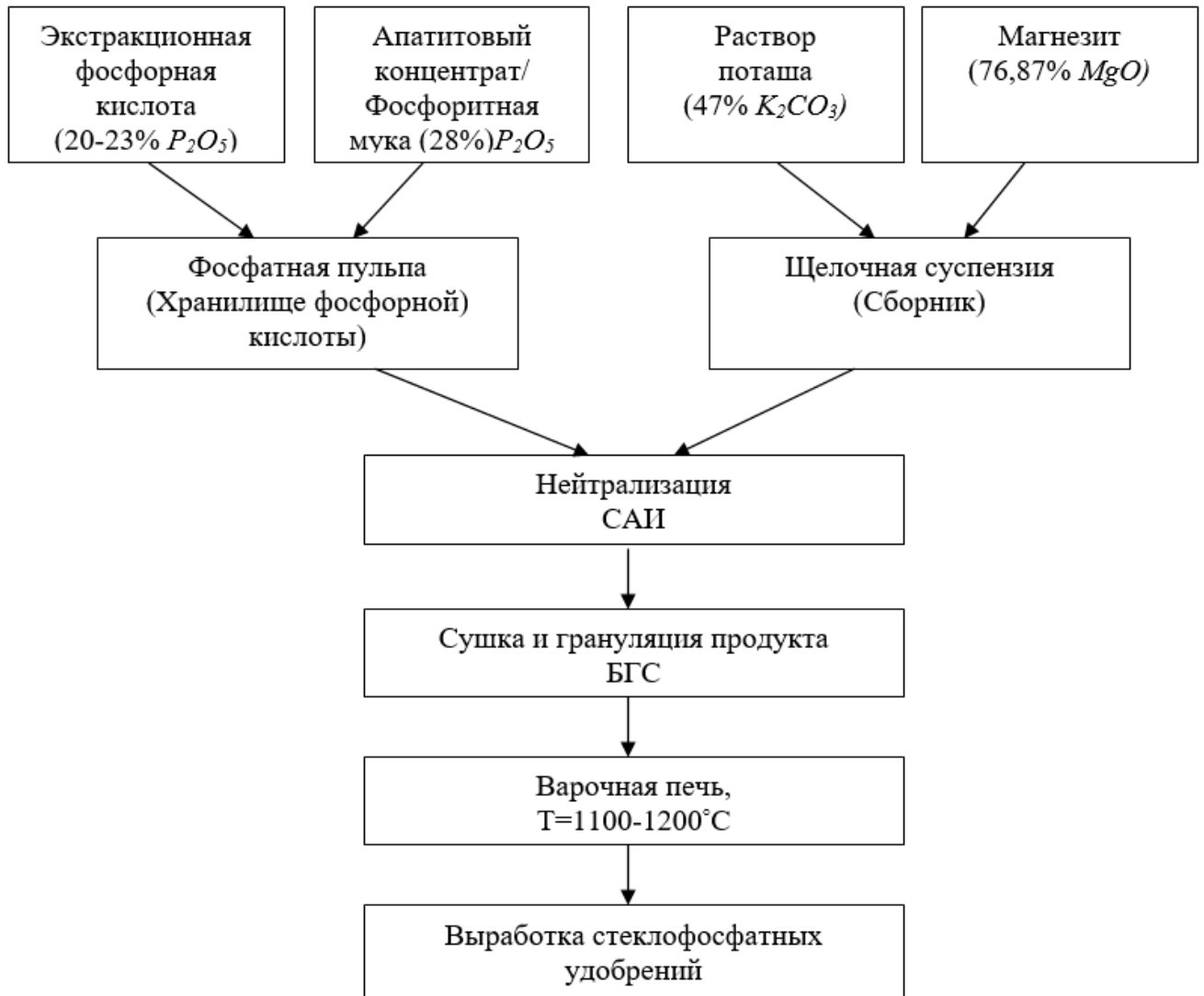


Рисунок 2.2 – Принципиальная технологическая схема производства стеклофосфатных удобрений

Фосфатное стекло базисной системы $K_2O - (Mg, Ca)O - P_2O_5$, содержащее в масс. %: $P_2O_5 - 48-55$, $K_2O - 14-25$, $CaO - 8-14$, $MgO - 4-12$, микродобавки: $Si, B, S, Fe, Co, Mo, Zn, Cu, Mn, Se$, синтезировалось как фосфатное стеклообразное удобрение пролонгированного действия и представляет собой негигроскопичный порошок с рабочей температурой растворения в почве выше $+8^\circ C$. Тройная диаграмма фосфатного стекла базисной системы $K_2O - (Mg, Ca)O - P_2O_5$, которое является основным компонентом шихты, представлена на рисунке 2.3.

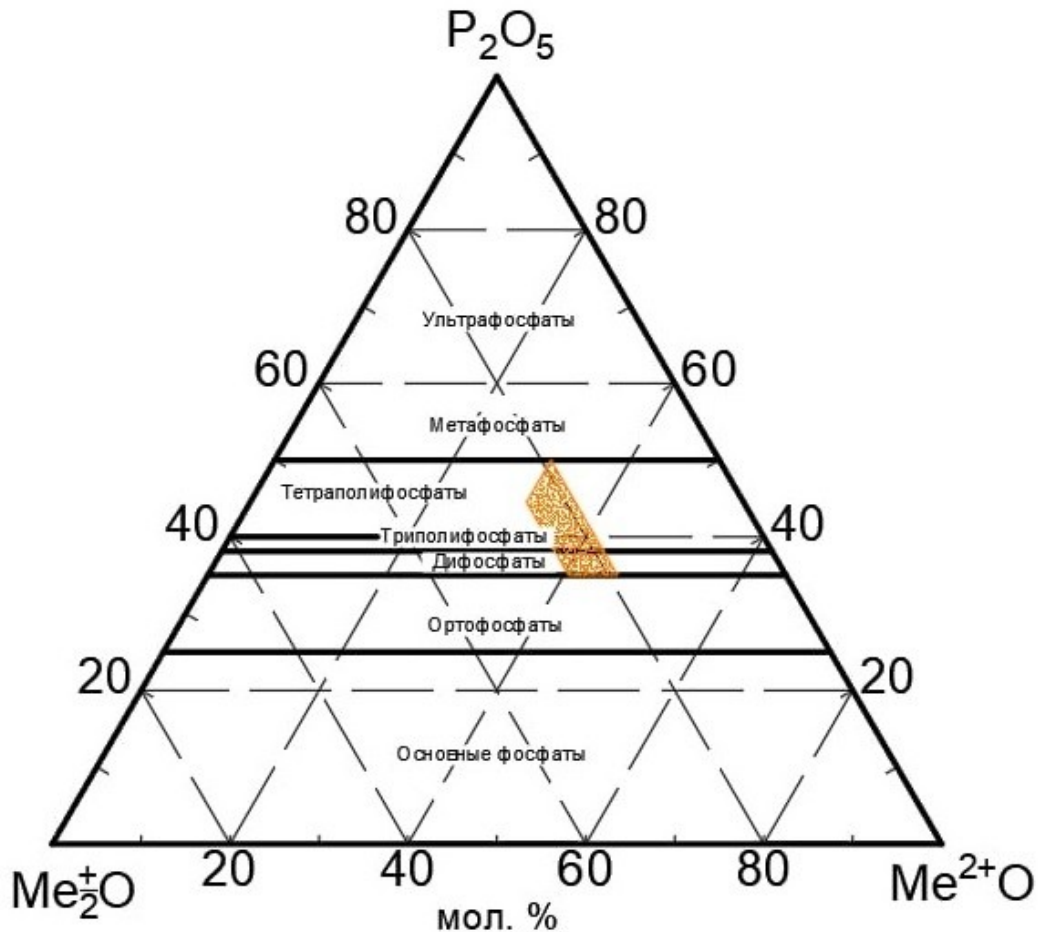


Рисунок 2.3 – Тройная диаграмма фосфатного стекла базисной системы $K_2O-(Mg, Ca)O-P_2O_5$

На основе порошковой фракции фосфатного стеклообразного удобрения был получен биологический сорбент для утилизации загрязнений водных и почвенных поверхностей нефтепродуктами [37, 60], однако, при этом пеностекло не использовалось как самостоятельный сорбент, а служило носителем биоматериала.

Основным компонентом шихты для получения пеностеклянного материала было выбрано фосфатное стеклообразное удобрение пролонгированного действия базисной системы $K_2O-(Mg, Ca)O-P_2O_5$, что связано в первую очередь с экологичностью при производстве и использовании, а также возможностью потенциально безопасной дальнейшей утилизации в качестве удобрения пролонгированного действия для деградированных земель. Удобрения пролонгированного действия привлекательны при использовании благодаря механизму растворения гранул [90, 107], представленном на рисунке 2.4.

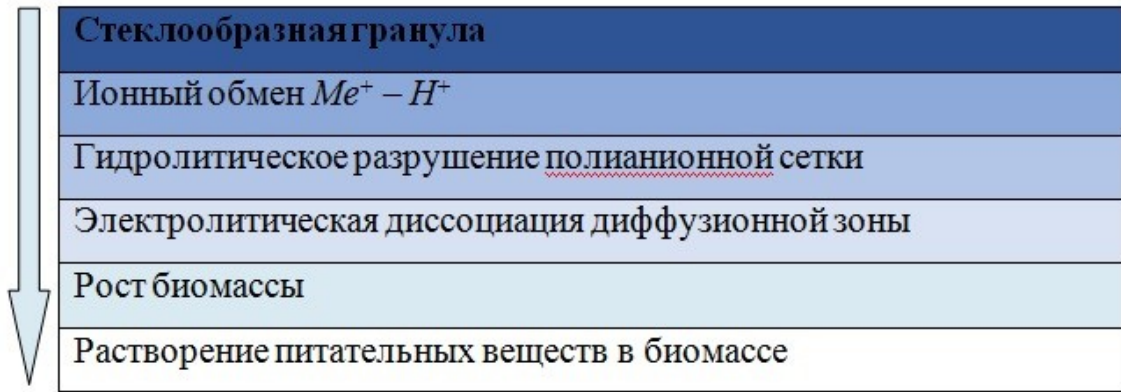


Рисунок 2.4 – Модель растворения стеклообразной гранулы стеклообразного удобрения системы $K_2O - (Mg, Ca)O - P_2O_5$

Различные слои стекловидной гранулы растворяются под влиянием химических и физико-химических процессов. Особые физико-химические свойства гранул обеспечивают их очень низкое растворение на поверхности почвы с последующим высвобождением химических веществ для питания растений. Напротив, поликристаллическая гранула, построенная из кристаллических зерен, растворяется вдоль границ зерен.

2.2 Методики исследования и приборная база исследования

2.2.1 Термический синтез пеностеклянного материала

Подготовка компонентов шихты и термический синтез пеностеклянного материала проводился с помощью приборной базы университета. Измельчение компонентов шихты проводили на шаровой мельнице (рисунок 2.5), измельчённый материал просеивали через сито с размером ячейки 100 мкм с помощью виброгрохота (рисунок 2.6). Спекание и вспенивание проводилось в муфельной печи (печи озоления LVT 15/11/B180) (рисунок 2.7),



Рисунок 2.5 – Шаровая мельница Spex Dual Mixer/Mill



Рисунок 2.6 – Грохот с ситом 100 мкм



Рисунок 2.7 – Муфельная печь Nabertherm

2.2.2 Методы определения свойств неорганических нефтесорбентов

Плотность образцов определялась согласно ГОСТ EN 1602-2011 «Метод определения кажущейся плотности», насыпная плотность ГОСТ 16190-70 «Сорбенты. Метод определения насыпной плотности», плавучесть образцов определялась по методу, описанному Каменщиковым Ф.А. в его труде [29], определение водопоглощения нефтесорбентов проводилось в соответствии с ГОСТ 33627-2015 «Уголь активированный. Стандартный метод определения сорбционных характеристик адсорбентов» [20].

Оценка нефтеемкости неорганических сорбционных пеностеклянных материалов (нефтепоглощение) была проведена согласно ТУ 214-10942388-03-95 «Оценка эффективности сорбента». Для этого из медной сетки и проволоки изготавливали корзинки равного диаметра. Затем проводили предварительное испытание – холостой опыт. Подготовленные к испытанию корзинки взвешивали (масса M_k) и выдерживали в стакане с нефтью (или ДТ) 10 минут, вынимали, излишек жидкости давали стечь и взвешивали вновь корзинку. По результатам трёх параллельных измерений вычисляли среднеарифметическое. После каждого измерения корзинку промывали керосином и высушивали до постоянной массы. После предварительных испытаний производили определение сорбционной

ёмкости исследуемых сорбционных материалов. В корзинку ровным слоем вносили 5 г сорбционного материала. Далее измерение проводили аналогично холостому опыту. После нахождения материала с сеткой в нефти (или ДТ) производили взвешивание (M_2). Массу нефти, поглощённой сорбентом (5), находили по разности, после чего определяли сорбционную емкость материала

$$M_n = M_2 - M_c - M_k \quad (5)$$

$$C = \frac{M_n}{M_c} \quad (6)$$

В связи с необходимостью определения характера изменения нефтеемкости во времени, были проведены измерения при выдержке сорбционного материала в чистой нефти (или ДТ) в течение заданных промежутков времени (как правило, 5, 10, 15, 30, 60, 120 минут, а в случае необходимости – и иных). На основании полученных результатов были построены зависимости нефтеемкости (г/г) от времени выдержки (мин), что позволило оценить характер кинетических кривых сорбции. Все гравиметрические методы в исследовании проводились на электронных весах с точностью до третьего знака, погрешность измерений 0,004 г.

Определение прочности полученных образцов проводилось согласно ГОСТ 16188-70 «Сорбенты. Метод определения прочности при истирании» с помощью механического барабана с истирающим стержнем (рисунок 2.8)



Рисунок 2.8 – Механический барабан с истирающим стержнем

2.2.3 Определение пористости и удельной площади поверхности пеностеклянных материалов

Удельная площадь поверхности оценивалась на приборе Quantachrome 1000e с использованием программного обеспечения «NOVA Win-2.1». Для описания полученных изотерм сорбции использовались классические методы, реализуемые на платформе программного обеспечения «NOVA Win-2.1».

Сущность метода заключается в сорбции газов поверхностью и объемом материала [16]. Поглощение сорбата, в данном случае N_2 , от температуры, давления и самого сорбента (7).

$$n = f(p)_{T, \text{газ}, \text{твердое тело}} \quad (7)$$

При критической температуре газа уравнение имеет вид (8):

$$n = f\left(\frac{p}{p_0}\right)_{T, \text{газ}, \text{твердое тело}} \quad (8)$$

Пробоподготовку прямоугольных образцов перед анализом проводили высушиванием до постоянной массы при 130°C. Далее образцы засыпались в предварительно взвешенные и откалиброванные ячейки, которые надежно фиксировались с целью непроникновения газа извне. Образец повторно взвешивался прибором после этапа дегазации.

По уравнениям (8) и (9) делают вывод о виде изотермы адсорбции, а уже из вида адсорбции вычисляют пористость и удельную площадь поверхности.

При изменении давления (повышения до давления насыщенного пара или понижения) анализаторы фиксируют сорбцию или десорбцию и на основе измеренных данных прибор строит по точкам изотермы. Физическую адсорбцию можно описать пятью основными изотермами, предложенными С. Брунауэром, Л. Демингом, У. Демингом и Э. Теллером. Бывает так, что по результатам эксперимента нет возможности отнести полученную изотерму к классическому типу. Для определения удельной площади поверхности и пористости чаще всего

применяется метод Брунауэра-Эммета-Теллера (метод БЭТ). По кривой БДХ, согласно методу Баррета-Джойнера-Халенды, стоитя распределение мезопор по размерам, микропоры подчиняются методу Дубинина-Радушкевича (ДР) [87].

2.2.4 Оценка остаточной концентрации нефтепродукта в воде флуориметрических методом анализа

Сорбционная емкость в реальных условиях может значительно отличаться от заявленной при испытании в чистой нефти. В связи с этим проводились испытания по оценке эффективности работы материала в гетерогенных системах, а именно при сборе нефти и ДТ с поверхности воды.

Определение содержания остаточных нефтепродуктов в пробе воды после ликвидации нефтесорбентом нефтяного разлива проводилось флуориметрическим методом анализа с использованием анализатора жидкости ФЛЮОРАТ-02-3М. Все анализы проводились согласно аттестованной методике ПНД Ф 16.1:2.21-98 «Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в пробах почв и грунтов флуориметрическим методом с использованием анализатора жидкости «ФЛЮОРАТ-02» [73] (рисунок 2.9). Измерение интенсивности флуоресценции экстракта проводилось после проведения экстракции гексаном нефти (или ДТ) из пробы.



Рисунок 2.9 - Флюорат-02 ООО «ЛЮМЭКС»

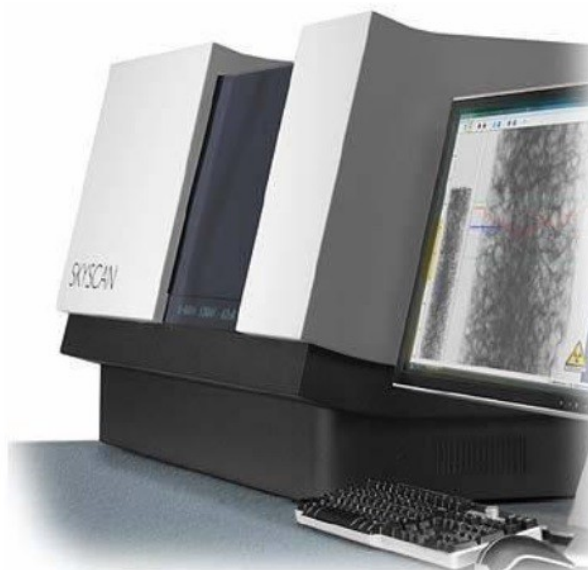
2.2.5 Рентгеноструктурный анализ

Методом рентгеноструктурного анализа исследовано исходной сырье, а также полученные пеностеклянные образцы с различным содержанием

компонентов. Рентгенограммы исследованных образцов измерены на рентгеновском дифрактометре ДРОН-7 с использованием монохроматического рентгеновского излучения $\text{CuK}_{\alpha 1}$ с длиной волны $\lambda = 1,5406\text{\AA}$. В дифрактометре перед рентгеновской трубкой встроено параболическое зеркало для монохроматизации рентгеновского излучения и формирования параллельного пучка рентгеновских лучей. Ширина дифракционных пиков характеризует только размеры кристаллитов, так как расходимость меньше $0,1'$. Все рентгенограммы обработаны с компенсацией флуктуаций счёта импульсов.

2.2.6 Компьютерная микротомография

Для получения снимков структуры пористого материала была проведена компьютерная томография образцов на микротомографе “*SkyScan-1173*” (*Bruker*, Бельгия) (рисунок 2.10)



Источник рентгеновского излучения	Плавно-настраиваемый (40-130 кВ)
Пространственное разрешение	Низкоконтрастное разрешение ($\sim 6,5$ мкм)
Различимость деталей	Диаметр сканирования 140 мм, длина до 200 мм

Рисунок 2.10 – Ключевые характеристики *SkyScan-1173*

2.2.7 Термические методы анализа (ДТА, ДСК)

Для оптимизации условий получения нового неорганического сорбционного пеностеклянного материала на термическом анализаторе SDT Q600 (рисунок 2.11) были получены кривые дифференциальной сканирующей калориметрии и

дифференциального термического анализа. Испытание проводилось в атмосфере инертного газа с целью исключения окисления образцов и на воздухе с разной скоростью нагрева.



Рисунок 2.11 – Термический анализатор SDT Q600

2.2.8 Качественный и полуколичественный анализ методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой

Пробы исходного стекла, вспененного сорбента и материала после выжигания подвергали кислотному разложению и далее анализировали компонентный и количественный состав согласно методике М-02-1109-08 на спектрометре ICPE-9000 (Shimadzu) (рисунок 2.12)



Рисунок 2.12 – Атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой ICPE-9000

2.2.9 Элементный анализ, проведенный на CHN-анализаторе

Инструментальный метод определения углерода, водорода и азота заключается в сжигании пробы в токе кислорода или в смеси кислорода с газом-носителем до тех пор, пока не образуется зола и газообразные продукты сжигания, в состав которых в основном входят: диоксид углерода, пары воды, элементарный азот и/или оксиды азота, газообразные соединения серы и галогенов. Газы отводятся на дообработку, соединения азота переводят в элементарный азот. И далее с помощью инфракрасного детектора в газовом потоке определяют CO_2 , H_2O , а N_2 при помощи детектора по теплопроводности (рисунок 2.13).



Рисунок 2.13 – Анализатор общего углерода в твердых образцах CHNS628 фирмы LECO

2.3 Выводы по второй главе

Во второй главе даны характеристики фосфатного стекла системы $K_2O - (Ca, Mg)O - P_2O_5$ как основного компонента при синтезе пеностекл; описаны свойства нефти и ДТ, которые использовались при оценке нефтеемкости полученных неорганических пеностеклянных материалов. Также дано описание приборной базы, использованных методик и методов по изучению свойств и эффективности работы полученных нефтесорбентов.

ГЛАВА 3 ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА ФОРМИРОВАНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКОГО ПОРИСТОГО ПЕНОСТЕКЛЯННОГО МАТЕРИАЛА

Пеностекла как легкие негорючие и негигроскопичные теплоизоляционные материалы активно используются в промышленном и гражданском строительстве. Физико-химические свойства пеностекла, в частности, его удельный вес и структура поверхности, позволяют предполагать возможность его применения при создании нефтесорбентов. В качестве объекта исследования было выбрано фосфатное стекло, которое было подвергнуто вспениванию.

В ходе выполнения диссертационной работы были проведены следующие исследования:

– Осуществлён термический синтез материала нового поколения – неорганического нефтесорбента на основе фосфатного пеностекла. Изучение роли рецептурно-технологических факторов в формировании неорганического нефтесорбента, где функцией отклика является плавучесть образцов. А также исследование физико-химических, механических свойств, структуры материала, пористости, сорбционной емкости полученного материала.

– Изучен характер кинетических кривых сорбции полученными неорганическими нефтесорбентами [37]. Дано обоснование роли структуры (аморфная стеклообразная), кристаллическая) материала на характер взаимодействия лиофильной поверхности с углеводородами.

Более детально этапы проведения исследования для достижения поставленных целей диссертационной работы представлена на рисунке 3.1.

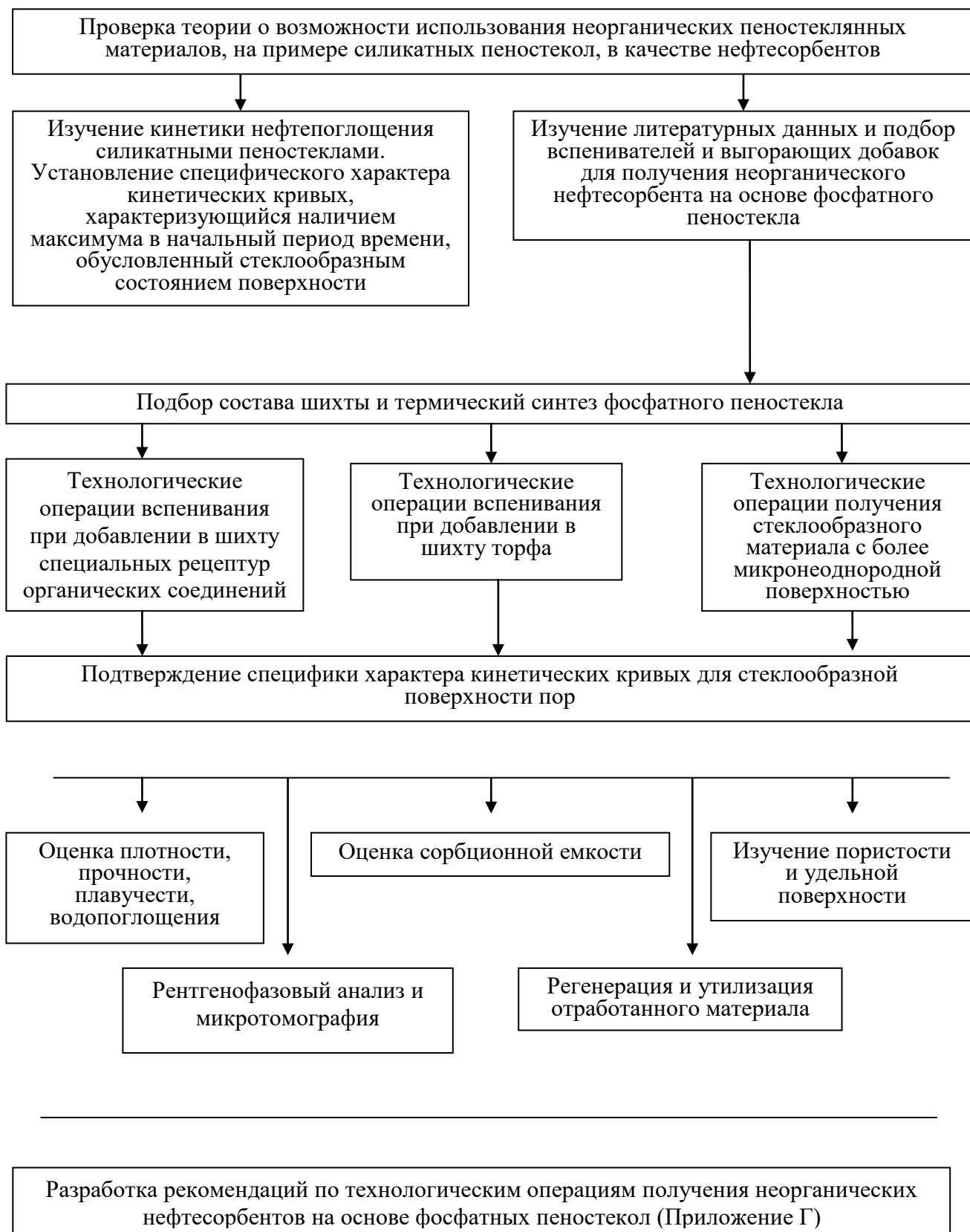


Рисунок 3.1 – Этапы проведения исследования

3.1 Теоретические предпосылки для разработки технических операций получения неорганического нефтесорбента на основе фосфатного пеностекла

Разработка технологии получения вспененных материалов с заранее заданными свойствами требует их всестороннего изучения. Несмотря на то, что подбор технологических операций по получению пеностеклянных материалов ведется на протяжении длительного времени, всё же существенная доля исследований в области оптимизации технологии вспенивания до сих пор основывается на вновь получаемом экспериментальном материале, а описание процесса вспенивания носит отчасти дискуссионный характер.

Ключевыми технологическими характеристиками нефтесорбента выступают, главным образом, их гидрофобность, плавучесть, нефтеемкость, экологичность дальнейшей десорбции, регенерации и утилизации отработанного сорбента без вреда для окружающей природной среды, а также экономическая эффективность. Пеноматериал на основе фосфатного стекла является экологически нейтральным и отвечает большинству указанных требований, предъявляемых к нефтесорбентам. Новый материал призван расширить ассортимента сорбционных материалов, а также, сформировать новую область применения пеностекол, и провести первичное изучение параметров сорбции материалами со стеклообразной поверхностью.

В исследовании использована как порошкообразная фракция фосфатного стекла с размером зерен ≤ 1 мм, продающаяся в розничной сети, так и полученный из нее порошок фракции < 100 мкм [37]. В составе фосфатного стекла соотношение между компонентами подобрано так, что в результате синтеза в стекле, они преимущественно находятся в метафосфатной форме, наиболее усвояемой растениями. Данный факт определяет нахождение состава фосфатного стеклообразного удобрения вблизи границы области стеклообразования. Поэтому, даже незначительные отклонения от технологического режима могут привести к кристаллизации стекломассы. Исходя из сказанного, до начала исследования сорбционных свойств был выполнен

рентгенофазовый анализ (рисунок 3.2) исходного материала, показавший, что он характеризуется аморфным лого, ответственным за стеклофазу [37].

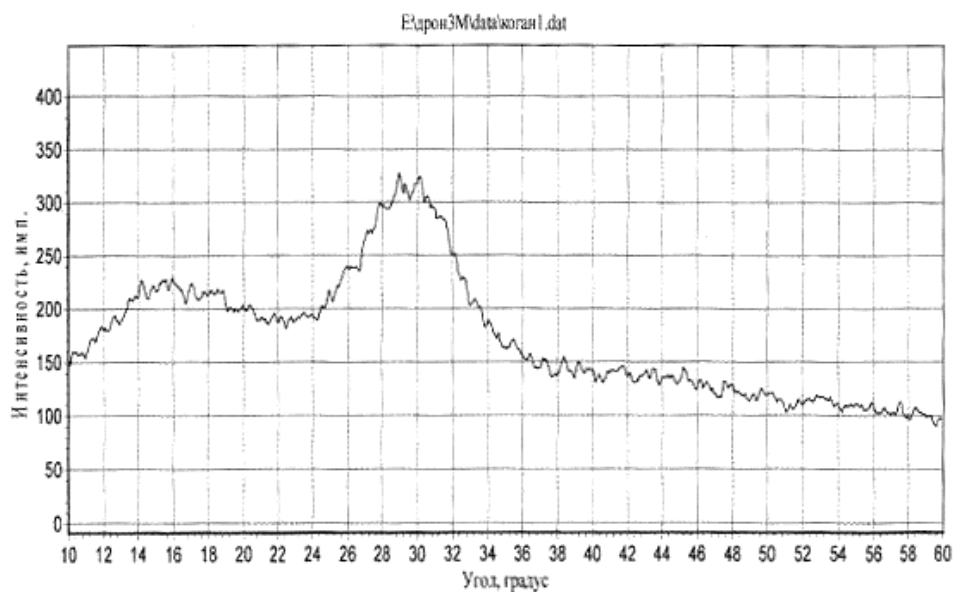


Рисунок 3.2 – Дифрактограмма порошка фосфатного стекла (фосфатное стеклообразное удобрение пролонгированного действия базисной системы $K_2O - (Mg, Ca)O - P_2O_5$)

Прежде, чем проводить синтез пеностекла, был проведён термический анализ чистого фосфатного стекла в широком температурном интервале. На основании результатов дифференциально термического анализа (ДТА) и дифференциально сканирующей калориметрии (ДСК) фосфатного стекла и вспенивающей добавки, температурный диапазон процесса вспенивания был значительно сужен. По кривой ДСК фосфатного стекла определена температура размягчения стекла, она составила $530 \pm 5^\circ\text{C}$. Кривые ДСК и ДТА для фосфатного стекла представлены на рисунках 3.3 и 3.4.

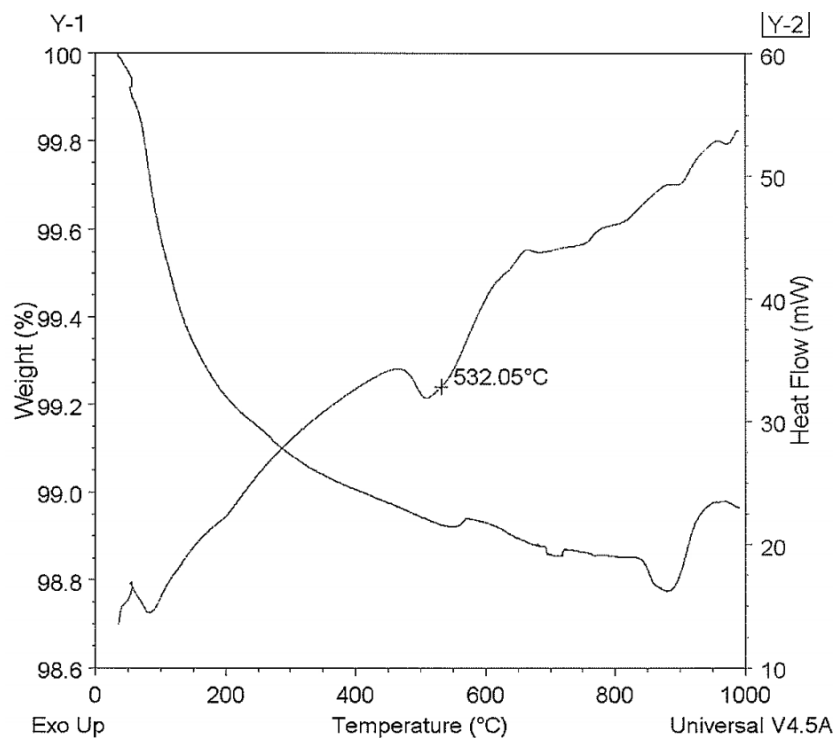


Рисунок 3.3 – Совмещенные кривые ДСК и ДТА фосфатного стекла

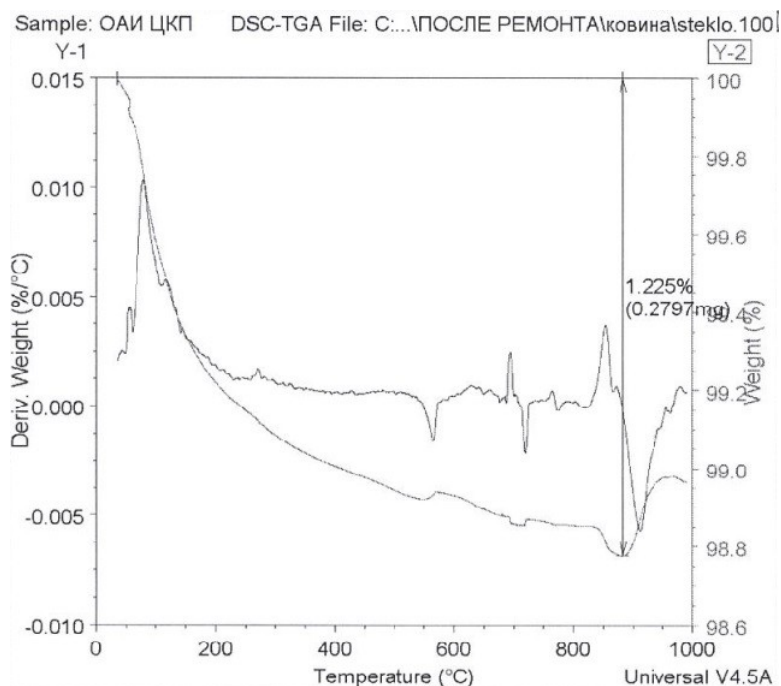
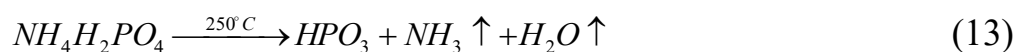
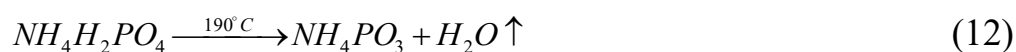
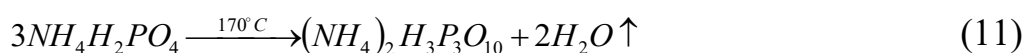
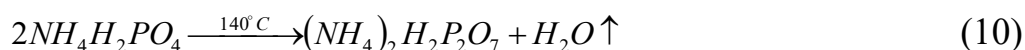
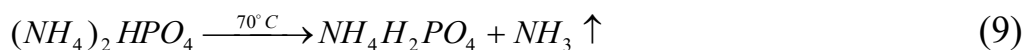


Рисунок 3.4 – Кривая ДТА фосфатного стекла

В основном, в качестве газообразующих веществ используют соединения, содержащие углерод. Известны работы [100, 109] с получением стеклянных пеноматериалов с десятикратным увеличением в объеме за счет выделения N_2 и N_2O .

В данной работе в качестве вспенивающей добавки был выбран аммоний $(NH_4)_2HPO_4$. Элементный состав соединения близок к основному компоненту. $(NH_4)_2HPO_4$ представляет собой бесцветные прозрачные мелкие кристаллы, растворимые в воде, но не растворимые в ацетоне и спирте. В массе кристаллы имеют белый цвет. На воздухе $(NH_4)_2HPO_4$ теряет аммиак. Применяется как сложное (комплексное) концентрированное фосфорно-азотное удобрение и в качестве огнезащитного средства. Добавление $(NH_4)_2HPO_4$ в состав шихты способствует образованию газа при термическом синтезе и получению пористого материала. Реакции разложения при термическом воздействии представлены уравнениями (9 - 13):



Вид кривой ДТА показывает, что общая потеря массы $(NH_4)_2HPO_4$ составляет 94%, причём, основная потеря происходит в диапазоне $600-750^\circ C$ – 47%. Данные исследования (рисунок 3.5) позволили сузить температурный режим синтеза неорганического сорбционного пеностеклянного материала до диапазона не ниже $550^\circ C$ и не выше $750^\circ C$.

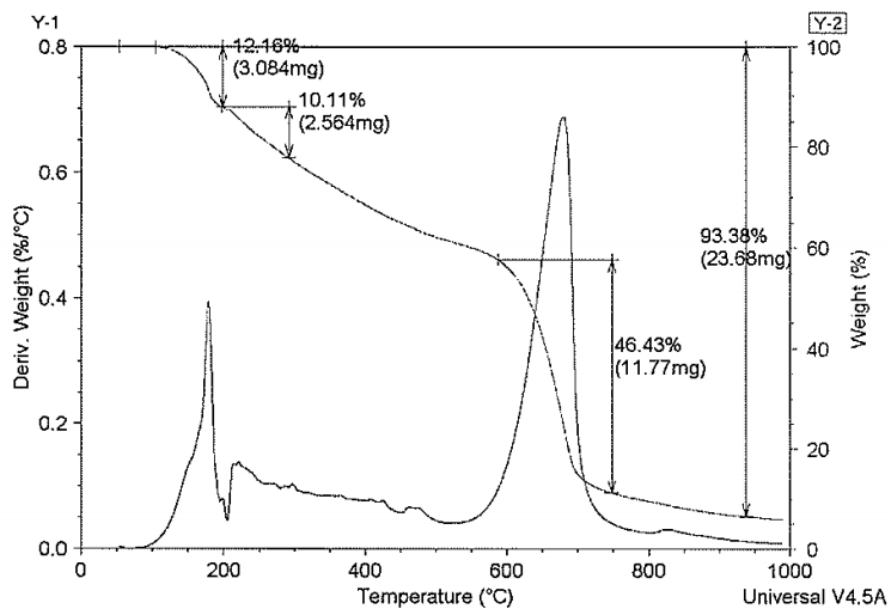





Рисунок 3.5 – Кривая ДТА аммония фосфорнокислого




Дальнейший подбор режима проводился методом проб и ошибок. Отбор проводился путём визуальной оценки по следующим критериям: кратность увеличения образца в объёме, равномерное распределение пор по всему объёму образца. Затем проводили контроль-кажущейся плотности и плавучести.

Спекание и вспенивание в лабораторных условиях проводили в формах из шамотного кирпича, смазанных каолиновой пастой, в предварительно разогретой до заданной температуры муфельной печи в течение 30 мин. С целью получения пеностеклянного материала со стеклообразным состоянием поверхности, был выбран режим с быстрым охлаждением, с целью расширить область стеклообразования благодаря увеличению скорости охлаждения полученного материала. В диапазоне температур от 550 до 750°C были приготовлены рецептуры шихты с количеством вспенивающего агента – $(NH_4)_2HPO_4$ равным 15 масс. % сверх 100 масс. % фосфатного стекла. Результаты термического синтеза представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Образцы пеностекла полученные при термическом синтезе фосфатного стекла системы $K_2O - (Mg, Ca)O - P_2O_5$ при добавлении вспенивателя – $(NH_4)_2HPO_4$

Температура при времени выдержки 30 мин, °С	Внешний вид полученных образцов	Кажущаяся плотность, г/см ³	Плавуемость
550		1,70	тонет
600		1,52	тонет
630		1,16	тонет

Продолжение таблицы 3.1

675		1,06	тонет
700		0,99	до 6 ч
750		0,95	до 6 ч

Вспенивание фосфатного стекла только за счет добавления аммония фосфорнокислого 2/зам позволило получить образец плотностью $0,99 \text{ г/см}^3$ и плавучестью, характеризующейся временем нахождения на поверхности воды до 6 ч. Исследование структуры [109] полученного материала было проведено с помощью компьютерной томографии и представлено на рисунке 3.6. Общая пористость полученного материала составила 73,42 %.

При дальнейшем синтезе был выбран температурный режим – 700°C . В процессе исследования рецептура претерпевала изменения, и в качестве дополнительных вспенивающих агентов были выбраны углеродсодержащие вещества, так как именно такие вспениватели отвечают за получение закрытых пор [101, 111, 137], гарантирующих плавучесть получаемых материалов.

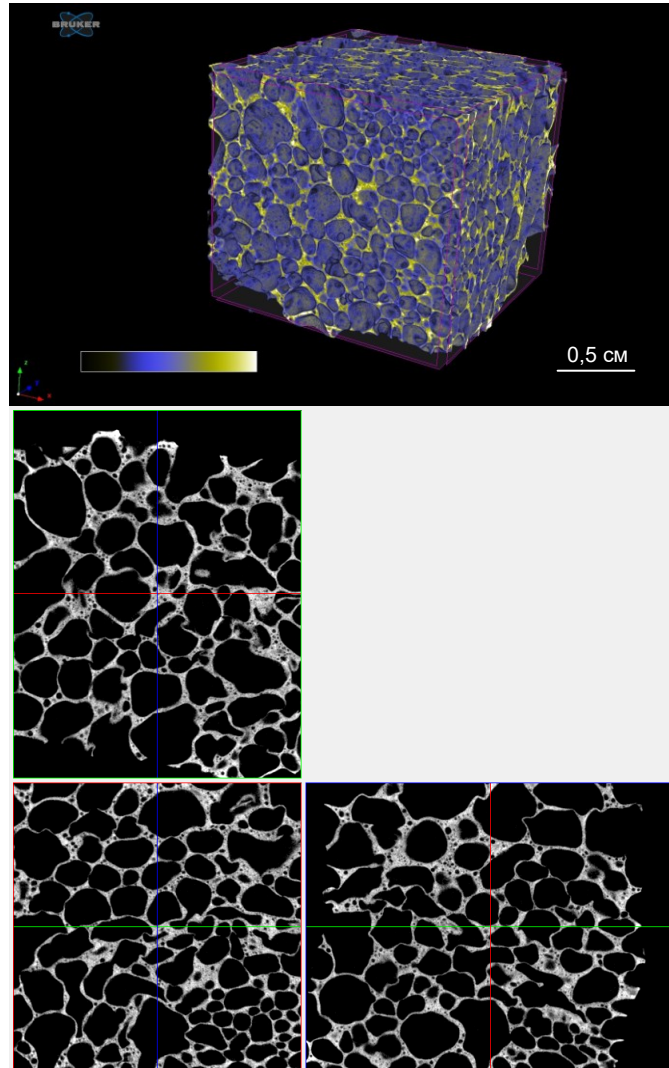


Рисунок 3.6 – Компьютерная микротомография структуры вспененного материала

3.2 Технические операции получения неорганического нефтесорбента на основе фосфатного пеностекла с использованием дополнительных вспенивающих добавок

Известно множество веществ, используемых в качестве вспенивающих агентов. Так как именно углеродсодержащие газообразователи создают в пеностекле замкнутые поры, ответственные за плавучесть образцов [101, 111, 137] в настоящем исследовании были выбраны следующие вспениватели, еще не нашедшие активного использования при производстве пеностекла:

- смесь изопропилового спирта (C_3H_7OH) и сахара ($C_{12}H_{22}O_{11}$);
- торф низкой степени разложения по ГОСТ Р 51213-98 (производство ЗАО «РОСТОРФИНВЕСТ», Псковская обл.) – (далее торф)

На первом этапе в качестве дополнительной вспенивающей добавки были использованы рецептуры органических соединений, а именно, смесь C_3H_7OH и $C_{12}H_{22}O_{11}$. При введении в шихту специальных рецептур органических соединений с суммарным содержанием углерода не менее 0,9 моль на 100 г стекла удалось получить образцы пеностекла, характеризующиеся практической непотопляемостью.

На полученном материале была проверена гипотеза о возможности использования неорганических пеностеклянных материалов в качестве нефтесорбентов. Результаты кинетических параметров сорбции представлены в Главе 4.

Однако, использование в рецептуре C_3H_7OH и $C_{12}H_{22}O_{11}$ приводит к удорожанию продукции, в связи с чем поиск оптимального состава был продолжен. На следующем этапе вышеописанные рецептуры органических соединений были заменены на вспенивающую и выгорающую добавку – торф [37]. Торф является дешевым, недефицитным и простым в использовании сырьем.

Общеизвестно использование торфа в качестве удобрения и мелиоранта для улучшения структуры почвы. Кроме того, торф и отходы торфяных брикетов используют в качестве добавки с целью получения пористого облегченного кирпича. Однако высокая влагоемкость торфа замедляет сушку. Эта информация в комплексе навела на мысль использования торфа в качестве добавки в шихту для получения вспененного плавучего материала.

Торф – это сложная многокомпонентная, полидисперсная, коллоидно-молекулярная система, которая включает минеральную, органическую и водную части. Торф низкой степени разложения представляет собой растительную массу, разложившуюся в условиях избыточного увлажнения и недостатка воздуха. Химические соединения, входящие в состав торфа образуют агрегаты различной степени устойчивости [43]. Вещества, входящие в торф, по их отношению к воде принято классифицировать следующим образом. К гидрофильным относятся: целлюлоза, гелиоцеллюлоза, лигнин, гуминовое вещество и некоторые другие; к гидрофобным относятся: битум, воск, а также минеральные соединения

различной степени дискретности [58]. Фазовый состав торфа представлен на рисунке 3.7.

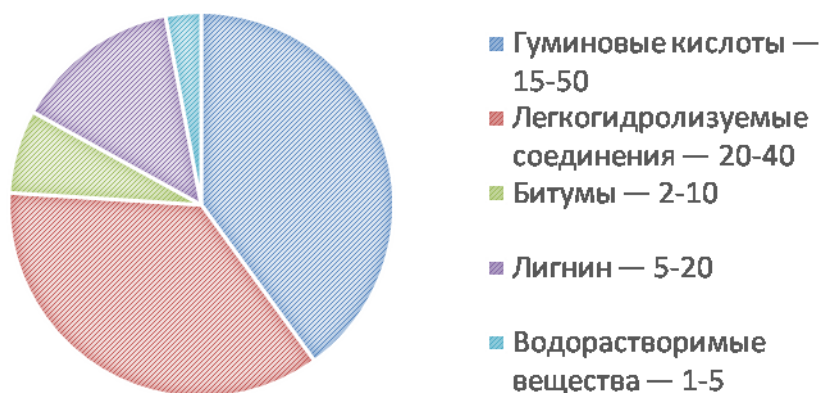


Рисунок 3.7 – Фазовый состав торфа, масс. %

Основными горючими материалами у торфов являются углерод (52–56 % от общей массы) и водород (5–6 % от общей массы), кроме того, в составе торфа имеется от 30 до 40 % кислорода, связанного в молекулах химических веществ, из которых состоит торф. Элементный состав торфа представлен на рисунке 3.8.

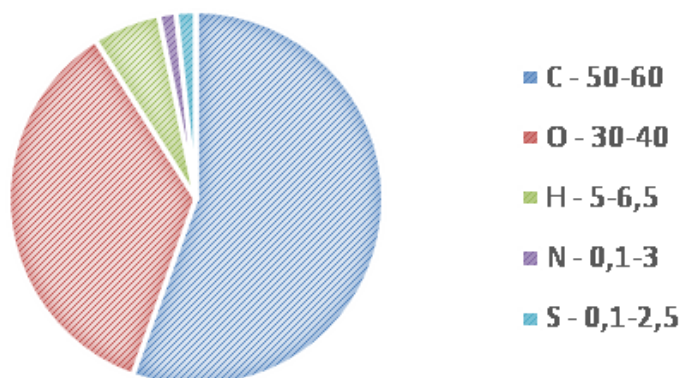


Рисунок 3.8 – Элементный состав торфа, масс. %

Торф воспламеняется в диапазоне температур 218-273°C. На снижение температуры воспламенения оказывает влияние присутствие CaO . При температурном воздействии в торфе происходят различные экзо- и эндотермические процессы, связанные со сложным, многокомпонентным его составом [43]. Уже при температуре в несколько сотен градусов интенсивно

распадается с выделением большого количества паров воды, газа и летучих соединений. При дальнейшем повышении температуры происходит выделение смолы (дегтя). И заканчивается экзоэффект около 550°C. Процессы, протекающие при горении торфа представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Процессы, протекающие при термической обработке торфа

Этап	Термический эффект	Диапазон температур, °С	Протекающие процессы
1.	Эндоэффект	25-180	Реакции дегидратации
2.	Экзоэффект	180-380	Деструкция торфа, выделение летучих соединений
3.		380-550	Деструкция торфа, реакции декарбонирования, окисления и разрушения углерод-углеродных и других связей; образование новых соединений, в том числе дегтя

В составе торфа присутствуют соединения различного строения и состава, вследствие чего, торф обладает более продолжительным газовыделением. Максимальный объём газовой выделению (оксидов углерода и воды) достигается при температуре 650°C. При повышении температуры количество CO_2 уменьшается, увеличивается количество CO по реакции $CO_2 + C = 2CO$.

Неприятным в работе с торфом является то, что при горении происходит двухэтапное выделение бензапирена: при 300-350 °С низкотемпературный, при 500-800 °С — высокотемпературный. Однако одним из способов нейтрализации бензапирена является повышение $pH > 7$ и добавление азот- и фосфоросодержащих соединений. Состав шихты отвечает необходимым требованиям основным компонентом является оксид фосфора.

Торф является дополнительным источником энергии внутри образца. Введение торфа в качестве выгорающей добавки позволяет получить легкий и плавучий сорбционный материал с более равномерным распределением пор. Результаты исследования торфа методами дифференциального термического анализа (ДТА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК)

представлены на рисунке 3.9 и рисунке 3.10. Потеря массы при 550°C составляет 97%, общее количество выделившегося тепла 12,7 МДж/кг.

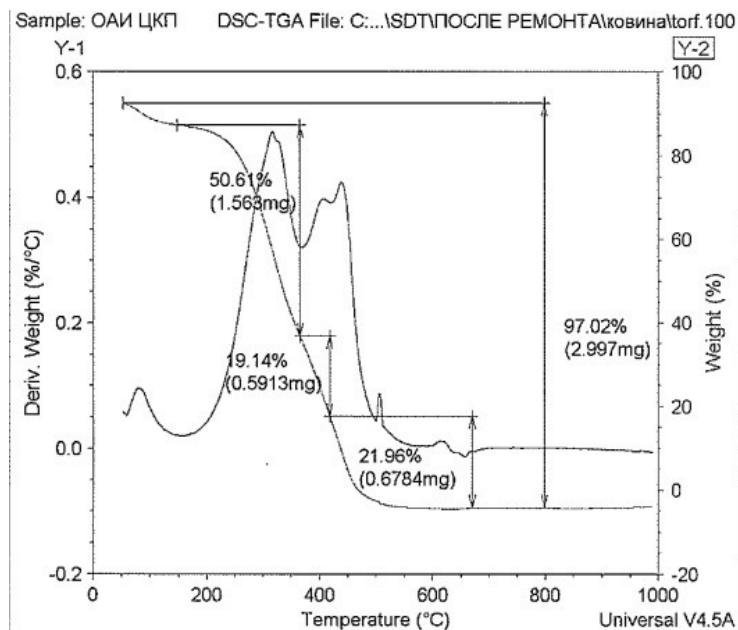


Рисунок 3.9 – Кривая ДТА для торфа

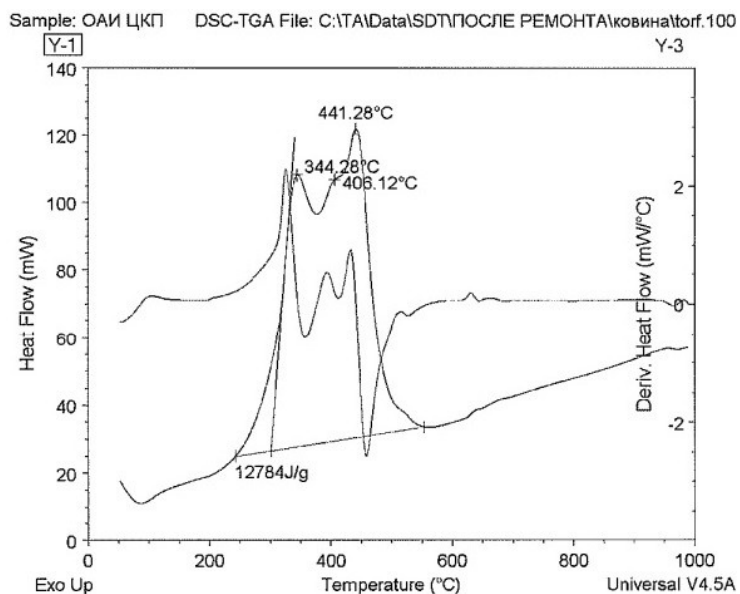
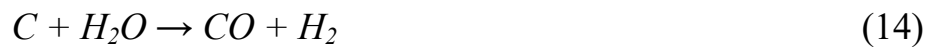


Рисунок 3.10 – Кривая ДСК для торфа

После введение в шихту в качестве вспенивателя торфа позволило подобрать более экологически приемлемый состав для получения нового неорганического сорбционного пеностеклянного материала. Торф является источником углерода,

протекание окислительно-восстановительных реакций, газообразования в частности будет за счет реакции углерода с водой (14 – 17).



Торф привлекателен еще и тем, что его применение в качестве вспенивателя никак не влияет на элементный состав стекла, подвергаемого вспениванию, а зольная часть (а также, пироуглерод) повышает лиофильные свойства поверхности. Все дальнейшие исследования проводились с использованием нефтесорбента, полученного термическим синтезом фосфатного стекла с применением выгорающей добавки – торфа. На данный состав нефтесорбента подана заявка на изобретение.

Технологические операции получения неорганического сорбционного пеностеклянного материала состоят из следующих этапов:

1. естественная сушка торфа;
2. измельчение компонентов шихты на шаровой мельнице Spex Dual Mixer/Mill до фракции не более 100 мкм (материал стаканов и шаров из диоксида циркония);
3. просеивание через сито размером < 100 мкм на виброгрохоте;
4. дозирование компонентов шихты;
5. смешивание измельченных компонентов до однородного распределения;
6. гомогенизация, формовка и уплотнение при добавлении воды;
7. придание формы параллелепипеда и помещение в шамотный каркас, предварительно смазанный каолиновой пастой;
8. помещение формы с шихтой в разогретую муфельную печь (печь озоления LVT 15/11/B180 для сжигания твердых и жидких материалов фирмы Nabertherm);

9. спекание и вспенивание в течение 30 минут в муфельной печи при температуре 700°C;

10. стабилизация и охлаждение при комнатной температуре;

11. измельчение полученного пеностеклянного материала до фракции 3-6 мм.

Гранулометрический состав компонентов шихты оказывает огромное влияние на структуру вспененного стекла. Чем мельче размер фракции измельчённого стекла, вспенивающих и выгорающих добавок, тем качественнее происходит перемешивание. В результате, при последующей термообработке зарождается больше газовых пор, равномерно распределённых по объёму вспениваемого образца, и, тем самым, образец приобретает равномерно-пористую структуру.

Необходимо особо подчеркнуть, что гранулометрический состав компонентов шихты оказывает существенное влияние на структуру получаемого пеностекла. Чем мельче размер фракции измельчённого стекла, вспенивающих и выгорающих добавок, тем качественнее происходит перемешивание. В результате, при последующей термообработке зарождается больше газовых пор, более равномерно распределённых по объёму вспениваемого образца, и, тем самым, образец приобретает равномерно-пористую структуру.

Принципиальная схема технологических процессов получения нефтесорбента на основе фосфатного пеностекла представлена на рисунке 3.11.

Оптимальное соотношение компонентов определили методом перебора вариантов. Загрузка формы с шихтой проводилась в печь, разогретую до 700°C.

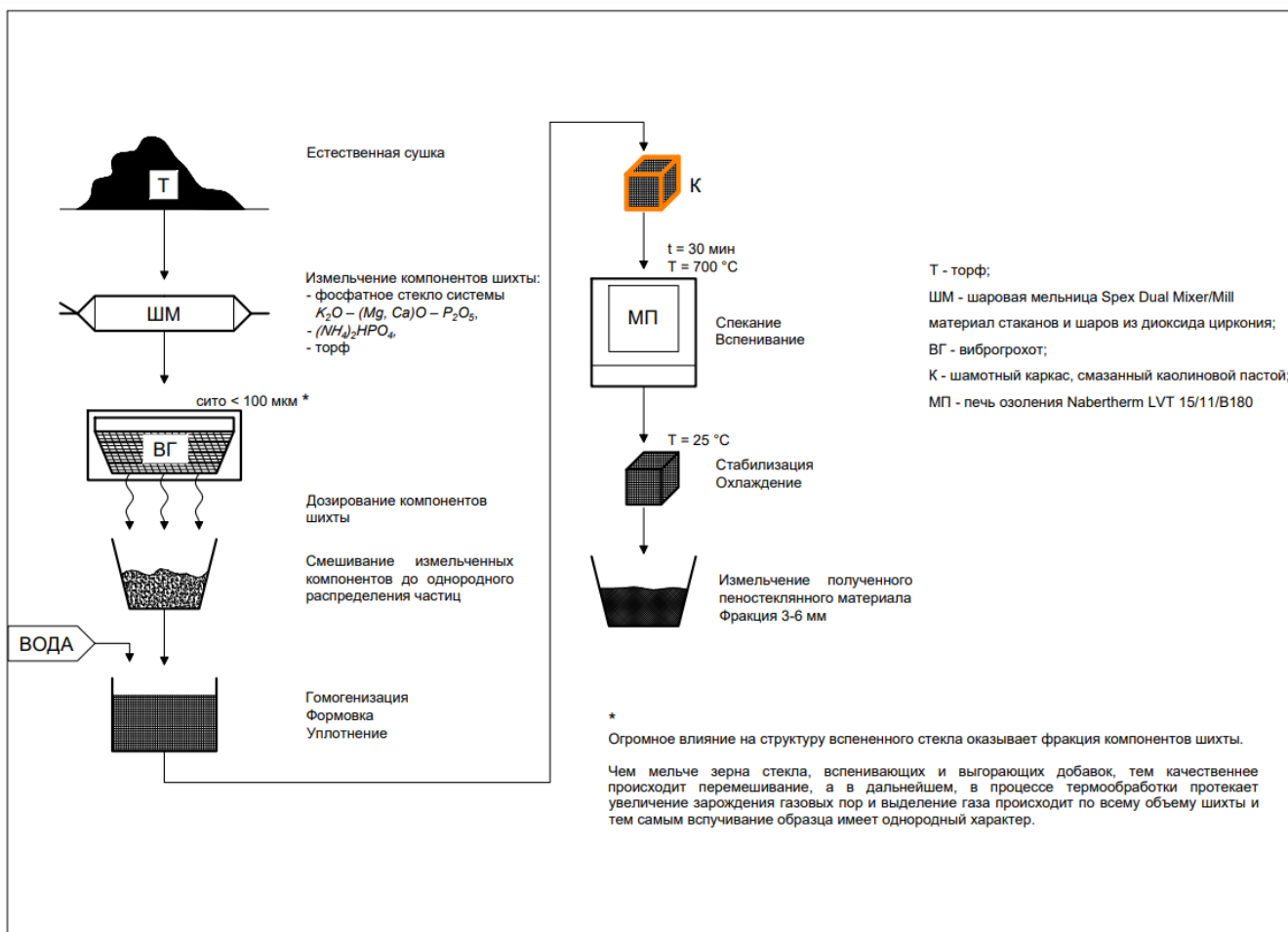


Рисунок 3.11 – Схема технологических операций, направленных на создание неорганического нефтесорбента на основе фосфатного пеностекла

В связи с тем, что вначале ДТА и ДСК проводились при медленном нагреве (скорость $5^\circ\text{C}/\text{мин}$) отдельных компонентов (рисунки: 3.3; 3.4; 3.5; 3.9; 3.10), с целью получения объективных и достоверных данных по термическому поведению образца в процессе вспенивания, было выполнено исследование совместного взаимодействия компонентов (фосфатное стекло, $(NH_4)_2HPO_4$, торф) при быстром нагреве образца в приборе (скорость $45^\circ\text{C}/\text{мин}$) и выдержке его в течение 30 минут. Общая потеря массы за счет образования паров и летучих соединений за время спекания и вспенивания составила почти 20% (рисунок 3.12).

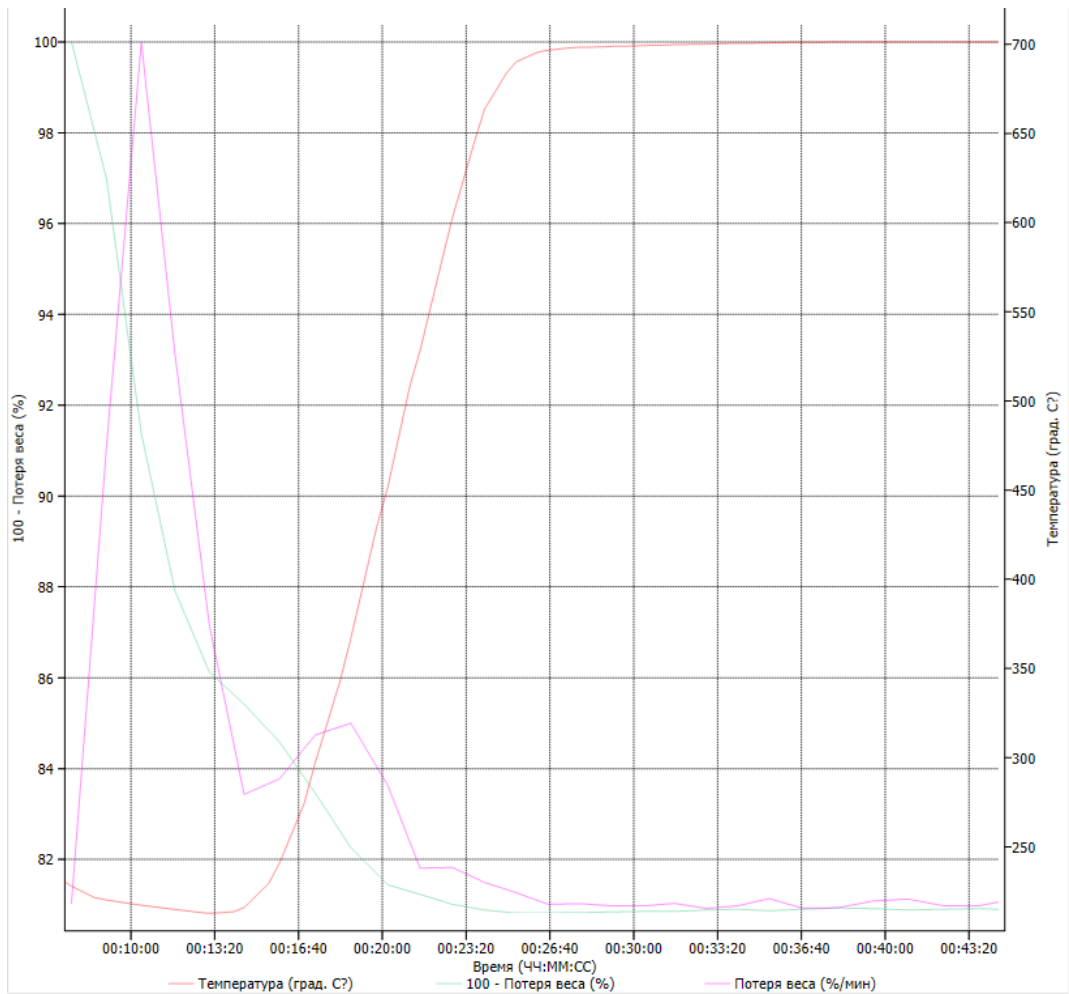


Рисунок 3.12 – Термогравиметрический анализ гомогенизированной шихты при спекании и выдержке в течение 30 мин при температуре 700°C

Образцы, полученные при термическом синтезе с помощью дополнительного введения в шихту торфа представляют более мелкопористую структуры, как в массе пеностекла, так и самого скелета стеклообразного материала [108]. Компьютерная томографии полученного материала представлена на рисунке 3.13.

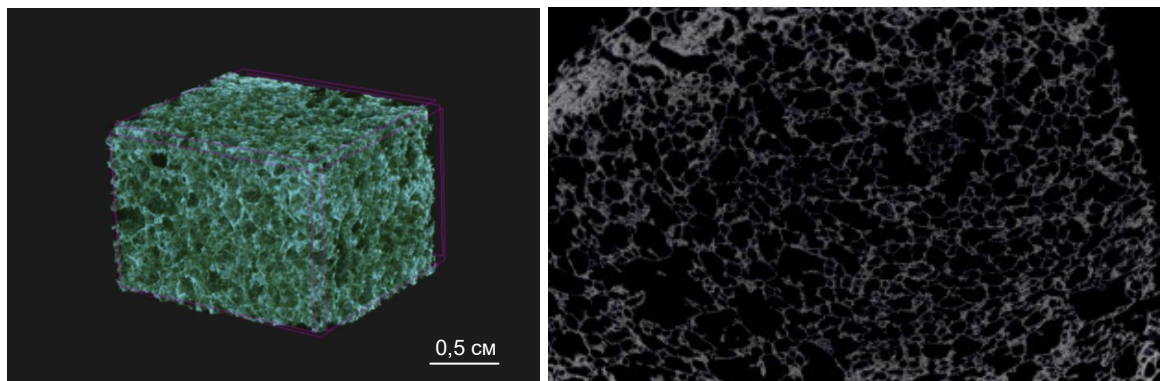


Рисунок 3.13 – Компьютерная микротомография структуры вспененного материала, полученного при добавлении в шихту торфа

Нанодисперсная зола (включающая в себя в ряде случаев, и пироуглерод), образующаяся при окислении и пиролизе торфа, меняет окраску полученного пеностекла, а также, вероятно, стабилизирует ячеистую структуру, за счёт изменения химического состава поверхности.

Было выполнено 10 экспериментов с разным соотношением количества вспенивающих и выгорающих добавок, описание полученных материалов представлено в таблице 3.3. Все приведенные в дальнейшем составы подразумевают масс. % сверх 100 масс. % фосфатного стекла.

3.3 Физико-химические свойства потенциального нефтесорбента

Так как плавучесть является важнейшим свойством, определяющим диапазон применимости сорбента, то при получении нового сорбционного материала её определение проводили сразу же после визуального отбора полученных материалов. Каменщиков Ф.А. [29], описывает гравиметрическую методику оценки плавучести на основании динамики изменения массы сорбционного материала, остающегося на поверхности воды спустя ряд определённых промежутков времени: 12; 24; 36; 48; 96 часов, после чего, извлечённый незатонувший сорбент подвергают сушке при температуре $103\pm 1^\circ\text{C}$ до постоянной массы в течение 2 часов. Полученные нами неорганические пеностеклянные материалы были испытаны по указанной методике, однако, всё время нахождения на поверхности воды изменение их начальной массы не превышало 1%, в связи с чем в качестве критерия плавучести было выбрано полное время, которое сорбционный материал может оставаться на поверхности воды. Наблюдаемое нами в рассматриваемом случае постоянство массы указывает на то, что уменьшение плавучести не связано с гидрофильностью поверхности или набуханием материала сорбента, а обусловлено лишь характером пористости. Подбор технологически-предпочтительного состава шихты для получения нефтесорбента (приложение А) и описание свойств полученных пеностеклянных материалов представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Подбор технологически-предпочтительного состава шихты для получения нефтесорбента

Состав нефтесорбента, г сверх 100 г фосфатного стекла	Внешний контроль и описание	Кажущаяся плотность, г/см ³	Плавуемость в чистой воде
$(NH_4)_2HPO_4$ – 15; торф – 0;	Слабое и неравномерное распределение карстообразных пор по объему образца; увеличение объема материала в 2,0-2,5	0,990	До 6 ч
$(NH_4)_2HPO_4$ – 15; торф – 1	Равномерное распределение пор по всему объему образца; увеличение объема материала в 3,0-4,0 раза	0,279	40 и более дней
$(NH_4)_2HPO_4$ – 15; торф – 2	Равномерное распределение пор по всему объему образца; увеличение объема материала в 3,0-4,0 раза	0,806	40 и более дней
$(NH_4)_2HPO_4$ – 15; торф – 4	Равномерное распределение пор по всему объему образца; увеличение объема материала в 3,0-4,0 раза	0,947	40 и более дней
$(NH_4)_2HPO_4$ – 15; торф – 6	Неравномерное и слабое вспенивание; недогоревший торф в теле пеностекла; увеличение объема материала в 1,5-2,0	1,204	Тонет
$(NH_4)_2HPO_4$ – 13; торф – 1	Неравномерное распределение пор по объему образца, внешне поры сильно отличаются в размере; увеличение объема материала в 2,0-2,5	0,750	40 и более дней
$(NH_4)_2HPO_4$ – 13; торф – 4	Увеличение объема материала в 1,5-2,0, более плотный образец	1,052	Тонет
$(NH_4)_2HPO_4$ – 16; торф – 0	Крупные карстообразные поры, хаотично распределенные по образцу, в теле материала кристаллики неразложившегося $(NH_4)_2HPO_4$; увеличение объема материала в 1,5-2,0	0,970	До 6 ч
$(NH_4)_2HPO_4$ – 6; торф – 1	Равномерное распределение пор по всему объему образца, но в теле материала кристаллики неразложившегося $(NH_4)_2HPO_4$; увеличение объема материала в 2,5-3,0 раза	0,812	40 и более дней
$(NH_4)_2HPO_4$ – 0; торф – 1	Несколько крупных пор внутри объема, нет равномерного распределения	1,232	Тонет

Сравнительный анализ приведенных в таблице 3.3 данных показал, что дальнейшее исследование целесообразно проводить на образцах, которые оставались непотопляемыми 40 и более дней, а именно составы под номерами: 2, 3, 4, 6, 9. Однако, при последующей оценке эффективности работы нефтесорбента

в динамических условиях, то есть, при сорбции нефти и дизельного топлива с поверхности воды, образцы на основе составов под номерами: 6 и 9 (таблица 3.3) опускались на дно и были исключены из дальнейших исследований, так как непотопляемость в том числе и при насыщении сорбционного материала является основным критерием выбора нефтесорбента с целью исключения вторичного загрязнения окружающей среды.

Позитивные результаты были получены при использовании торфа в количествах 1 – 4 г на 100 г стекла. При использовании торфа в количестве < 1 г на 100 г стекла получаемые пеностёкла характеризовались крупными и неравномерно распределенными по объему образца порами, а использование торфа в количестве > 4 г на 100 г стекла приводило к понижению плавучести образцов, и недостаточно полному тлению внесенного торфа.

В дальнейшем проводилось изучение структуры полученного материала и подтверждение получения именно пеностеклянного материала, характеризующегося аморфным лого. Результаты рентгеноструктурного анализа подтвердили, что поверхность сорбентов имеет стеклообразную структуру (рисунок 3.14).

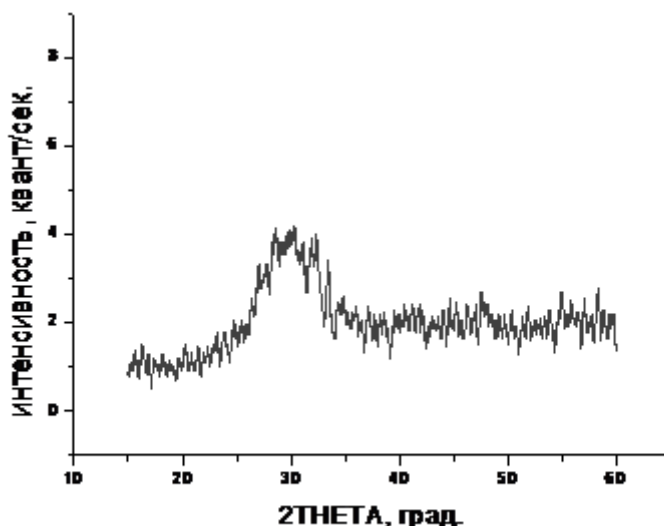


Рисунок 3.14 – Дифрактограмма фосфатного пеностекла

В условиях реальных разливов нефти или нефтепродуктов сорбционная ёмкость сорбентов зависит от множества факторов, таких как толщина пленки

нефти на поверхности воды, вязкость нефтепродукта, его плотность, соотношение сил поверхностного натяжения на границе раздела фаз. В свою очередь, значения указанных параметров зависят от температуры окружающей среды, метеоусловий и иных факторов. Учёт совместного действия всех перечисленных факторов является непростой задачей, и в реальных условиях разлива довольно сложно теоретически предсказать их влияние на эффективность сорбента. В связи с этим, среднее увеличение расхода сорбционного материала в реальных условиях составляет 20-30%. В силу рассмотренных обстоятельств, нами было проведено исследование работы сорбента на водной поверхности. Для этой цели был выбран образец, характеризующийся наибольшим значением нефтепоглощения (См. таблицу 4.3). Материалы, представленные на рынке, в своем паспорте обычно имеют высокие показатели сорбционной емкости, но на практике они значительно меньше, так как работа сорбционного материала в гетерогенных системах может существенно отличаться от его зарекомендованных характеристик.

Оценка водопоглощающих свойств полученных неорганических нефтесорбентов (составы 2, 3, 4 из таблицы 3.3) была проведена исходя из относительного количества адсорбированной воды, определяемой по формуле (18). Результаты представлены в таблице 3.4:

$$\text{Адсорбируемость воды} = \frac{S_w}{S_0} \quad (18)$$

где $S_w = (S_{wt} - S_0)$ – масса адсорбированной воды;

S_0 – масса первоначальной пробы сорбента, взятой для испытания (сухой);

S_{wt} – масса пробы сорбента после обработки водой при проведении испытания на адсорбцию

Таблица 3.4 – Показатели водопоглощения полученных пеностеклянных материалов

№ состава (таблица № 3.3)	Адсорбируемость воды, %
2	0,81
3	0,85
4	0,96

Поглощение углеводородов сорбционными материалами зависит от многих параметров. Физико-химические характеристики нефти обусловлены относительным содержанием в её составе тех или иных углеводородов и гетероатомных соединений. Важнейшими характеристиками нефти являются её плотность и вязкость. Вязкость – это свойство жидкости оказывать сопротивление при направленном перемещении одной её части относительно другой. В связи с тем, что нефтеемкость сорбционных материалов сильно зависит от вязкости, при оценке товарных показателей нефтесорбентов приводится нефтепоглощение сырой нефти, а не легких фракций (бензина, дизельного топлива).

В данном исследовании при проведении экспериментов по оценке нефтеемкости и эффективности работы нефтесорбентов в качестве сорбата было выбрано сырье со значительным отличием по вязкости и плотности.

Нефть REBCO (Russian Export Blend Crude Oil) ГОСТ Р-51858 – сорт российской экспортной нефтяной смеси, в состав которой входит тяжелая высокосернистая нефть Урало-Поволжья и малосернистая нефть Западной Сибири. Транспорт этой марки (Urals) вывозится за пределы Российской Федерации через морские порты Приморск и Усть-Луга. В соответствии с паспортом качества партии №667 от 22.12.12, выданному химической лабораторией «Транснефть» ООО «СпецМорНефтеПорт Приморск». Основные характеристики представлены в приложении Г.

В качестве менее вязкого нефтепродукта по сравнению с нефтью REBCO использовалось дизельное топливо ULSD 10ppm (Ultra Low Sulphur Diesel) с содержанием серы 10 мг/кг – топливо дизельное ЕВРО, сорт С, вид III (ДТ-Л-К5)

ГОСТ Р 52368-2005 (ЕН 590:2009).

Так как физико-химические методы очистки, а в частности сорбционные, целесообразнее использовать там, где механические уже не рентабельны, были приготовлены модельные растворы с микронными толщинами плёнки нефти (рисунок 3.15) и нефтепродукта (ДТ). Для оценки эффективности очистки поверхности воды от тонких плёнок нефти и дизельного топлива неорганическими сорбционными пеностеклянными материалами было выполнено моделирование процесса очистки в условиях лаборатории. Эффективность очистки поверхности воды от нефти и дизельного топлива определяли на основе сравнения концентраций загрязняющих веществ в двух пробах воды, в одной из которых очистка поверхности проводилась с помощью сорбционного материала, а в другой разлив нефти никак не ликвидировался. После очистки поверхности воды от плёнок нефтепродуктов и экстракции гексаном, концентрацию нефтепродуктов в экстрагированных растворах определяли флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02».

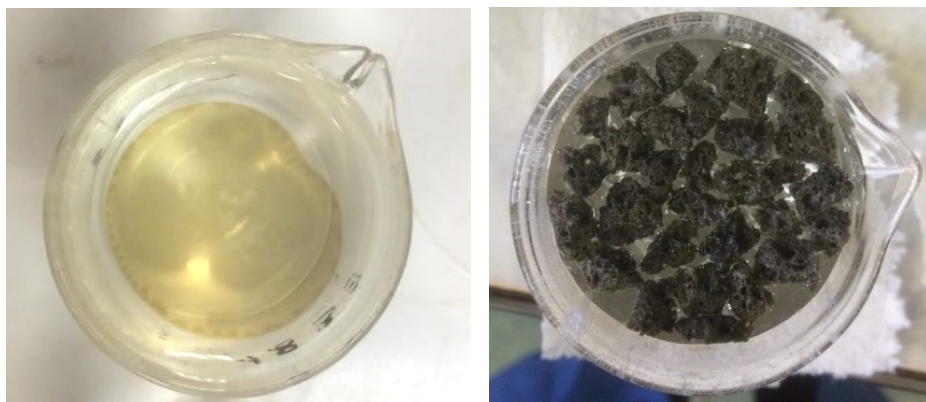


Рисунок 3.15 – Нефтяная пленка на поверхности воды. Сбор нефти с помощью нефтесорбента

Как следует из данных, приведённых на рисунке 3.16 и рисунке 3.17, эффективность очистки практически линейно возрастает при увеличении толщины плёнки, при этом, практически полная очистка достигается уже при толщине плёнок более 25 микрон. Наблюдаемая закономерность связана с большим контактом сорбционного материала с нефтью и нефтепродуктом.

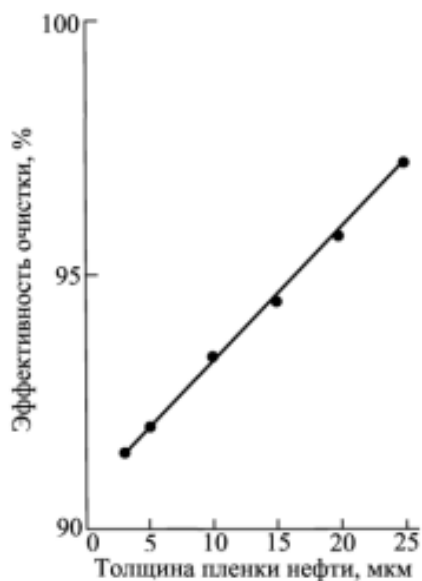


Рисунок 3.16 – Зависимость эффективности очистки водной поверхности от толщины пленки нефти

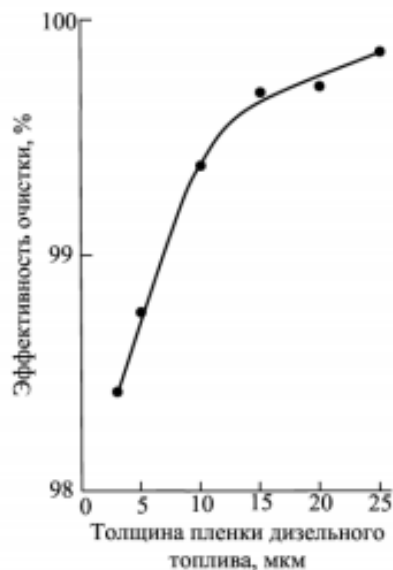


Рисунок 3.17 – Зависимость эффективности очистки водной поверхности от толщины пленки дизельного топлива

При понижении температуры окружающей среды увеличивается вязкость нефтепродуктов, а также для гидрофильных сорбционных материалов свойственно обмерзание воды на поверхности и в порах. Эти два фактора могут способствовать ухудшению работы сорбентов, но полученный неорганический сорбционный пеностеклянный материал является гидрофобным, что в значительной степени должно нивелировать первый фактор.

Для доказательства преимуществ разработанного нами нефтесорбента было выполнено моделирование процесса очистки поверхности воды от нефти и дизельного топлива в двух температурных интервалах. Лабораторные исследования проводились, как при комнатной температуре воды, так и при близкой к нулю. Эффективность очистки представлена в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Эффективность очистки поверхности воды от нефти и дизельного топлива

Толщина пленки, мкм		Эффективность очистки поверхности воды от нефти и дизельного топлива, %	
		Комнатная температура, 18-21°C	Температура воды 0-3°C
Нефть	2,47	91,50	91,59
	4,93	91,99	92,12
	9,87	92,86	92,96
	14,80	94,11	93,92
	19,74	95,89	96,62
	24,67	96,63	96,67
ДТ	3,29	98,18	98,67
	6,58	98,40	98,60
	13,16	99,26	99,30
	19,74	99,72	99,72
	26,32	99,74	99,74
	32,90	99,88	99,88

Как видно из данных, представленных в таблице 3.5, нефтесорбент демонстрирует высокую и постоянную по величине эффективность очистки поверхности воды от нефти и дизельного топлива в широком диапазоне температур и толщин плёнки нефтепродуктов на поверхности.

Извлечение углеводородов из системы вода-нефть происходит за счет развитой пористой структуры сорбционных материалов. Были проведены исследования по оценке удельной поверхности сорбционных материалов на анализаторе площади поверхности и размеров пор Nova 1200e (Quantochrome).

Исследовались образцы, отличающиеся количеством выгорающей добавки торфа, представленных в трех составах (под номерами: 2, 3, 4 из таблицы 3.3):

№ 1 – 1 масс. % торфа (1 г на 100 г стекла);

№ 2 – 2 масс. % торфа (2 г на 100 г стекла);

№ 3 – 4 масс. % торфа (4 г на 100 г стекла).

Плотность для образцов №1; №2; №3 – 0,28 г/см³; 0,80 г/см³; 0,95 г/см³ соответственно. Измерение размеров пор осуществляли исходя из количества адсорбированного газа, определяемого в зависимости от относительного

остаточного давления. На основании изотерм адсорбции, полученных при низких температурах, были определены структурные характеристики пористого стекла. Пористость сорбента, найденная из предельной величины адсорбции. Так как на интервале $0,05-0,5 p/p_0$ изотерма адсорбции имеет линейный характер, удельная площадь поверхности вычисляется по методу БЭТ. Изотермы адсорбции/десорбции образцов, полученных при добавлении разного количества торфа, представлены в приложении Д. Наиболее вероятный радиус пор, вычисленный по уравнению Кельвина из десорбционной ветви изотермы, с поправкой на толщину адсорбционного слоя (два молекулярных диаметра). Выше диапазона БЭТ на изотермах присутствуют ступеньки, что говорит о наличии мезопор. Ступеньки не явно выражены, из этого следует, что поры имеют широкий диапазон распределения по размерам (рисунки 3.18, 3.19, 3.20).

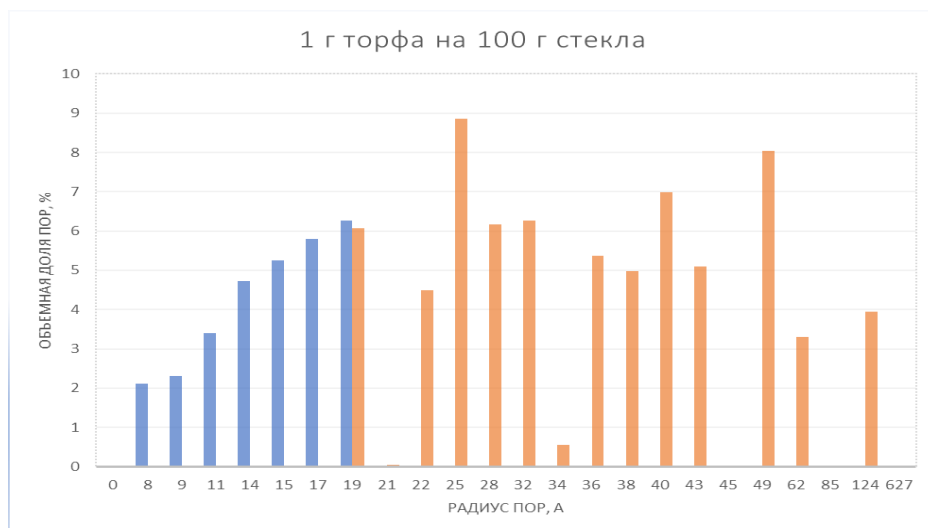


Рисунок 3.18 – Диапазон распределения микро- и мезопор образца № 1

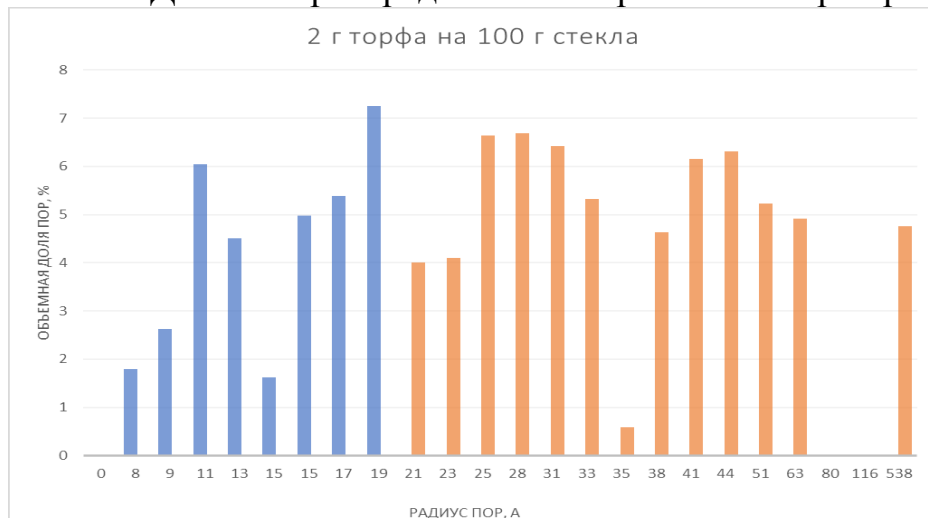


Рисунок 3.19 – Диапазон распределения микро- и мезопор образца № 2

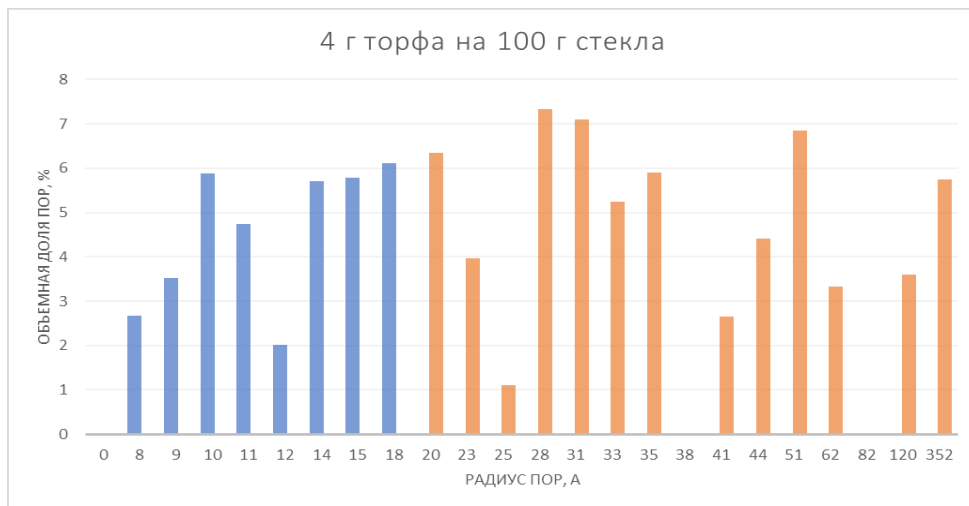


Рисунок 3.20 – Диапазон распределения микро- и мезопор образца № 3

Наличие мезопор позволяет обработать экспериментальные данные по методу БДХ (Баррета-Джойнера-Халенды) для десорбционной ветви изотермы. Результаты представлены в таблице 3.6 и на рисунке 3.21.

Таблица 3.6 – Соотношение микропор и мезопор нефтесорбентов

	Добавки, введенные сверх 100 г стекла		
	1 г торфа	2 г торфа	4 г торфа
Удельная площадь поверхности пор, м ² /г	8,85	9,61	9,85

Поглощение углеводородов в большей степени обусловлено наличием мезопор в структуре сорбционных материалов. Это подтверждают результаты исследования синтезированных в данной работе пеностекол. На рисунке 3.22 сопоставлены данные по абсолютной сорбции, полученные для пеностекол, синтезированных при добавлении различного количества торфа в состав шихты, и количеству мезопор в объёме соответствующих образцов.

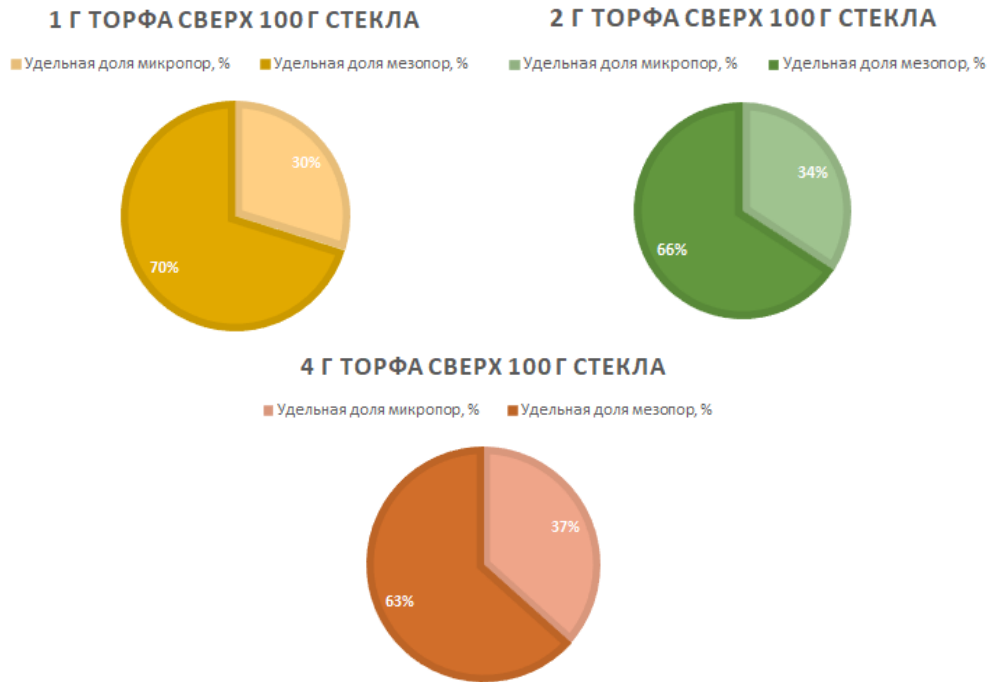


Рисунок 3.21 – Соотношение микропор и мезопор нефтесорбентов

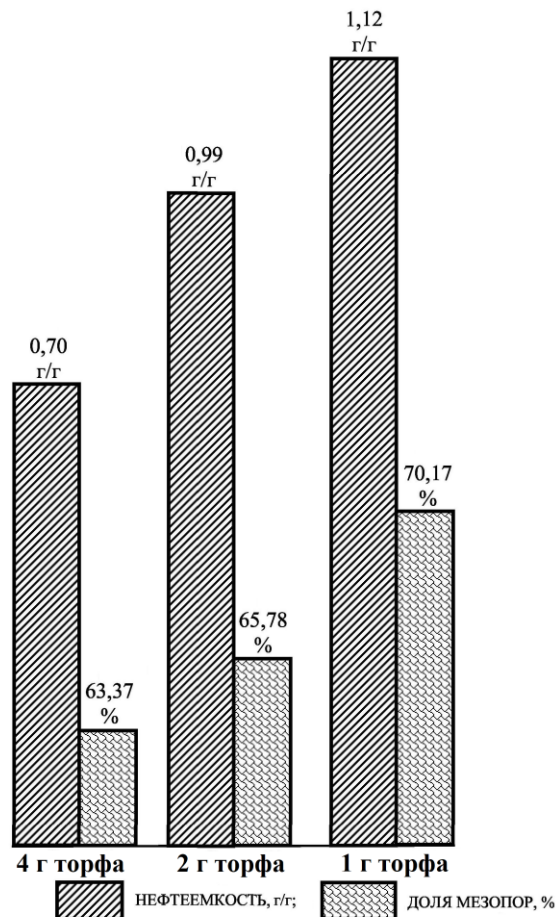


Рисунок 3.22 – Данные по нефтеемкости и количеству мезопор в образцах

При оценке механических свойств определяли прочность образцов при

истирании. Для образцов пеностекла, полученных при добавлении торфа (№1, №2, №3) прочность на истирание составила 61%, при проведении дополнительной термообработки можно улучшить прочностные свойства и получить образцы с показателями по прочности при истирании – 93%.

3.4 Регенерация и утилизация отработанного нефтесорбента

Полученные нефтесорбенты нового поколения обладают преимуществами в сравнении с другими сорбционными материалами благодаря их составу и свойствам. Так как пеностеклянные материалы устойчивы к внешним воздействиям, то при регенерации возможно использовать наиболее безопасные методы, например вытеснения углеводородов из неорганического сорбционного пеностеклянного материала путем продувания горячим паром. Если применять низкотемпературное каталитическое дожигание, то термическая регенерация для пеностеклянных материалов может быть преимущественной – выгорают только углеводороды, а сам сорбционный материал остается стабильным.

Основным компонентом шихты при производстве пеностекла является фосфатное стекло, которое используется в качестве удобрения пролонгированного действия. Для подтверждения безопасности отработанного сырья была проведена сравнительная оценка исходного состава шихты и отработанного нефтесорбента. В лабораторных условиях для анализа проводилось выжигание нефти и дизельного топлива с помощью лабораторного комплекса для исследования процессов сжигания топлив и отходов. Пеностекло после выжигания нефти повторно использовалось в качестве нефтесорбента (одно из требований, предъявляемых к сорбентам), во втором цикле сорбции нефтеемкость сорбента упала на 20%. Затем материал вновь подвергали регенерации за счет выжигания и далее пробы (рисунок 3.23) исходного стекла и отработанного нефтесорбента после выжигания подвергали кислотному разложению (смесь концентрированных кислот: соляной (ОСЧ), азотной (ОСЧ), плавиковой (ОСЧ) до мокрых солей на песчаной печи примерно 3,5-4 часа в стеклоуглеродных тиглях

и анализировали компонентный состав на оптическом эмиссионном спектрометре ICPE-9000 Shimadzu.



Рисунок 3.23 – Разложение отработанного нефтесорбента до мокрых солей

Качественный и количественный анализ (таблица 3.7) проводился в соответствии с методикой М - 02-1109-08 «Определение металлов в питьевой, минеральной, природной, сточной воде и в атмосферных осадках» методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с помощью спектрометра ICPE-9000.

Таблица 3.7 – Результаты качественного и полуколичественного анализа

	Содержание элемента в пробе, масс. %									
	P	Ca	Mg	K	Zn	B	Co	Fe	Mn	S
Чистое фосфатное стекло	22,042	8,575	1,478	7,112	0,020	1,001	0,017	0,007	0,042	0,012
Пеностеклянный материал (состав №1)	21,910	6,748	3,133	3,720	0,015	0,989	0,015	0,014	0,009	0,035
Пеностеклянный материал (состав №1 с дополнительным введением 10 масс. % H_3BO_3)	21,296	7,600	2,736	3,097	0,018	2,387	0,015	0,013	0,041	0,009

В результате термической обработки в процессе вспенивания и последующего выжигания углеводов основные элементы состава стекла (P , K , Ca , Mg) остались в пределах 80% от исходного состава.

Синтезированный материал крайне слабо растворяется в нейтральной и щелочной среде, зато в кислых (почвенных) растворах растворение протекает активнее (рисунок 3.24). Подобный механизм растворения позволяет использовать полученный материал при ликвидации нефтеразливов с поверхности природных вод, где pH варьируется от 7,0 до 8,5, а после отработки сорбционного материала и регенерации использовать в качестве удобрения пролонгированного действия для деградированных земель (где pH среды меньше 7).

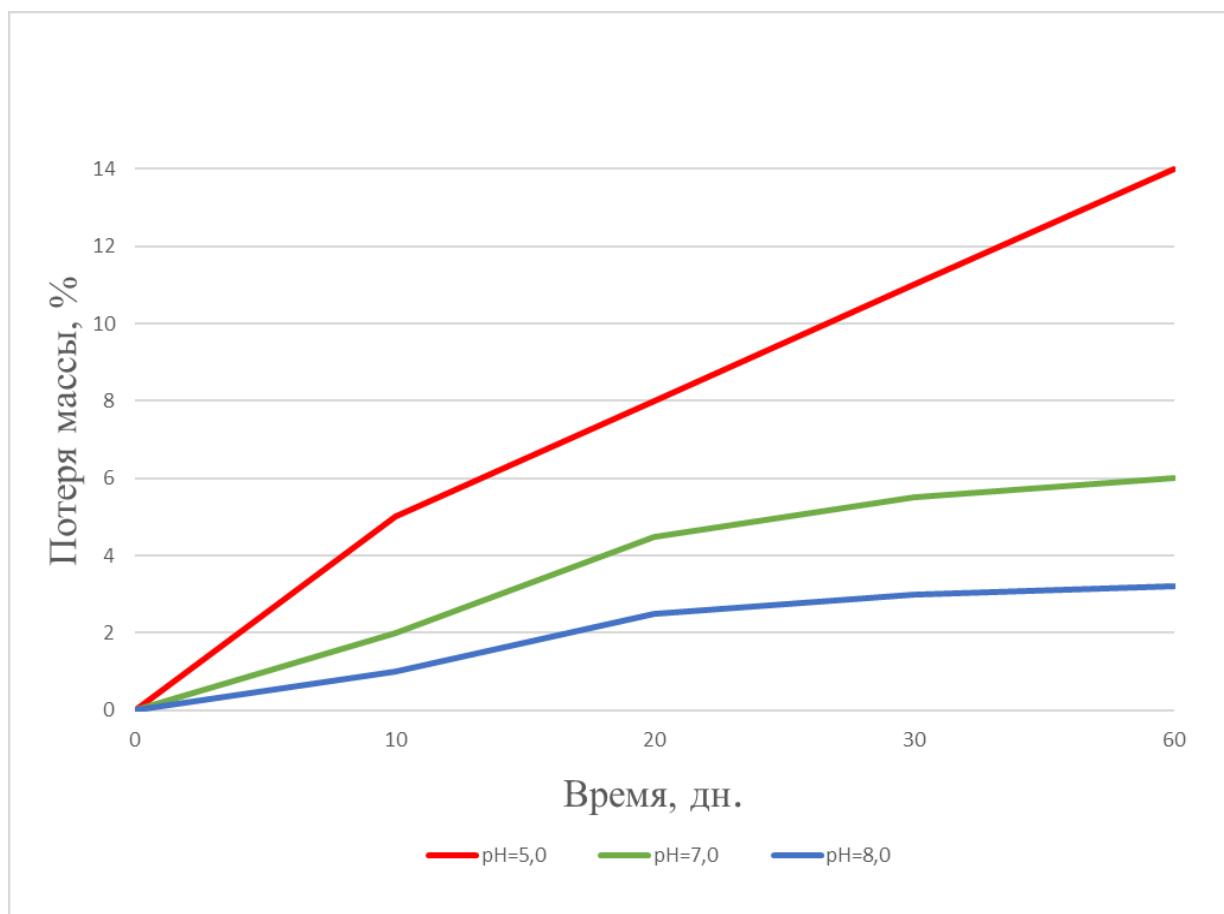


Рисунок 3.24 – Растворение фосфатного пеностекла в растворах разной кислотности

Кроме того, отработанный сорбционный материал можно использовать в качестве стеклобоя (до 40%) при синтезе фосфатного пеностекла и стеклообразного удобрения пролонгированного действия.

Следует отметить, что разработанный нами нефтесорбент на основе пеностекла обладает целым рядом преимуществ. Во-первых, синтез нового сорбционного материала производится из недефицитного сырья. Во-вторых, это возможность экологически безопасной и даже полезной утилизации. В-третьих – возможность использования его при низких температурах. Экологические преимущества (на основании приложения В) нефтесорбента, полученного на основе фосфатного стекла:

- Скорость поглощения – 10 минут;
- Температурный режим работы – не ограничен;
- Класс опасности – 4;
- Экологичность утилизации отработанного сорбента – вторичное использование в качестве сырья, продукции (3);
- Экологичность сырья – экологичное (2);
- Гарантийный срок хранения – 5 лет;
- Условия хранения - хранение в темном проветриваемом помещении (3);
- Показатели по уровню сложности извлечения сорбента – простое извлечение (3);
- Степень простоты применения – прост как в нанесении, так и в удалении (1).

Такой комплексный и системный подход к решению проблем рационального природопользования и охраны окружающей среды позволяет создать новую концепцию использования удобрений в природоохранных зонах, и техногенноразрушенных территориях. Устойчивое экономическое развитие мирового сообщества невозможно без решения экологических проблем, и если политические или экономические интересы вступают в конфликт с экологическими, то сохранение целостности экосистем должно превалировать.

В процессе изучения сорбционной емкости нефтесорбента в зависимости от времени сорбции был обнаружен специфический характер кинетических кривых сорбции. Изучение факторов, влияющих на характер кривых поглощения углеводородов пеностеклянными материалами, описано в Главе 4.

3.5 Выводы по третьей главе

Глава 3 направлена на обоснование второго и третьего защищаемых положений.

1. Разработан метод вспенивания фосфатных стёкол с целью синтеза сорбентов, предназначенных для сбора нефти и нефтепродуктов с поверхности водоёмов.

2. Проведены исследования полученных сорбентов на основе пеностекла для определения их основных физико-химических и эксплуатационных характеристик.

3. Предложены рецептуры шихты и оптимизированы технологические режимы для получения пеностёкол, обладающих желательными физико-химическими и эксплуатационными характеристиками.

4. Опробованы методы регенерации и количественно охарактеризована их эффективность, а также предложены пути экологически безопасной утилизации отработанных сорбентов на основе фосфатных пеностёкол.

ГЛАВА 4 КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ СОРБЦИИ НЕФТЕПРОДУКТОВ НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ПЕНОСТЕКЛЯННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

4.1 Исследование промышленных силикатных пеностекол в качестве нефтесорбентов

Для ликвидации последствий нефтяных аварий без вторичного загрязнения на водной поверхности используются в основном механические методы, а на стадии доочистки и при борьбе с тонкими пленками применяются сорбционные методы. Сорбентами выступает широкий ассортимент материалов, но вопрос ликвидации нельзя назвать решенным. Каждая аварийная ситуация требует индивидуальный подход. В связи с этим актуальным является синтез новых материалов и изучение механизма работы этих материалов в гетерогенных системах без вторичного вреда для окружающей природной среды. Пеностеклянные материалы обладают рядом преимуществ: долговечность, негорючесть, химическая и биологическая стойкость и прочие. Пеностекло в роли нефтесорбентов ранее не применялось, в связи с этим исследование структурных особенностей новых пеноматериалов на неорганической стеклообразной основе и расширение области их применения, а также установление связи «структура – свойство» – одна из важнейших задач современного материаловедения.

На начальном этапе изучение сорбционной емкости пеностеклянными материалами велось на основе промышленных силикатных пеностекол производства ООО «Гомельстекло». Изучение пеностекла в качестве нефтесорбента было проведено на силикатном пеностекле трех видов: оригинальное без гидрофобизатора, гидрофобизированное черного цвета, гидрофобизированное желтого цвета. Гидрофобизацию образцов пеностекла фракции 3-6 мм проводили путем термической обработки в растворе гексаметилдисилозана силана. Пеностекло имеет низкую плотность и характеризуется высокими значениями непотопляемости и плавучести (40 дней и более). Гидрофобизированные образцы имеют нулевое водопоглощение [21, 78].

Были проведены опыты в статическом режиме по поглощению нефти силикатным пеностеклом, результаты были получены весовым методом и далее

выражены в граммах поглощенной нефти на грамм взятого пеностекла для сорбции. В таблице 4.1 представлены значения нефтепоглощения для силикатного пеностекла, как гидрофобизированного, так и нет.

Таблица 4.1 – Поглощение нефти силикатными пеностеклами

Длительность контакта	Среднее значение нефтепоглощения, г/г		
	Гидрофобизированное пеностекло	Пеностекло черного цвета (локализация углерода на поверхности)	Пеностекло желтого цвета (окисление угля из-за нарушения технологического режима)
5 мин	1,17	2,16	1,47
10 мин	1,30	2,36	2,03
30 мин	1,36	2,38	1,59
1 ч	1,16	2,1	1,58
2 ч	1,16	2,12	1,56
12 ч	1,19	2,11	-

Для всех известных нефтесорбентов кинетические кривые характеризуются ростом нефтепоглощения с последующим насыщением, однако, силикатные пеностёкла имеют характерную особенность: кинетика поглощения в начальный период времени характеризуется наличием максимума [37]. На рисунке 4.1 представлены кривые для «типичного» нефтесорбента и для силикатного пеностекла [83].

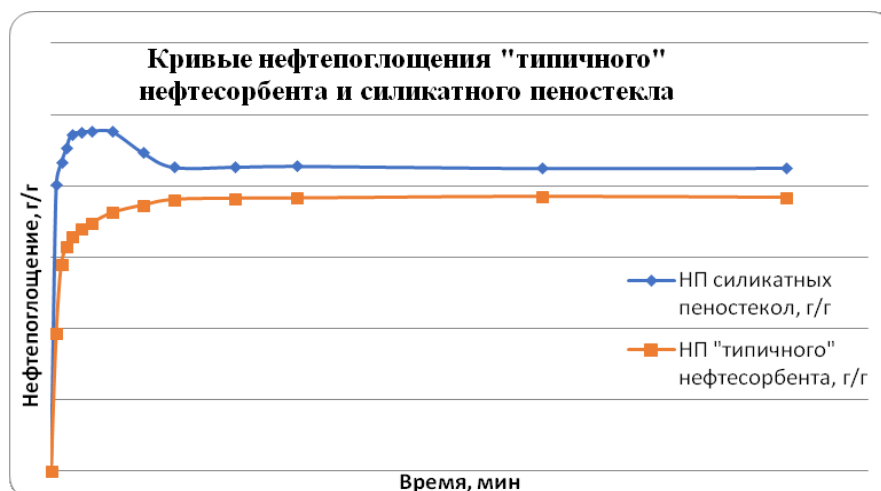


Рисунок 4.1 – Кривые нефтепоглощения «типичного» нефтесорбента и силикатного пеностекла

Возможные объяснения отмеченной особенности основываются на нестационарном характере процесса сорбции. Распространенным процессом переноса массы жидкости в пористые тела является капиллярная пропитка, обусловленная наличием лиофильной поверхности в порах. Это относится и к силикатным материалам, в частности, к пеностеклам. В качестве одной из вероятных причин некоторого уменьшения нефтепоглощения, наблюдаемого после предельного заполнения капилляров, могут рассматриваться нестационарные процессы, сопровождающиеся газовыделением из заполняемых жидкостью пор. По мере заполнения пор жидкостью, давление образующихся газообразных продуктов достигает величины, достаточной для вытеснения части жидкости (нефтепродуктов или нефти) из пор части нефти [36]. Большее значение нефтепоглощения у образцов, не прошедших гидрофобизацию связано с нивелирующим влиянием гидрофобизатора на адсорбционные свойства локализованного на поверхности стекла остаточного углерода. Фрагменты углеводородных цепей гидрофобизатора образуют слой, имеющий заметную толщину, что и приводит к уменьшению удельной поверхности сорбента за счет закрытых мелких пор. И удельная поверхность гидрофобизированных образцов на $1,6 \text{ м}^2/\text{г}$ меньше.

Для проверки предположения о наличии нивелирующего влияния гидрофобизатора на адсорбционные свойства локализованного на поверхности пеностекла остаточного углерода была изучена кинетическая кривая нефтепоглощения образца пеностекла, полученного с нарушением технологического режима. Желтоватый цвет образца свидетельствовал о резком уменьшении содержания локализованного на поверхности остаточного углерода. Элементный анализ, проведенный на *CHN*-анализаторе, подтвердит, что содержание углерода в нем не превышало 0,45%, в то время как, в черном образце оно достигало 0,87%. Желтоватый образец имеет большее нефтепоглощение, чем гидрофобизированное пеностекло, но меньшее, чем образец черного цвета без гидрофобизации. Отмеченное подтверждает как наличие адсорбции локализованным на поверхности остаточным углеродом, так и нивелирующее

влияние на нее гидрофобизатора. Элементный анализ показал высокое содержание углерода в гидрофобизированном образце, достигающее 8,84%. Однако, это происходит не из-за увеличения содержания локализованного на поверхности углерода, а за счет углерода, внесенного с фрагментами углеводородных цепей гидрофобизатора. В пользу этого свидетельствует и то, что элементный анализ указывает и на повышение содержания водорода в гидрофобизированном образце до 2,77%, в то время как в пеностекле без гидрофобизации оно не превышает 0,26%.

С учетом всего сказанного, был сделан вывод, что характер полученных зависимостей обусловлен особенностями стеклообразного состояния [37]. На основании результатов, полученных при исследовании кинетики поглощения нефти нефтесорбентами на основе неорганических пеностеклянных материалов, возник вопрос: является ли полученный для них характер кинетических зависимостей нефтепоглощения результатом особенностей неорганического стеклообразного состояния (особенностями силикатных стекол) или он свойственен любому стеклообразному материалу.

Интересный результат послужил отправной точкой для дальнейших исследований. Указаний на наличие капиллярной пропитки для других классов стекол в литературе нет, поэтому далее решался вопрос о ее наличии, а также вопрос о сохранении специфического характера кинетических зависимостей на примере фосфатных пеностекол [37].

4.2 Исследование сорбционной емкости синтезированных в лабораторных условиях фосфатных пеностекол

Первые фосфатные пеностекла получали за счет термического синтеза при добавлении специальных рецептур органических соединений в виде вспененных образцов двух геометрических форм: сфера (полусфера) и параллелепипед. Для исследования кинетики нефтепоглощения с целью исключения эффекта «корки», образующейся при вспенивании образцов, она механически удалялась. Отмеченное удалось выполнить только для образцов пеностекла в форме параллелепипедов (далее ФПС-1), из которых получали образцы следующих

размеров: 18×20×20 мм, фракции 3-6 мм. При изучении образцов пеностекла в виде полусферы (далее ФПС-2) эффект «корки» не исключался. Исследования проводились на образцах следующих размеров: полусферы с $d=10-20$ мм (ФПС-2) и образцы фракции 3-6 мм (ФПС-1) [118].

Нефтеемкость оценивалась согласно изменению поглощённой нефти

$A = f(t)$ единицей массы сорбента в течение времени t .

Как видно из рисунка 4.2, полученные кинетические кривые нефтепоглощения для фосфатных пеностекол, полученных из порошка стекла фракции < 100 мкм, хорошо коррелируют с характером кинетических кривых нефтепоглощения сорбентами на основе силикатных пеностекол. Более низкое нефтепоглощение для образцов ФПС-2 по сравнению с образцами ФПС-1 связано с наличием остеклованной пленки, уменьшающей активную площадь поглощения [37].

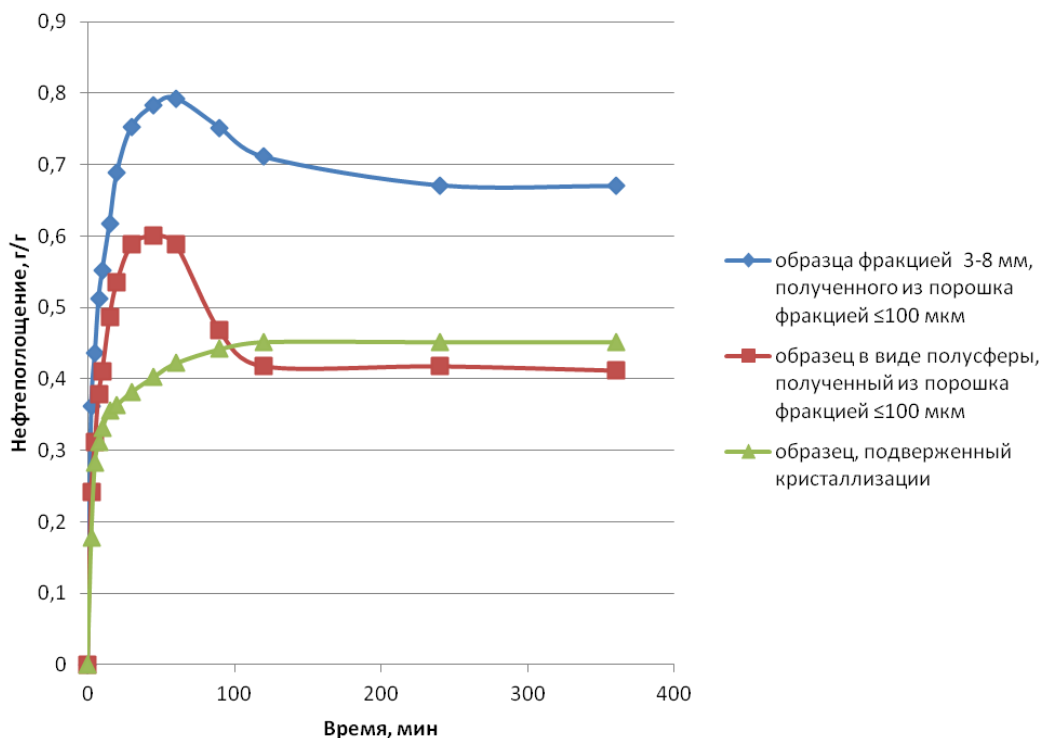


Рисунок 4.2 – Кривые нефтепоглощения сорбентов, полученных при добавлении специальных рецептов органических соединений

Особого внимания заслуживает кинетическая кривая нефтепоглощения образца ФПС-1, подверженного кристаллизации. Приведённая на рисунке 4.2 кинетическая кривая нефтепоглощения закристаллизовавшегося образца имеет обычный вид, присущий всем известным нефтесорбентам, и лишена характерных особенностей, замеченных нами для силикатных пеностёкол (рисунок 4.1). Это — веский довод в пользу того, что специфический характер нефтепоглощения обусловлен стеклообразным состоянием поверхности, характеризующейся, в частности, наличием химической микронеоднородности. [37].

Полученный результат указывает на то, что для фосфатных пеностекел характерна капиллярная пропитка. Экспериментальным доказательством наличия капиллярной пропитки пеностёкол, а также, обоснованности предложенной трактовки характера кинетических кривых нефтепоглощения, получаемых для материалов со стеклообразной поверхностью пор, послужил следующий эксперимент. Образец ФПС-1, полученный из порошка стекла фракции < 100 мкм, размером $18 \times 20 \times 20$ мм помещали на сетке в сосуд с нефтью так, чтобы одна из его плоскостей (18×20 мм) находилась в нефти (не касаясь дна сосуда), а другая выступала над поверхностью нефти на 1 мм. На плоскости, находящейся в контакте с воздухом, постепенно появлялись капли нефти, которые при времени выдержки примерно 30 минут начинали перетекать в нефть, находящуюся в сосуде. Со временем достигается стационарный режим, при котором объем нефти, попадающий в сорбент в результате капиллярных явлений, равен объему нефти, возвращающейся в сосуд с нефтью, что и обуславливает насыщение [37].

Образцы пеностекла, полученные при добавлении вспенивающей и выгорающей добавки торфа, также были изучены на предмет наличия специфического характера кинетических кривых сорбции как нефти, так и нефтепродуктов. В результате оказалось, что для вновь полученных образцов (качественно также как и для ранее изученных пеностёкол), кривые поглощения [119] как нефти, так и дизельного топлива (рисунок 4.3, рисунок 4.4) характеризуются наличием максимумов при времени выдержки в дизельном топливе 5 мин и в нефти – 10 мин. Абсолютные значения поглощения меньше на

15-20% в случае дизельного топлива, что обусловлено его более низкими плотностью и кинематической вязкостью ($837,8 \text{ кг/м}^3$ и $4,1 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$), чем у нефти ($863,3 \text{ кг/м}^3$ и $25,0 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$) при $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

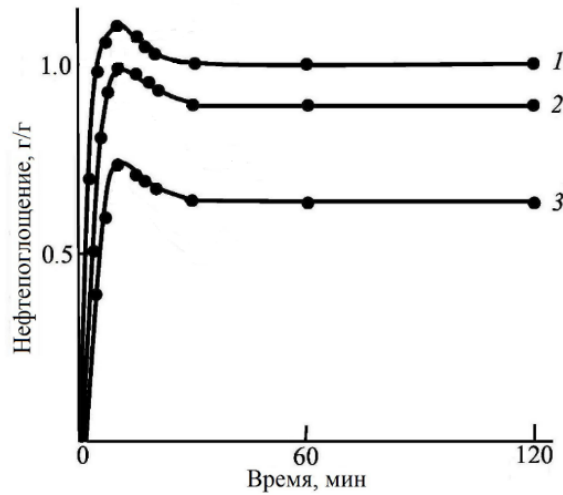


Рисунок 4.3 – Кинетика поглощения нефти сорбентами, полученными при использовании торфа, масс. % сверх 100% стекла: 1 – 1; 2 – 2; 3 – 4

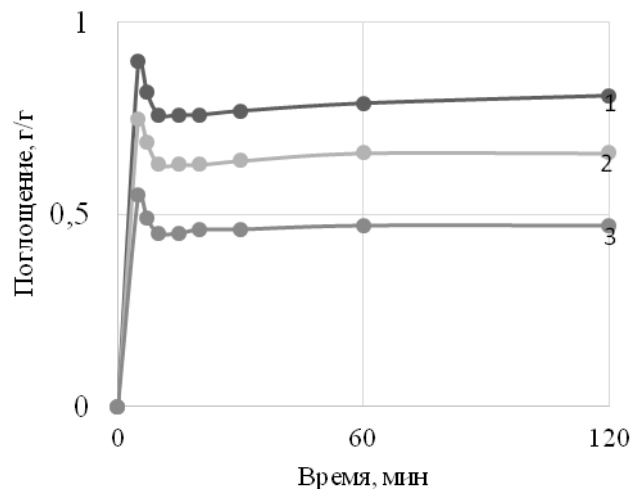


Рисунок 4.4 – Кинетика поглощения дизельного топлива сорбентами, полученными при использовании торфа сверх 100% стекла:
1 – 1 масс. %; 2 – 2 масс. %; 3 – 4 масс. %

Можно предположить, что увеличение плотности нефтепродукта, как гравитационной характеристики, частично компенсирует противоположно направленные капиллярные силы, обеспечивающие подъем нефтепродукта в слое

сорбента [44]. Известно, что в капиллярах с гидрофобными поверхностями неполярная жидкость под действием атмосферного давления может подниматься выше их начального уровня за счет так называемого капиллярного эффекта.

Сравнивая результаты, полученные в проведенной серии экспериментов по поглощению нефти и нефтепродуктов сорбентами аморфной и кристаллической структуры, следует отметить, что наличие максимума в начальный период времени на кинетических кривых поглощения нефти и нефтепродуктов наблюдалось только в случае со стеклообразным состоянием поверхности сорбентов.

4.3 Исследование параметров влияющих на характер кинетических кривых сорбции

С целью дальнейшего изучения выявленной нами закономерности был синтезирован новый материал с более микронеоднородной структурой, полученной в результате дополнительно введения в состав шихты ортоборной кислоты (далее H_3BO_3). Это позволило оценить влияние фактора микронеоднородности поверхности на физико-химические характеристики сорбента.

Была проведена сравнительная оценка полученных значений сорбционной ёмкости и кинетических кривых сорбции для трёх типов нефтесорбента:

- полученных путём добавления в шихту специальных рецептур органических соединений с суммарным содержанием углерода не менее 0,9 моль на 100 г стекла;
- полученных путём добавления в шихту торфа в количествах 1; 2; 4 масс. %;
- полученных путём добавления в шихту 1 масс. % торфа и дополнительного введения 10 масс. % H_3BO_3 .

В таблице 4.2 представлены значения сорбционной емкости от времени выдержки нефтесорбента в нефти (рисунок 4.5, кривая 1).

Таблица 4.2 – Значения сорбционной ёмкости нефтесорбента на основе фосфатного стекла $K_2O-(Mg, Ca)O-P_2O_5 + (NH_4)_2HPO_4$, вспененного с помощью специальной рецептуры органических соединений, от времени выдержки

Время	Сорбционная ёмкость, г/г			
	№ опыта			Среднее
	1	2	3	
0	0,000	0,000	0,000	0,000
5	0,452	0,448	0,461	0,454
10	0,502	0,512	0,521	0,512
15	0,688	0,701	0,705	0,698
30	0,778	0,765	0,735	0,759
45	0,751	0,744	0,750	0,748
60	0,650	0,662	0,644	0,652
120	0,660	0,650	0,652	0,654
360	0,660	0,650	0,652	0,654

Как видно из рисунка 4.5, на кинетических кривых нефтепоглощения образцами стеклообразного сорбента фракции 3–6 мм имеется максимум (кривая 1), высота которого h , определенная как показано на рисунке, составляет 0,1 г/г, а для образцов закристаллизованного сорбента фракции 3–6 мм максимум отсутствует (кривая 2). Эти результаты однозначно указывают на то, что необходимым условием наличия максимума на кинетических кривых нефтепоглощения является стеклообразный характер сорбента.

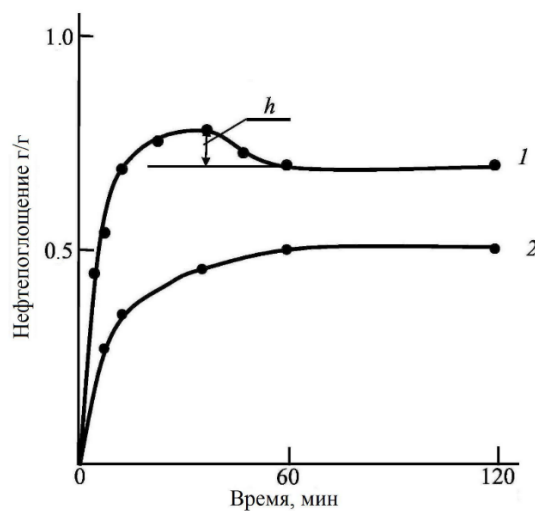


Рисунок 4.5 – Кинетика нефтепоглощения сорбентами фракции 3 – 6 мм, полученными с использованием специально разработанных рецептур органических соединений: 1 – стеклообразный сорбент; 2 – закристаллизованный сорбент

В таблицах 4.3; 4.4; 4.5 представлены значения нефтеемкост, а на рисунке 4.6 приведены кривые нефтепоглощения для стеклообразных нефтесорбентов фракции 3–6 мм, при получении которых была проведена оптимизация рецептурно-технологических параметров получения (специально разработанная рецептура органических соединений заменена выгорающей добавкой – торфом).

Таблица 4.3 – Значения сорбционной ёмкости нефтесорбента на основе фосфатного стекла $K_2O-(Mg, Ca)O-P_2O_5 + (NH_4)_2HPO_4$, вспененного с помощью 1 масс %, от времени выдержки

Время	Сорбционная ёмкость, г/г			
	№ опыта			Среднее
	1	2	3	
0,0	0,000	0,000	0,000	0,000
5,0	0,704	0,711	0,721	0,712
7,5	0,950	0,924	0,915	0,930
10,0	1,118	1,118	1,152	1,129
12,5	1,132	1,128	1,110	1,123
15,0	1,128	1,120	1,118	1,122
20,0	1,108	1,080	1,079	1,089
30,0	1,020	1,032	1,021	1,024
60,0	1,011	0,994	1,020	1,008
120,0	1,002	1,010	0,998	1,003
360,0	0,993	1,020	0,998	1,004

Таблица 4.4 – Значения сорбционной ёмкости нефтесорбента на основе фосфатного стекла $K_2O-(Mg, Ca)O-P_2O_5 + (NH_4)_2HPO_4$, вспененного с помощью 2 масс %, от времени выдержки

Время	Сорбционная ёмкость, г/г			
	№ опыта			Среднее
	1	2	3	
0,0	0,000	0,000	0,000	0,000
5,0	0,512	0,521	0,526	0,520

Продолжение таблицы 4.4

7,5	0,751	0,746	0,760	0,752
10,0	0,988	1,024	0,981	0,998
12,5	0,980	0,982	0,985	0,982
15,0	0,974	0,974	0,982	0,977
20,0	0,950	0,961	0,966	0,959
30,0	0,902	0,890	0,910	0,901
60,0	0,896	0,879	0,905	0,893
120,0	0,897	0,900	0,889	0,895
360,0	0,882	0,889	0,890	0,887

Таблица 4.5 – Значения сорбционной ёмкости нефтесорбента на основе фосфатного стекла $K_2O-(Mg, Ca)O-P_2O_5 + (NH_4)_2HPO_4$, вспененного с помощью 1 масс %, от времени выдержки

Время	Сорбционная ёмкость, г/г			
	№ опыта			Среднее
	1	2	3	
0,0	0,000	0,000	0,000	0,000
5,0	0,385	0,389	0,391	0,388
7,5	0,612	0,598	0,592	0,601
10,0	0,702	0,707	0,687	0,699
12,5	0,688	0,689	0,690	0,689
15,0	0,682	0,684	0,628	0,665
20,0	0,655	0,658	0,668	0,660
30,0	0,580	0,596	0,601	0,592
60,0	0,604	0,606	0,599	0,603
120,0	0,589	0,592	0,612	0,598
360,0	0,602	0,589	0,599	0,597

Как видно из рисунка 4.6, для всех сорбентов (независимо от количества использованного торфа) на кинетических кривых нефтепоглощения наблюдается максимум, высота которого $h_1 = h_2 = h_3 = 0,1$ г/г, т.е. равна высоте максимума h при использовании для получения неорганических сорбционных пеностеклянных материалов специально разработанных рецептур органических соединений (рисунок 4.5, кривая 1).

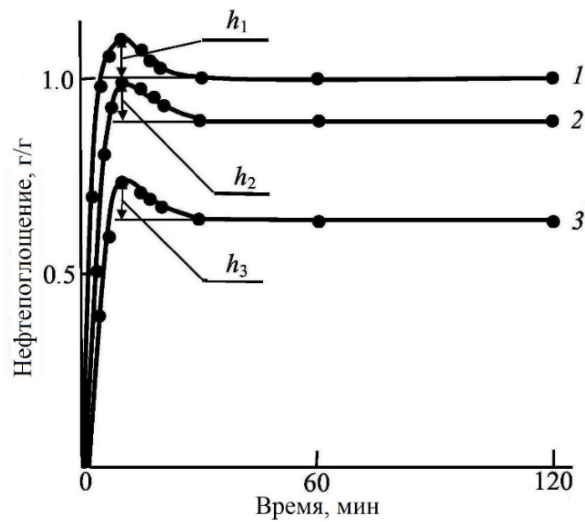


Рисунок 4.6 – Кинетика поглощения нефти сорбентами фракции 3 – 6 мм, полученными с использованием торфа:
 1 – 1 г на 100 г стекла; 2 – 2 г на 100 г стекла;
 3 – 4 г на 100 г стекла

Следует отметить, что состав полученных неорганических сорбционных пеностеклянных материалов не изменяется в зависимости от рецептурно-технологических параметров получения нефтесорбентов. Последние оказывают влияние только на характер пор в объеме пеностекла. Торф обладает низкой теплопроводностью, и с увеличением его содержания термодеструкция при одной и той же температуре будет происходить с меньшей скоростью. Поэтому газы, образующиеся в процессе увеличения массы используемого торфа, будут выделяться медленнее. Это позволяет предположить, что увеличение массы торфа должно способствовать росту доли микропор в объеме пеностекла с одновременным уменьшением доли мезопор. Микропоры, размеры которых меньше молекул сорбируемых веществ (в частности, длинноцепных молекул нефтепродуктов), не участвуют в процессе адсорбции, что, объясняет наблюдаемое уменьшение нефтеёмкости сорбентов по мере увеличения содержания торфа, использованного при их получении [80].

В то же время равенство высот максимумов ($h = h_1 = h_2 = h_3$) на кинетических кривых поглощения сорбентов (рисунок 4.5, кривая 1 и рисунок 4.6) независимо от рецептурно-технологических параметров получения является еще одним подтверждением того, что эти максимумы – результат действия

капиллярных сил в пространстве порозности между образцами. Отсутствие дальнего порядка в стеклах и их химически микронеоднородное строение, обоснованное Р.Л. Мюллером, приводят к неэквипотенциальности поверхности, что, вероятно, вызывает повышение капиллярного потенциала в капиллярах со стекловидной поверхностью (в частности, в пространстве порозности между образцами), причем тем большее, чем больше степень химической микронеоднородности. Постоянство составов нефтесорбентов независимо от рецептурно-технологических параметров получения приводит к равенству степеней химической микронеоднородности, то есть к постоянству капиллярного потенциала, а следовательно, и к отмеченному равенству высот максимумов на кинетических кривых нефтепоглощения [80].

Подтверждением решающей роли капиллярных сил, действующих в пространстве порозности между образцами со стеклообразной поверхностью, в наличии максимума на кривой нефтепоглощения является и отсутствие такового на кинетической кривой нефтепоглощения для одиночного образца размером 20x18x12 мм, полученного с использованием 1 г торфа (рисунок 4.7) [116].

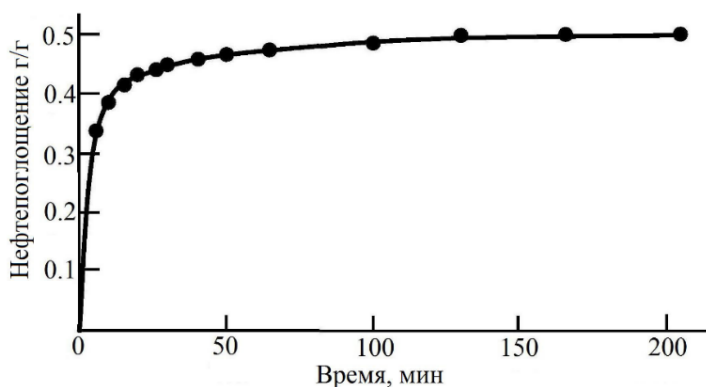
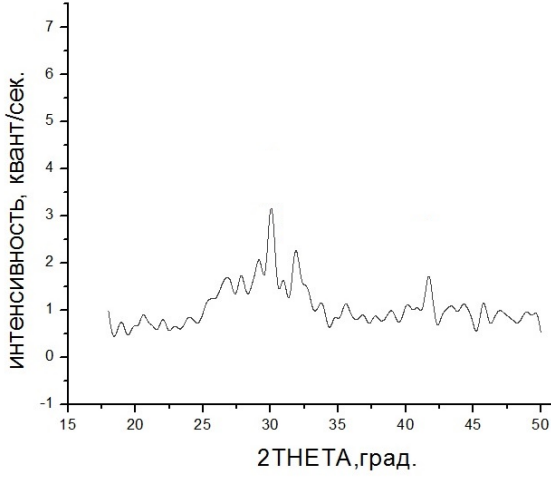
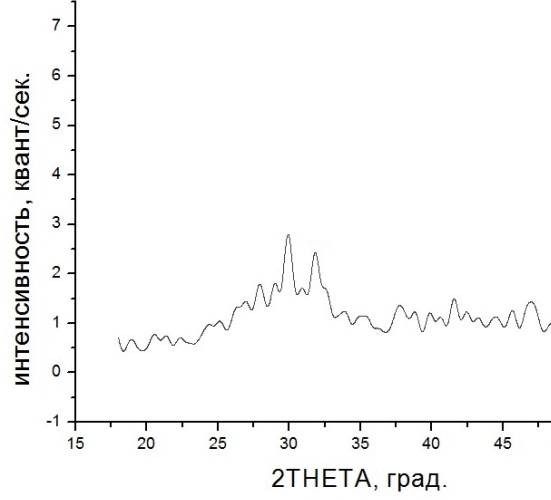
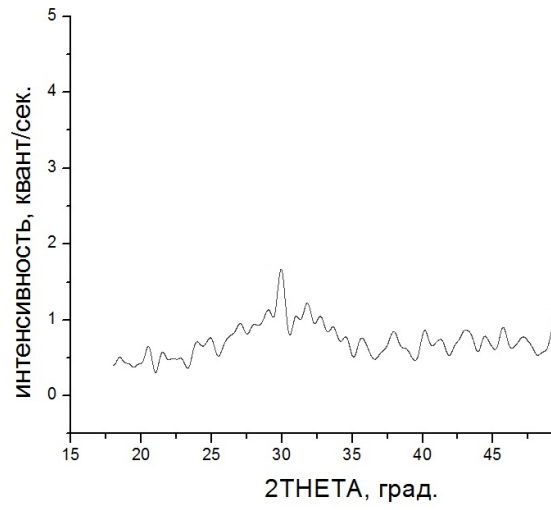


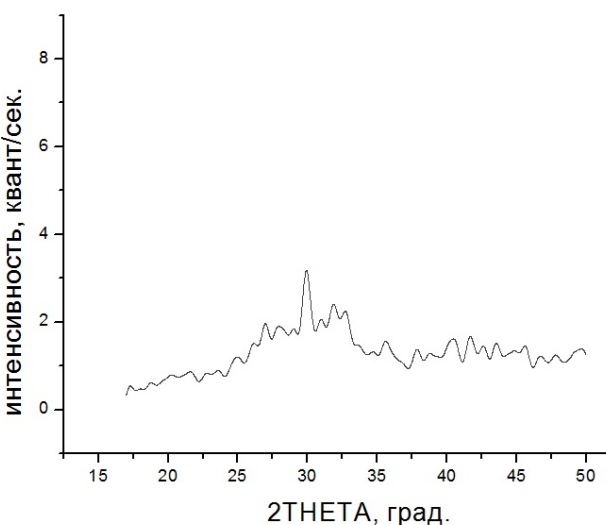
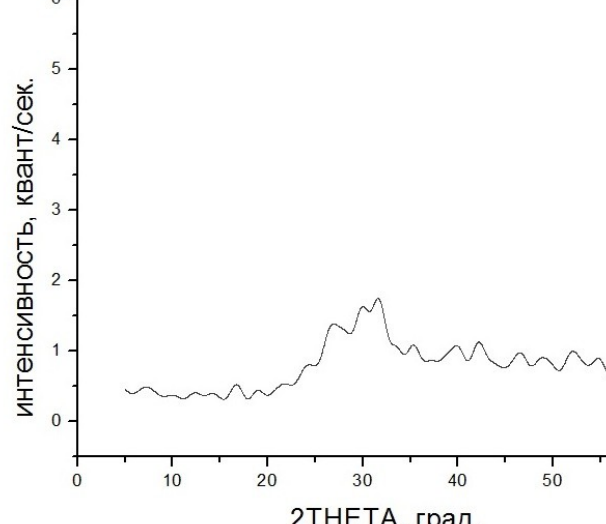
Рисунок 4.7 – Кинетика нефтепоглощения одиночным образцом сорбента размером 20x18x12 мм, полученного из фосфатного стекла с использованием 1 г торфа

С целью изучения влияния условий синтеза и вызываемой этим химической микронеоднородности на структуру получаемого материала, была синтезирована серия пеностёкол на основе фосфатного стекла с добавлением ортоборной кислоты и вспенивающих агентов: $(NH_4)_2HPO_4$ и торфа, вводимыми в различных соотношениях (таблица 4.6).

Таблица 4.6 – Состав пеностеклянного материала и его рентгенограмма

Состав, масс. % сверх 100 масс% фосфатного стекла	Дифрактограмма	Описание
$(NH_4)_2HPO_4$ – 15; торф – 2; H_3BO_3 – 2		Рентгенограмма образца с наиболее ярко выраженной дифракционной структурой пиков на фоне аморфной фазы с указанием углов 2θ в градусах
$(NH_4)_2HPO_4$ – 15; торф – 2; H_3BO_3 – 6		Рентгенограмма образца с более ярко выраженными дифракционными рефлексиями на фоне аморфной фазы. Над пиками указаны углы рассеяния рентгеновских лучей в градусах
$(NH_4)_2HPO_4$ – 15; торф – 2; H_3BO_3 – 10		Рентгенограмма образца с некоторой кристаллографической структурой на фоне аморфной фазы с указанием углов 2θ в градусах

Продолжение таблицы 4.6

$(NH_4)_2HPO_4$ – 15; торф – 2; H_3BO_3 - 12		Рентгенограмма образца с аморфной фазой, на фоне которой наблюдается слабый дифракционный пик при угле рассеяния рентгеновских лучей 2θ в градусах
$(NH_4)_2HPO_4$ – 15; торф – 1; H_3BO_3 - 10		Рентгенограмма аморфного образца

1. На всех образцах (№1-5) достаточно отчётливо присутствует аморфная фаза примерно в диапазоне углов 2θ от 25° до 35° .

2. На всех образцах, кроме образца №5, наблюдается более или менее выраженная структура дифракционных рефлексов.

3. Сравнение двух образцов (№3 и №5) с одинаковым содержанием H_3BO_3 10% показывает, что образец №5 с 1% торфа чисто аморфный, а в образце №3 с 2% торфа наблюдается некоторая структура дифракционных пиков.

Был выбран состав шихты №5 для получения пеностекла и дальнейшего изучения пористости и удельной поверхности.

При верности предположения о решающей роли влияния химически микронеоднородного строения стекла на высоту максимума на кинетической

кривой нефтепоглощения следует ожидать, что увеличение степени химической микронеоднородности должно приводить к увеличению высоты максимума. Указанное действительно имеет место, что видно из сравнения данных, представленных в таблицах 4.3; 4.4; 4.5; 4.7 и на рисунке 4.6, кривая 1 и на рисунке 4.8.

Таблица 4.7 – Значения сорбционной ёмкости нефтесорбента на основе фосфатного стекла $K_2O-(Mg, Ca)O-P_2O_5 + (NH_4)_2HPO_4$, вспененного с помощью 1 масс % с дополнительным введением H_3BO_3 , от времени выдержки

Время	Сорбционная ёмкость, г/г			
	№ опыта			Среднее
	1	2	3	
0,0	0,000	0,000	0,000	0,000
5,0	1,020	1,032	1,035	1,029
7,5	1,272	1,258	1,298	1,276
10,0	1,282	1,289	1,278	1,283
12,5	1,178	1,177	1,169	1,175
15,0	1,102	1,116	1,129	1,116
20,0	1,080	1,088	1,088	1,085
30,0	1,030	1,045	1,025	1,033
60,0	1,025	1,017	1,025	1,022
120,0	0,980	0,970	1,065	1,005
360,0	1,025	1,014	1,006	1,015

Если высота максимума $h_1 = 0,1$ г/г (рисунок 4.6, кривая 1), то высота максимума $h_4 = 0,28$ г/г (рисунок 4.8). На рисунке 4.8 приведены результаты исследования неорганического сорбционного пеностеклянного материала, полученного с использованием 1 масс. % торфа сверх 100 масс. % фосфатного стекла (как на рисунке 4.6, кривая 1) с дополнительным введением 10 масс. % H_3BO_3 (сверх 100 масс. % фосфатного стекла). Введение H_3BO_3 способствует увеличению степени химической микронеоднородности.

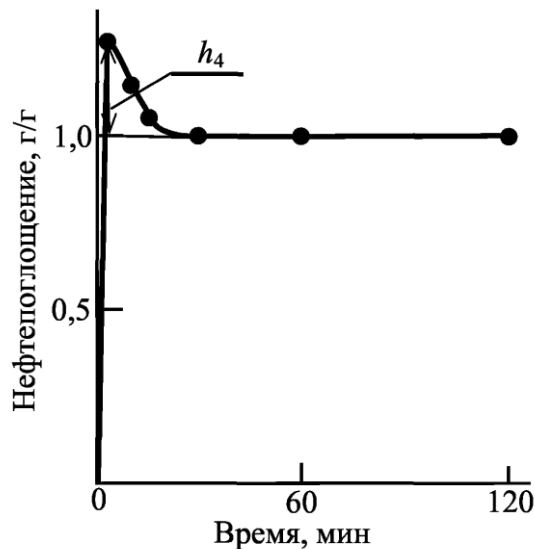


Рисунок 4.8 – Кинетика нефтепоглощения образцами сорбента фракции 3 – 6 мм из фосфатного пеностекла, полученного с использованием 1 масс. % торфа и 10 масс. % H_3BO_3 на 100 г стекла полученных пеностекол за счет образования боратных фрагментов структуры

Анализ данных, полученных при обработке результатов измерения площади поверхности и пористости исследованных сорбентов, а также их максимальной нефтеемкости однозначно подтверждает определяющую роль соотношения микро- и мезопор в величине нефтеемкости сорбентов. На рисунке 4.9 представлены результаты для четырех серий эксперимента: I – нефтесорбент (4 масс. % торфа); II – нефтесорбент (2 масс. % торфа); III – нефтесорбент (1 масс. % торфа); IV – нефтесорбент (1 масс. % торфа, 10 масс. % H_3BO_3). Увеличение объемной доли мезопор (уменьшение объемной доли микропор) приводит к росту нефтеемкости сорбентов [117].

Сводные данные по пористости и удельной поверхности материалов, полученных при термическом синтезе фосфатного стекла при дополнительном введении в шихту как торфа, так и боратов приведены в таблице 4.6.

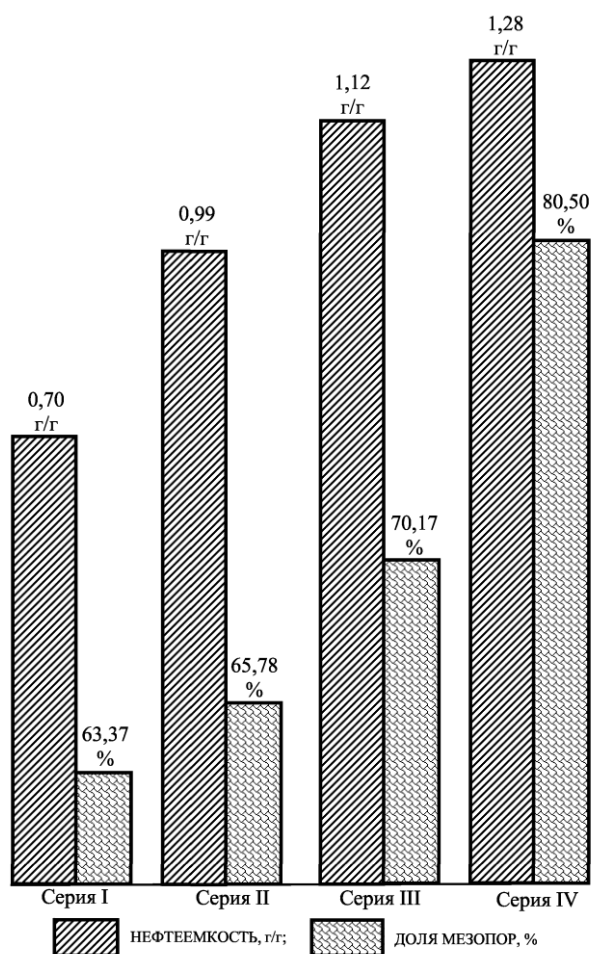


Рисунок 4.9 – Объемная доля мезопор и максимальная нефтеемкость исследованных сорбентов

Таблица 4.6 – Данные по пористости и удельной поверхности пеностеклянных материалов

Параметры	Серия I	Серия II	Серия III	Серия IV
	Добавки, введенные сверх 100 г стекла			
	4 г торфа	2 г торфа	1 г торфа	1 г торфа + 10 г H ₃ BO ₃
Удельный объем микропор $V_{\text{уд. микро}} \cdot 10^3, \text{ см}^3 / \text{ Г}$	3,15	3,07	2,49	2,34
Объемная доля микропор, %	36,63	34,22	29,83	19,45
Удельный объем мезопор, $V_{\text{уд. мезо}} \cdot 10^3, \text{ см}^3 / \text{ Г}$	5,45	5,90	5,86	9,69
Объемная доля мезопор, %	63,37	65,78	70,17	80,5
Удельная площадь поверхности пор, м ² /Г	9,85	9,61	8,85	11,59

Продолжение таблицы 4.6

Удельная площадь поверхности микропор, м ² /г	7,38	5,62	5,39	4,02
Доля удельной поверхности микропор, %	74,42	58,38	60,90	34,69
Удельная площадь поверхности мезопор, м ² /г	2,52	3,99	3,46	7,57
Доля удельной поверхности мезопор, %	25,58	41,52	39,10	65,31

4.4 Выводы по четвертой главе

Глава 4 направлена на обоснование третьего защищаемого положения.

1. Получены кинетические кривые зависимости сорбции нефтепродуктов на пеностеклах от времени контакта, вид которых существенно отличается от классических.

2. На основе представлений о специфике стеклообразного состояния поверхности, было предложено объяснение наблюдаемого характера кинетических кривых неорганических нефтесорбентов аморфной природы

3. Было доказано, что на величину максимума, наблюдаемого в начальный период времени на кинетических кривых сорбции, оказывает влияние химический состав синтезируемого пеностеклянного нефтесорбента. В то же время, известно, что именно химический состав стекла в первую очередь обуславливает ту или иную степень химической микронеоднородности поверхности стекла. Таким образом, доказана связь между наличием (и долей) химически неоднородных неэквивалентных участков на поверхности аморфного стеклообразного сорбента и наблюдаемыми особенностями (величиной максимума в начальный период времени) на кинетических кривых сорбции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой обоснованы технологические решения по получению регенерируемого и плавучего неорганического нефтесорбента на основе фосфатного пеностекла.

По результатам выполнения диссертационной работы сделаны следующие выводы и рекомендации:

1. На основе изучения объективной взаимосвязи между исходными материалами, техническими решениями производства и свойствами конечного продукта разработаны научно-технологические основы получения неорганических сорбционных материалов нового поколения и дополнены теоретические представления о процессах структурообразования при получении пеностеклянных материалов на основе фосфатного стекла системы $K_2O-(Mg, Ca)O-P_2O_5$.

2. С помощью теоретических данных и путем подбора рецептурно-технологических решений обоснован и экспериментально подтвержден выбор режима термического синтеза фосфатного пеностекла: спекание и вспенивание в течение 30 мин при температуре 700°C основного компонента шихты - фосфатного стекла системы $K_2O-(Mg, Ca)O-P_2O_5$ при добавлении вспенивающего агента – $(NH_4)_2HPO_4$. Установлено, что дополнительное введение в шихту торфа обеспечивает получение при термическом синтезе нового плавучего пеностеклянного материала на основе фосфатного стекла системы $K_2O-(Mg, Ca)O-P_2O_5$.

3. Установлены закономерности, согласно которым при дополнительном введении в шихту экспериментально полученных неорганических пеностеклянных материалов вспенивающей и выгорающей добавки торфа в зависимости от количества внесенного торфа (в количестве 1, 2, 4 масс. %) формируется пористая структура пеностеклянного материала: плотность пеностекла – 0,28, 0,80, 0,95 г/см³; удельный объем мезопор в теле пеностекла – 70,2, 65,8, 63,4 %; удельная площадь поверхности пеностекла – 8,85, 9,61,

9,85 м²/г; плавучесть более 40 дней.

4. С помощью рентгеноструктурного анализа проведено исследование влияния рецептурно-технологических характеристик на структуру поверхности пеностеклянного материала (аморфное (стеклообразное) или кристаллическое).

5. Получены кинетические кривые сорбции нефти и ДТ и обоснован специфический характер кинетических кривых сорбции нефти и ДТ неорганическими пеностеклянными материалами на основе промышленных силикатных вспененных соединений и синтезированных в лабораторных условиях фосфатных пеностекол системы $K_2O-(Mg, Ca)O-P_2O_5$. Наличие максимума на кинетической кривой поглощения нефтесорбентов на основе пеностекол с аморфным (стеклообразным) характером поверхности объясняется отсутствием дальнего порядка в стеклообразных материалах и их химически микронеоднородным строением, что приводит к росту смачивания и более интенсивному действию капиллярных сил в пространстве порозности между образцами сорбента, что в особенности подтверждено опытами с борофосфатными стеклами, обладающими наибольшим максимумом на кривой поглощения. Установлено, что максимальное нефтепоглощение сорбентов является функцией объемной доли микро- и мезопор.

6. За счет спекания и вспенивания стекла системы $K_2O-(Mg, Ca)O-P_2O_5$ получен материал нового поколения – неорганический регенерируемый нефтесорбент, позволяющий исключить вторичное загрязнение водоемов, а также не допустить переноса чужеродных компонентов из состава в воду; может эффективно использоваться в широких температурных режимах, в том числе при температурах близких к 0°С, иметь высокую плавучесть и находиться на поверхности воды неограниченный промежуток времени.

Результаты по термическому синтезу фосфатных пеностекол системы $K_2O-(Mg, Ca)O-P_2O_5$, а также полученные данные по физико-химическим свойствам неорганических нефтесорбентов служат базисом для дальнейшего изучения и модернизации составов с целью получения экологичных нефтесорбентов с большей емкостью по отношению к нефти и нефтепродуктам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андресон, Р.К. Охрана окружающей среды от загрязнения нефтью и промышленными сточными водами / Р.К. Андерсон, Р.Х. Хазинов // Обзор информ. Сер. Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности. – М.: ВНИИОЭНГ, 1978. – 39 с.
2. Аренс, В.Ж. Очистка окружающей среды от углеводородных загрязнений / В.Ж. Аренс, А.З. Саушкин, О.М. Гридин. – Москва: Изд-во «Интербук», 1999. – 371 с.
3. Аренс, В.Ж., Гридин О.М. Эффективные сорбенты для ликвидации нефтяных разливов / В.Ж. Аренс, О.М. Гридин // Экология и промышленность России. – 1997. – С. 32-37.
4. Артемов, А.В. Современные технологии очистки нефтяных загрязнений / А.В. Артемов // Нефть. Газ. Промышленность. – 2004. – № 5. – С.24.
5. Байдаков, Л.А. О некоторых деталях расчета стеклообразующей способности ряда конкретных веществ / Л.А. Байдаков, Л.Н. Блинов // Физ. и хим. стекла. – 1989. – Т. 15, № 2. – С. 297-301.
6. Бальмаков, М.Д. О многообразии структур / М.Д. Бальмаков // Физ. И хим. стекла. – 1989. – Т. 15, № 2. – С. 293-295.
7. Берзудько, О.В. Гидрофобный перлит и его применение для очистки воды от нефтяного загрязнения / О.В. Берзудько [и др.] // Обзор информ. ВНИИОЭНГ. Сер. Транспорт и хранение нефти и нефтепродуктов. – М.,1985. – 53 с.
8. Бессмертный, В.С. Получение защитно-декоративных покрытий на стеновых материалах методом плазменного оплавления: Монография / В.С. Бессмертный, Н.И. Бондаренко, И.Н. Борисов, Д.О. Бондаренко. – Белгород: БГТУ им. В.Г. Шухова, 2014. – 124 с.
9. Бордунов, В.В. Полимерные волокнистые сорбенты для сбора нефти. / В.В. Бордунов, Е.О. Коваль, И.А. Соболев // Нефтегазовые технологии. – 2000. – № 6. – С. 30 – 31.
10. Борисова, З.У. Халькогенидные полупроводниковые стекла З.У. Борисова. – Л., 1983. – 344 с.

11. Борисова, З.У. Химия стеклообразных полупроводников / З.У. Борисова. – Л., 1972. – 248 с.
12. Василенко, Т.А. Очистка фосфатсодержащих сточных вод модифицированным шлаком электросталеплавильного производства: Автореф. дис ... канд. техн. наук: 03.00.16 / Г.А. Василенко. – М., 2005. – 18 с.
13. Вейцер, Ю.И. Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки воды / Ю.И. Вейцер, О.Н. Минц. – М.: Стройиздат, 1985. – 200 с.
14. Вергунова, Е.А. Полевые исследования влияния загрязнения территорий нефтью на флору высших растений / Е.А. Вергунова // Нефтепромысловое строительство. – 1985. – № 8. – С. 17-18.
15. Владимиров, В.А. Аварийные и другие несанкционированные разливы нефти / В.А. Владимиров, П.Ю. Дубнов // Стратегия гражданской защиты: проблемы и исследования. – 2013. – С. 365-382.
16. Вячеславов, А.С. Определение площади поверхности и пористости материалов методом сорбции газов. Методическая разработка / А.С. Вячеславов, М. Ефремова // А.С. Вячеславов, М. Ефремова. М.: Изд-во МГУ им. Ломоносова, 2011. – 65 с.
17. Гвоздев, В.Д. Очистка производственных сточных вод и утилизация осадков / В.Д. Гвоздев, Б.С. Ксенофонов – М.: Химия, 1988. – 112 с.
18. Гизатуллин, Б.И. Особенности молекулярной подвижности и фазовых переходов жидкостей, адсорбированных на поверхности пористых стекол вусог: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Гизатуллин Булат Ильдарович. – Казань, 2013. – 26 с.
19. Горжакин, Г.И. Сорбенты для сбора нефти: сравнительные характеристики и особенности применения / Г.И. Горжакин, Л.И. Пинчукова. – Трубопроводный транспорт нефти. – 2000. – № 4. – С. 12-17.
20. ГОСТ 33627-2015 «Уголь активированный. Стандартный метод определения сорбционных характеристик адсорбентов».
21. Губкина, Т.Г. Способы получения гидрофобных сорбентов нефти модификацией поверхности вермикулита органосилаксанами / Т.Г. Губкина,

А.Т. Беляевский, В.А. Маслобоев // Вестник МГТУ. Т. 14. – №4. – 2011. – С. 767-773.

22. Демидович, Б.К. Пеностекло / Б.К. Демидович // Минск: Наука и техника, 1975.

23. Демидович, Б.К. монография «Производство и применение пеностекла / Б.К. Демидович // Наука и техника. – 1972. – 304 с.

24. Джакупова, И.Б. Влияние транспортировки нефти на окружающую среду Западного Казахстана / И.Б. Джакупова, А.Ж. Бажанов // Инновационная наука. – 2015. – № 5. – С. 225-227.

25. Дмитриук, А.В. Явление сегрегации активатора и пего спектроскопические следствия / А.В. Дмитриук, Г.О. Карапетян, Л.В. Максимов // ЖПС. – 1975. – Т. 22, № 1. – С. 153 – 182., Лазерные фосфатные стекла / под ред. М.Е. Жаботинского. – М.: Наука, 1980. – 352 с.

26. Жданов, С.П. Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел / С.П. Жданов. – М.: Изд-во АН СССР, 1958. – 117 с.

27. Закис, Ю.Р. Дефекты и флуктуации структуры в стеклообразных системах / Ю.Р. Закис // Физ. и хим. стекла. – 1989. – Т. 15, № 2. – С. 289-292.

28. Иванов, В.А. Ликвидация аварийных разливов нефти и нефтепродуктов: Учеб. пособие / В.А. Иванов [и др.]. – Тюмень: ТюмГНГУ, 2004. – 44 с.

29. Каменщиков, Ф.А. Нефтяные сорбенты / Ф.А. Каменщиков, Е.И. Богомольный // Москва-Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2005. – 268 с.

30. Карапетян, Г.О. Экологически безопасное стеклообразное удобрение «Агровитаква-AVA», восстанавливающее природные ресурсы / Г.О. Карапетян, К.Г. Карапетян, В.Е. Коган // Юбилейная научно-техническая конференция, посвященная 85-летию А.М. Прохорова и 10-летию образования АИН РФ: Сб. тр. Под ред. В.В. Рыбина. – СПб.: СПбГТУ, 2001. – С. 56 – 60.

31. Карапетян, К.Г. Технология удобрений и биосорбентов на основе фосфатных стекол: дис... докт. техн. наук: 05.17.01 / К.Г. Карапетян. – СПб, 2021. – 330 с.

32. Качалов, Н.Н. Стекло / Н.Н. Качалов. – М.: изд-во АН СССР, 1959. – 185 с.
33. Квасников, Е.И. Микроорганизмы – деструкторы нефти в водных объектах / Е.И. Квасников, Т.Н. Ключникова – Киев: Наукова думка, 1981. – 192 с.
34. Кесельман, Г.С. Защита окружающей среды при добыче, транспорте и хранении нефти и газа / Г.С. Кесельман, Э.Л. Махмудбеков – М.: Недра, 1981. – 256 с.
35. Ковалева, Н.Г. Биохимическая очистка сточных вод предприятия химической промышленности / Н.Г. Ковалева, В.Г. Ковалев. – М.: Химия, 1987. – 160 с.
36. Коган, В.Е. Нефтесорбенты на основе стекол системы $K_2O-(Mg, Ca)O-P_2O_5$ и кинетика поглощения ими нефти и нефтепродуктов / В.Е. Коган, П.В. Згонник, Т.С. Шахпаронова, Д.О. Ковина // Международный научно-исследовательский журнал. – № 11 (42). – 2015.
37. Коган, В.Е. Физико-химические аспекты получения нефтесорбентов из фосфатных пеностекол и кинетика нефтепоглощения / В.Е. Коган, П.В. Згонник, Т.С. Шахпаронова, Д.О. Ковина // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. – №04 (63). Ч. I. – 2014. – С. 33-36. – ISSN 2073-0071.
38. Коган, В.Е. Миграция носителей заряда в стеклах с различной природой 239 проводимости: Дис... докт. хим. наук: 02.00.04 / В.Е. Коган. – СПб, 1991. – 441 с.
39. Кокорина, В.Ф. Полимерные представления Р.Л. Мюллера и В.В. Тарасова и классические аспекты стеклообразования / В.Ф. Кокорина // Сб. докл. Всесоюзного семинара «Новые идеи в физике стекла», посвященного памяти профессора В.В. Тарасова. – М., 1987. – С. 3-10.
40. Кравченко, В.Б. Лазерные фосфатные стекла (обзор) / В.Б. Кравченко, Ю.П. Рудницкий // Квантовая электроника. – 1979. – Т. 6, № 4. – С. 661-689.

41. Крийт, М.Е. Электрические свойства и структура стеклообразных твердых электролитов на основе оксидов кремния и фосфора: дис. ... канд. хим. наук: 05.17.03 / М.Е. Крийт. – СПб, 2013. – 170 с.

42. Лазерные фосфатные стекла / под ред. М.Е. Жаботинского. – М.: Наука, 1980. – 352 с.; Фазовые превращения фосфатов магния при нагревании / Л.Б. Хорошави [и др.] // Неорг. матер. – 1969. – Т. 5, № 9. – С. 1566-1572.

43. Лиштван, И.И. Основные свойства торфа и методы их определения / И.И. Лиштван, Н.Т. Король // – Мн.: Наука и техника, 1975. – 320 с.

44. Лыков, Л.Я. Явление переноса в капиллярно-пористых телах / Л.Я. Лыков. – Минск, 1966. – 448 с.

45. Маневич, В.Е. Закономерности формирования пеностекла / В.Е. Маневич, К.Ю. Субботин // Стекло и керамика. – 2008. – № 5. – С. 18-20.

46. Марченко, Л.А. Влияние совместно-осажденных гидроксидов на сорбцию ионов тяжелых металлов [Текст] / Л.А. Марченко, А.А. Марченко // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2009. – Том 9. – № 6. – С. 868-877.

47. Мерициди, И.А. Локализация – один из важнейших этапов в ликвидации чрезвычайных ситуаций, обусловленных разливами нефти и нефтепродуктов на акваториях / И.А. Мерициди, А.В. Шлапаков, // Территория нефтегаз. – 2005. – №12. – С.64-67.

48. Мюллер, Р.Л. Опыт нахождения структурно-химической зависимости коэффициента преломления стекол / Р.Л. Мюллер // ЖПХ. – 1963. – Т. 36. – № 10. – С. 2154-2163.

49. Мюллер, Р.Л. Совецание по «стеклообразному состоянию» / Р.Л. Мюллер // ЖПХ. – 1940. – Т. 13, № 3. – С. 478-480.

50. Мюллер, Р.Л. Строение твердых стекол по данным электропроводности / Р.Л. Мюллер // Изв. АН СССР, сер. физ. – 1940. – Т. 4. – № 4. – С. 607-615.

51. Мюллер, Р.Л. Структурно-химическая природа стекол и коэффициент преломления / Р.Л. Мюллер // Труды ГОИ. – 1963. – Т. 31, № 160. – С. 204-213.

52. Мюллер, Р.Л. Химические особенности полиморфных стеклообразующих веществ и природа стеклообразования / Р.Л. Мюллер // Стеклообразное состояние. – М. – Л., 1980. – С. 61-71.

53. Мюллер, Р.Л. Химия твердого тела и стеклообразное состояние / Р.Л. Мюллер // Химия твердого тела. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1965. – С. 9-63.

54. Мюллер, Р.Л. Электропроводность стеклообразных веществ: Сб. трудов /Р.Л. Мюллер. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1968. – 251 с; Мюллер, Р.Л. Химические особенности полиморфных стеклообразующих веществ и природа стеклообразования / Р.Л. Мюллер // Стеклообразное состояние. – М. – Л., 1980. – С. 61-71.

55. Немилов, С.В. Валентно-конфигурационная теория вязкого течения переохлажденных стеклообразующих жидкостей и ее экспериментальное обоснование / С.В. Немилов // Физ. и хим. стекла. – 1978. – Т. 4, № 2. – С. 129-148.

56. Немилов, С.В. Оптическое материаловедение: Оптические стекла. Учебное пособие, курс лекций / С.В. Немилов. – СПб: СПбГУ ИТМО, 2011. – 175 с.

57. Немилов, С.В. Развитие представлений о характере внутренних изменений систем при переходе стекло – жидкость / С.В. Немилов // Физ. и хим. стекла. –1980. – Т. 6. – № 3. – С. 257-268.

58. Орлов, Д.С. Сорбционная способность торфянистых почв и их роль в формировании состава почвенно-грунтовых вод / Д.С. Орлов, И.И. Лыткин // Водные ресурсы – 1983. – № 1. – С. 81-93.

59. Палкина, К.К. Кристаллохимия конденсированных фосфатов / К.К. Палкина // Изв. АН СССР, сер. неорг. мат. – 1978. –Т. 14. – № 5. – С. 789-802.

60. Патент РФ 2181701. Биопрепарат «АВАЛОН» для очистки объектов окружающей среды от нефти и нефтепродуктов, способ его получения / И.Ю. Лимбах, Г.О. Карапетян, К.Г. Карапетян. - 2000115602/13; заявл. 20.06.2000; опубл. 27.04.2002; Бюл. №12.

61. Патент РФ 2417170. Способ получения блочного пеностекла / В.С. Бессмертный [и др.]; патентообладатель(и): Общество с ограниченной

ответственностью «Пеностекло». – 2009104671/03; заявл. 11.02.2009; опубл. 11.02.2009; Бюл. № 12.

62. Патент РФ 2417958. Способ получения пеностекла и состав для пеностекла / С.Ю Никонов. – 2010113830/03; заявл. 09.04.2010; опубл. 10.05.2011; Бюл. №13.

63. Патент РФ 2484029. Сырьевая смесь для изготовления пеностекла / О.В. Казьмина [и др.]; патентообладатель(и): Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет». – 2011140665/03; заявл. 06.10.2011; опубл. 10.06.2013; Бюл. №16.

64. Патент РФ 2681157. Фракционный утеплитель из вспененного стекла для железнодорожного строительства / А.Б. Фефелов, М.Л. Никулин; патентообладатель(и): Общество с ограниченной ответственностью «АЙСИЭМ ГЛАСС КАЛУГА». – 2017130375; заявл. 28.08.2017; опубл. 04.03.2019; Бюл. №7.

65. Патент РФ 2479348. Сорбент для сбора нефти и способ его получения / В.Е. Лекторская [и др.] – 2011137346/05; заявл. 31.08.2011; опубл. 20.04.2013; Бюл. №11.

66. Патент РФ 2318592. Сорбент для очистки почвы от нефтепродуктов / В.В. Чаков. – 2006142599/15; заявл. 01.12.2006; опубл. 10.03.2008; Бюл. № 7.

67. Патент РФ 2093640. Способ сорбции нефти или нефтепродуктов с поверхности воды / Дмитриева З.Т. [и др.]; заявители и патентообладатели: Дмитриева З.Т. [и др.]. – № 94030825/13; заявл. 18.08.94; опубл. 20.10.97.

68. Патент РФ 2198987. Сорбент для комплексной очистки воды и поверхности почвы от нефтепродуктов и тяжелых металлов / заявитель, патентообладатель: Всероссийский научно-исследовательский институт гидротехники и мелиорации им. А.Н. Костякова. – 2000132355/13; заявл. 25.12.2000; опубл. 20.02.2003.

69. Патент РФ 2625828. Шихта для получения пеностекла / Ю.А. Щепочкина. – 2016139902; заявл. 10.10.2016; опубл. 19.07.2017; Бюл. № 20.

70. Патент РФ 2371232. Способ очистки водной среды от нефте- и маслопродуктов / Бачурихин А.Л., Демин А.В.; заявители и патентообладатели: ООО «Региональная Экологическая Компания», Учреждение РАН Институт органической химии Н.Д. Зелинского. – № 2008126065/15; заявл. 27.06.08; опубл. 27.10.09.

71. Патент РФ 2681157. Фракционный утеплитель из вспененного стекла для железнодорожного строительства / А.Б. Фефелов, М.Л. Никулин; патентообладатель(и): ООО «АЙСИЭМ ГЛАСС КАЛУГА». – 2017130375; заявл. 28.08.2017; опубл. 04.03.2019; Бюл. № 7.

72. Патент РФ 2701951. Способ получения пеностекла / Е.В. Лазарев; патентообладатель(и): А.О. «Компания «СТЭС-Владимир». – 2019121517; заявл. 09.07.2019; опубл. 03.10.2019; Бюл. № 28.

73. ПНД Ф 16.1:2.21-98 «Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в пробах почв и грунтов флуориметрическим методом с использованием анализатора жидкости «ФЛЮОРАТ-02».

74. Пронкин, А.А. Исследование в области физической химии галогенсодержащих фосфатных стекол: Дис... докт. хим. наук: 02.00.04 / А.А. Пронкин. – Л., 1979. – 379 с.

75. Прянишников, В.П. Ковалентная модель кремнезема и общие закономерности стеклообразования / В.П. Прянишников // Стеклообразное состояние. – Л., 1971. – С. 55-69.

76. Пучка, О.В. Плазмохимические методы получения покрытий на поверхности пеностекла / О.В. Пучка, В.С. Бессмертный, С.В. Сергеев, С.С. Вайсера // Вестник белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2013. – № 3. – С. 147-150.

77. Свергузова, С.В. Комплексное обезвреживание сточных вод, утилизация осадков водоочистки и вторичное использование гипсо- и металлсодержащих промышленных отходов: Автореф. дис ... докт. техн. наук: 03.00.16 / С.В. Свергузова. – Казань, 2008. – 38 с.

78. Свиридов, В.В. Регулирование смачиваемости тонкодисперсных материалов с помощью органических модификаторов / В.В. Свиридов, А.Ф. Никифоров // Известия Челябинского научного центра. – 2004. – № 1(22). – С. 153-158.

79. Смирнов, А.Д. Сорбционная очистка воды / А.Д. Смирнов // Л.: Химия, 1982. – 168 с.

80. Собянина Д.О. Кинетика нефтепоглощения сорбентами на основе фосфатных стекол / Д.О. Собянина, А.С. Лебедева, В.Е. Коган // Химия и химическое образование XXI века: сборник материалов V Всероссийской студенческой конференции с международным участием, посвященной Международному году Периодической таблицы химических элементов. – СПб: РГПУ им. А.И. Герцена, 2019. – с. 123-124.

81. Соломонюк, Н.С. Повреждаемость блоков плавучести из пеностекла для подводных аппаратов / Н.С. Соломонюк // Восточно-Европейский журнал передовых технологий.– 2011. – № 4 (52). – С. 43-47.

82. Тарасов, В.В. Полимерное строение борного ангидрида и натриевооборотных стекол / В.В. Тарасов // Стеклообразное состояние: Сб. науч. тр. – Минск, 1964. – Т. 3. – №. 4. – С. 112-119.

83. Тимофеев, Д.П. Кинетика адсорбции / Д.П. Тимофеев. – М.: Изд. Академии наук, 1962. – 250 с.

84. Фельц, А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела / А. Фельц. – М.: Мир, 1986. – 558 с.

85. Филипович, В.Н. О природе и взаимосвязи изменений свойств стекол при стекловании / В.Н. Филипович, А.М. Калинина // Стеклообразное состояние. – Л., 1971. – С. 28-34.

86. Филипович, В.Н. Проблема связи структуры стекла с его способностью к объемной кристаллизации / В.Н. Филипович, А.М. Калинина, В.М. Фокин // Стеклообразное состояние. – Л., 1983. – С. 124-131.

87. Фролов, Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю.Г. Фролов. – М.: ООО ТИД «Альянс», 2004. – 484 с.

88. Хлесткин, Р.Н. Ликвидация разливов нефти при помощи синтетических органических сорбентов / Р.Н. Хлесткин, Н.А. Самойлов, А.В. Шеметов // Экология. – 1999. – № 2. – С.46-49.

89. Чанг, Ч.И.Д. Исследование сорбционной способности сорбента для ликвидации нефтеразливов на основе пенополиуретана и хитина / Ч.И.Д. Чанг, Л.А. Зенитова // Вестник ПНИПУ. – №2. – 2019.

90. Шилл, Ф. Пеностекло. / Ф. Шилл // М.: Стройиздат, 1965.

91. Школьников, Е.В. К определению стеклообразующей способности неорганических расплавов / Е.В. Школьников // Физ. и хим. стекла. – 1985. – Т. 11. – № 4. – С. 501-504.

92. Школьников, Е.В. Парциальные величины и особенности строения халькогенидных стеклообразных полупроводников / Е.В. Школьников // Физ. И хим. стекла. – 1977. – Т. 3. – № 4. – С. 356-368.

93. Эрих, В.Н. Химия и технология нефти и газа / В.Н. Эрих, М.Г. Расина, М.Г. Рудин. – Л.: Химия, 1977. – 424 с.

94. Яценко, Е.А. Разработка составов легкоплавких фосфатных стеклоэмалевых покрытий для алюминия на основе композиций в системе $R_2O - TiO_2 - Al_2O_3 - V_2O_5 - P_2O_5$ / Е.А. Яценко // Физ. и хим. стекла. – 2011. – Т. 37. – № 1. – С. 390-392.

95. Яценко, Е.А. Исследование возможности применения органических веществ как порообразователя при синтезе пеностекла / Е.А. Яценко [и др.] // Физика и химия стекла. – 2019. – Т. 45. – № 2. – С. 189.

96. Adebajo, M.O. Porous materials for oil spill cleanup: a review of synthesis and adsorbing properties / M.O. Adebajo [et al.] // Journal of Porous Materials. – 2003. – V. 10 (3) – P. 159 – 170.

97. Aguilera, F. Review on the effects of exposure to spilled oils on human health / F. Aguilera, J. Méndez, E. Pásaro, B. Laffon // J. Appl. Toxicol. – 2010. – № 30. – P. 291-301.

98. Annunciado, T.R. Experimental investigation of various vegetable fibers as sorbent materials for oil spills / T.R. Annunciado, T.H.D. Sydenstricker, S.C. Amico // *Mar. Pollut. Bull.* – 2005. – V.50. – P.1340-1346.

99. Bastani, D. Study of oil sorption by expanded perlite at 298.15 K / D. Bastani [et al.] // *Sep. Purif. Technol.* – 2006. – V. 52. – P. 295-306.

100. Bayer G. Foaming of borosilicate glasses by chemical reactions in the temperature range 950–1150°C / G. Bayer // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1980. – V. 38–39. – Part 2. – P. 855.

101. Bayer, G., Koese S. Reaction of foaming additives with waste glass powders in the preparation of lightweight materials / G. Bayer, S. Koese // *Riv. Stn. Sper. Vetro.* – 1979. – V. 9. – P. 310.

102. Bessmertnyi, V.S. Evaluation of the competitiveness of wall building materials with glassy protective-decorative coatings obtained by plasma fusing / V.S. Bessmertnyi [et al.] // *Glass and Ceramics.* – 2015. – V. 72. – Issue 1-2. – P. 41-46.

103. Brusatin, G. / G. Brusatin, G. Scarinci, L. Zampieri, P. Colombo // *Proc. XIXth Int. Congress on Glass, Edinburgh, Scotland.* – 2001. – V. 2. – P. 17.

104. Cao, Q. Structure and mechanical properties of shape memory polyurethane based on hyperbranched polyesters / Q. Cao, P. Liu. // *Polym. Bull.* – 2006. – V. 57. – P. 889-899.

105. da Silva, R.C. Foam glass using sodium hydroxide as foaming agent: Study on the reaction mechanism in soda-lime glass matrix / R.C. da Silva [et al.] // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2019. – V. 511. – P. 177.

106. da Conceição, A.A. Characteristics of the tree named “SUMAUMA” as potential natural resource for the oil absorption / A.A. da Conceição // *Промышленность. Экология. Безопасность: материалы конференции.* – Уфа, 2005. – С. 51-52.

107. Eds. Scheffler, M. Cellular Ceramics: Structure, Manufacturing, Properties and Applications / M. Eds. Scheffler, P. Colombo // Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. – 2005.

108. Enke, D. Multi-technique structural characterization of glass foams with complex pore structures obtained through phase separation / D. Enke, C.S. [et al.] // *Mater. Chem. Front.* – 2021. – № 5. – 4615. DOI: 10.1039/d1qm003831.

109. Ewais, E.M.M. Optimal conditions and significant factors for fabrication of soda lime glass foam from industrial waste using nano AlN / E.M.M. Ewais [et al.] // *J. Alloys Compd.* – 2018. – V. 747. – P. 408.

110. Fabbri, D. Properties of a potential biofuel obtained from soybean oil by transmethylation with dimethyl carbonate / D. Fabbri, V. Bevoni, M. Notari, F. Rivetti // *Fuel.* – 2007. – V. 86(5-6). – P. 690.

111. Guo, Y. Novel glass ceramic foams materials based on polishing porcelain waste using the carbon ash waste as foaming agent / Y. Guo [et al.] // *Constr. Build. Mater.* – 2016. – V. 125. – P. 1093.

112. Hengchang, B. Highly enhanced performance of spongy graphene as oil sorbent / B. Hengchang [et al.] // *J. Mater. Chem. A.* – 2014. – V. 2. – P. 1652-1656.

113. Hengchang, B. Spongy graphene as a highly efficient and recyclable sorbent for oils and organic solvents / B. Hengchang [et al.] // *Advanced Functional Materials.* – 2012. – V. 22. – Issue 21. – P. 4421-4425.

114. Huang, C.-H. Application of water treatment sludge in the manufacturing of lightweight aggregate / C.-H. Huang, S.-Y. Wang // *Constr. Build. Mater.* – 2013. – V. 43. – P. 174.

115. Ivanov, K.S. Preparation and Properties of Foam Glass-ceramic from Diatomite / K.S. Ivanov // *J. Wuhan University of Technology - Mater. Sci. Ed.* – 2018. – V. 33. – № 2. – P. 273.

116. Kogan, V.E. The physicochemical bases of oil and oil products absorption by glassy sorbents / V.E. Kogan, **D.O. Sobjanina**, P.V. Zgonnik, T.S. Shakhparonova, Z.V. Suvorova // *Rasayan Journal of Chemistry.* – 2021. – №14(3). – P. 2006–2016. – ISSN 27197050; DOI 10.12912/27197050/133331.

117. Kogan, V.E. Factors determining the nature of kinetic curves of oil absorption by phosphate glass based absorbents / V.E. Kogan, I.T Zhadovskiy,

T.S. Shakhparonova, **D.O. Sobianina** // International Journal of Mechanical Engineering and Technology. – 2018. – V. 9, Issue 12. – P. 1232-1239.

118. Kogan, V.E. New sorption materials on the basis of glasses for localization and elimination of emergency oil spills and oil products / V.E. Kogan, T.S. Shakhparonova, **D.O. Kovina** // 16th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2016, 28 June– 6 July, Albena, Bulgaria, SGEM 2016 Conference Proceedings, 2016. – Book 5, V. 2. – P. 603-610.

119. Kogan, V.E. Specificity of the kinetics of oil absorption by sorbents based on phosphorus-containing foam glasses / V.E. Kogan, T.S. Shakhparonova, **D.O. Sobianina** // 18th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2018, 2 July – 8 July, Albena, Bulgaria, SGEM 2018 Conference Proceedings. – 2018. – V. 18. – Issue 5. – P. 831-836.

120. Kokorina, V.F. Glasses for infrared optics / V.F. Kokorina. – Boca Raton – New-York – London – Tokyo: CRC Press, 1996. – 236 p.

121. Kumpaneko, I.V. Application of sorbents to the collection of crude oil and refined product spills / I.V. Kumpaneko, A.V. Roschin, N.A. Ivanova, E.O. Panin, N.A. Sakharova // Russian journal of physical chemistry B. – 2015. – № 9 (2). – P. 295-299.

122. Kutchin, A. Protection of ground and water areas with use natural absorbents / A. Kutchin, V. Demin, E. Shubnitcina, M. Sazonov // London: Thomas Telford. – 2000. – V. 2. – 1486 p.

123. Liu, Y. Study on Factors Affecting Properties of Foam Glass Made from Waste Glass / Y. Liu [et al.] // J. Renewable Mater. – 2021. – V. 9. – № 2. – P. 237.

124. Onuma, C. Adsorption of hydrocarbons on organo-clays-implications for oil spill remediation / C. Onuma [et al.] // J. Colloid Interface Sci. – 2007. – V. 305. – P. 17-24.

125. Paulauskienė, T. The use of natural sorbents for spilled crude oil and diesel cleanup from the water surface / T. Paulauskienė, I. Jucikė, N. Juščenko, D. Baziukė // Water Air Soil Pollut. – 2014. – № 225. – P. 1959-1971.

126. Pei-shi, Qi. Improvement of oil/water selectivity by stearic acid modified expanded perlite for oil spill cleanup / Qi. Pei-shi [et al.] // Journal of Shanghai Jiaotong University (Science). – 2013. – V. 18, Issue 4. – P. 500-507.

127. Sasmal, N. Karmakar B. Preparation and characterization of novel foamed porous glass-ceramics / N. Sasmal, M. Garai, B. Karmakar // Mater. Charact. – 2015. – V. 103. – P. 90.

128. Sayed, S.A. Oil spill pollution treatment by sorption on natural cynanchum acutum / S.A. Sayed, A.S.S.M. El Sayed, A.M. Zayed // J Appl. Sci. Environ. Management. – 2003. – N 7 (2). – P. 63-68.

129. Sidik, S.M. Modified oil palm leaves adsorbent with enhanced hydrophobicity for crude oil removal / S.M. Sidik [et al.] // Chemical Engineering Journal. – 2012. – V. 203. – N 1 – P. 9-18.

130. Suni, S. Use of a by-product of peat excavation, cotton grass fibre, as a sorbent for oil spills / S. Suni [et al.] // Mar. Pollut. Bull. – 2004. – V. 49. – P. 916-921.

131. Tantan, L. The preparation of superhydrophobic graphene/melamine composite sponge applied in treatment of oil pollution / L. Tantan. [et al.] // J. Porous Mater. – 2005. – V. 22. – P.1573-1780.

132. Tsai, C.-C. Wang K.-S., Chiou I.-J. Effect of $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -flux ratio change on the bloating characteristics of lightweight aggregate material produced from recycled sewage sludge / C.-C. Tsai, K.-S. Wang, I.-J. Chiou // J. Hazard. Mater. B. – 2006. – V. 134. – P. 87.

133. Vaisman, I. Cellular glass obtained from non-powder preforms by foaming with steam / I. Vaisman, A. Ketov, I. Ketov // Ceram. Int. – 2016. – V. 42. – P. 15261.

134. Valliyappan, T. Pyrolysis of glycerol for the production of hydrogen or syn gas / T. Valliyappan, N.N. Bakshi, A.K. Dalai // Bioresour. Technol. – 2008. – V. 9(10). – P. 4476.

135. Westman, A.E.R. Constitution of sodium, potassium and lithium phosphate glasses / A.E.R. Westman, P.A. Gartaganis // J. Amer. Ceram. Soc. – 1957. – V. 40. – N 9. – P. 293-299.

136. Winter-Klein, A. Les formations des verres et le tableau periodique des elements / A. Winter-Klein // Verr. et refr. – 1955. – V. 9. – N 3. – P. 147-156.

137. Yatsenko, E.A. Investigation of a porous structure formation mechanism of a foamed slag glass based on the glycerol foaming mixture / E.A. Yatsenko, B.M. Goltsman, V.A. Smoliy, A.S. Kosarev // Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences. – 2016. – V. 7(5). – P. 1073.

138. Yatsenko, E.A. Peculiarities of foam glass synthesis from natural silica-containing raw materials / E.A. Yatsenko, B.M. Goltsman, L.V. Klimova, L.A. Yatsenko // J. Therm. Anal. Calorim. – 2020. – V. 142(1). – P. 119.

139. Yatsenko, E.A. Effect of P_2O_5 addition on Li_2TiO_3 crystallization with opacification of white single-layer glass enamel coatings / E.A. Yatsenko // Glass and Ceramics. – 2011. – V. 67. – Issue 11 – 12. – P. 390-392.

140. Yatsenko, E.A. Resource-conserving technology of heat-insulation-decorative glass-composite material based on ash-slag wastes / E.A. Yatsenko [et al.] // Glass and Ceramics. – 2015. – V. 72. – Issue 5-6. – P. 216-219.

141. Yatsenko, E.A. Study on the Possibility of Applying Organic Compounds as Pore-Forming Agents for the Synthesis of Foam Glass / E.A. Yatsenko [et al.] // Glass Phys. Chem. – 2019. – V. 45(2). – P. 138.

142. Zhou, Xiao-Ming Synthesis and characterization of a novel high-oilabsorbing / Xiao-Ming Zhou, Cheng-Zhi Chuai // Resin. J. Appl. Polym. Sci. – 2010. – V. 115. – P. 3321-3325.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Уведомление о приеме и регистрации заявки на патент

Форма № 94 ИЗ,ПМ,ПО-2016

Федеральная служба по интеллектуальной собственности
Федеральное государственное бюджетное учреждение



«Федеральный институт промышленной собственности»
(ФИПС)

Бережковская наб., д. 30, корп. 1, Москва, Г-59, ГСП - 3, 125993

Телефон (8-499) 240-60-15 Факс (8-495) 531-63-18

УВЕДОМЛЕНИЕ О ПРИЕМЕ И РЕГИСТРАЦИИ ЗАЯВКИ

15.09.2021	W21057228	2021127139
<i>Дата поступления (дата регистрации)</i>	<i>Входящий №</i>	<i>Регистрационный №</i>

ДАТА ПОСТУПЛЕНИЯ (дата регистрации) оригиналов документов заявки	(21) РЕГИСТРАЦИОННЫЙ №	ВХОДЯЩИЙ №
(85) ДАТА ПЕРЕВОДА международной заявки на национальную фазу		
<input type="checkbox"/> (86) <i>(регистрационный номер международной заявки и дата международной подачи, установившие приоритет)</i> <input type="checkbox"/> (87) <i>(номер и дата международной публикации международной заявки)</i> <input type="checkbox"/> (96) <i>(номер европейской заявки и дата ее подачи)</i> <input type="checkbox"/> (97) <i>(номер и дата публикации европейской заявки)</i>	АДРЕС ДЛЯ ПЕРЕПИСКИ <i>(почтовый адрес, фамилия и инициалы или наименование адресата)</i> 190106, Санкт-Петербург, 21 линия, В.О., д. 2, Патентно-лицензионный отдел (190106, Sankt-Peterburg, 21 liniya, V.O., d. 2) Телефон: 3288484 Факс: Адрес электронной почты: patent@sprmi.ru АДРЕС ДЛЯ СЕКРЕТНОЙ ПЕРЕПИСКИ <i>(указывается при подаче заявки на секретное изобретение)</i>	
З А Я В Л Е Н И Е о выдаче патента Российской Федерации на изобретение	В Федеральную службу по интеллектуальной собственности Бережковская наб., д. 30, корп. 1, г. Москва, Г-59, ГСП-3, 125993, Российская Федерация	
(54) НАЗВАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ НЕФТЕСОРБЕНТ		
(71) ЗАЯВИТЕЛЬ <i>(фамилия, имя, отчество (последнее – при наличии) физического лица или наименование юридического лица (согласно учредительному документу, место жительства или место нахождения, название страны и почтовый индекс))</i> федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет» (federalnoe gosudarstvennoe biudzhethnoe obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego obrazovania «Sankt-Peterburgskii gornyi universitet») 199106, Россия, г. Санкт-Петербург, В.О., 21 линия, д. 2 (199106, Rossiya, g. Sankt-Peterburg, V.O., 21 liniya, d. 2)	ИДЕНТИФИКАТОРЫ ЗАЯВИТЕЛЯ ОГРН 1 02 78 00 50759 1 КПП ИНН СНИЛС ДОКУМЕНТ <i>(серия, номер)</i> КОД СТРАНЫ <i>(если он установлен)</i> RU	
<input checked="" type="checkbox"/> изобретение создано за счет средств федерального бюджета Заявитель является: <input type="checkbox"/> государственным заказчиком <input type="checkbox"/> муниципальным заказчиком исполнитель работ <i>(указать наименование)</i> <input checked="" type="checkbox"/> исполнителем работ по: <input checked="" type="checkbox"/> государственному контракту <input type="checkbox"/> муниципальному контракту заказчик работ <i>(указать наименование)</i> Министерство науки и высшего образования РФ Контракт от 12.03.2020 № 075-00314-20-02		
(74) ПРЕДСТАВИТЕЛЬ(Ы) ЗАЯВИТЕЛЯ <i>(указывается фамилия, имя, отчество (последнее – при наличии) лица, включенное заявителем своим представителем для ведения дел по получению патента от его имени в Федеральной службе по интеллектуальной собственности или являющееся таковым в силу закона)</i>		<input type="checkbox"/> патентный поверенный <input checked="" type="checkbox"/> представитель по доверенности <input type="checkbox"/> представитель по закону

Общее количество документов в листах	30	Лицо, зарегистрировавшее документы
Из них: - количество листов комплекта изображений изделия (для промышленного образца)		Автоматизированная система
Количество платежных документов	1	
Сведения о состоянии делопроизводства по заявкам размещаются в Открытых реестрах на сайте ФИПС по адресу: www.fips.ru/registers-web		

ПРИЛОЖЕНИЕ Б**Акт внедрения результатов работы на производственном объекте**
УтверждаюУправляющий ООО «Маловишерский
стекольный завод» Р.В. МиряновДата « 14 » июня 2022 г.**АКТ**о внедрении результатов
кандидатской диссертацииСобяниной Дарьи Олеговны, соискателя ученой степени
по научной специальности 2.6.7 – Технология неорганических веществ

Рабочая комиссия ООО «Маловишерский стекольный завод» в составе:

Председатель: И.В. Шевцов – технический директор;Члены рабочей комиссии: В.М. Рейн – технолог; Т.Н. Степанова – технолог

составили настоящий акт о том, что результаты диссертации на тему «Неорганический нефтесорбент на основе фосфатного пеностекла системы $K_2O - (Mg, Ca)O - P_2O_5$ », представленной на соискание ученой степени кандидата наук, использованы при термическом синтезе стекла деятельности ООО «Маловишерский стекольный завод» при разработке:

- рекомендаций по внесению изменений в технологический процесс получения неорганических пеностеклянных материалов на основе фосфатных стекол;

- технических предложений по использованию новых добавок в качестве вспенивающих агентов при синтезе пеноматериалов.

Экспериментальные данные по исследованию синтеза пеноматериалов позволяют расширить ассортимент производимого фосфатного пеностекла на ООО «Маловишерский стекольный завод».

Председатель комиссии:

Технический директор



И.В. Шевцов

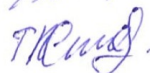
Члены комиссии:

Технолог



В.М. Рейн

Технолог



Т.Н. Степанова

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Рынок нефтесорбентов

Таблица А.1 – Рынок нефтесорбентов

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
№	Наименование	Скорость поглощения	Температурный режим работы	Экологичность, класс опасности	Экологичность утилизации отработанного сорбента	Экологичность сырья	Гарантийный срок хранения, год	Условия хранения	Показатели по уровню сложности и извлечения сорбента	Степень простоты применения
1.	Абсолют-Нафта	30 мин	+5: +40	4	1	1	2	1	2	3
2.	Аквален	50 мин	+5: +50	5	1	1	2	2	2	1
3.	Активированный уголь	50 мин	-5: +50	3	1	1	3	1	1	3
4.	Адсорбент НПМ-Л	10 мин	-5: +40	4	1	2	1	2	3	1
5.	Белнефтесорб-Экстра	30 мин	0: +35	4	1	1	2	1	1	3
6.	Биосорб	30 мин	+3: +40	4	1	1	2	1	2	3
7.	Биоадсорбент-С	30 мин	+4: +35	4	1	1	3	1	2	3
8.	БТИ-1	30 мин	+5: +40	4	1	1	2	1	1	3
9.	ВИВАН	30 мин	0: +35	4	1	1	3	1	1	3
10.	Гигасорб	5 мин	+4: +50	3	1	1	3	2	2	2
11.	Деворойд	50 мин	+5: +45	4	2	2	1	1	4	2
12.	ИРВЕЛЕН-М	1-2 сек	-70: +160	5	3	2	3	3	3	1
13.	ИРВЕЛЕН	1-2 сек	-70: +160	5	3	2	3	3	3	1
14.	Лессорб-Экстра	30 мин	-5: +50	4	1	1	1	1	1	3
15.	Лессорб-Экстра термообработанный	30 мин	-5: +50	4	1	1	1	1	1	3
16.	Мегасорб	5 мин	+4: +50	4	1	1	3	2	2	2
17.	Миксойд	30 мин	0: +100	4	3	1	1	1	2	3
18.	МИУ-С	30 мин	-5: +50	3	1	1	2	2	1	3
19.	Мульти-С	4 мин	-70: +160	5	1	2	3	3	3	1
20.	Мульти-С1	4 мин	-70: +160	5	1	2	3	3	3	1
21.	Мульти-С1М	4 мин	-70: +160	5	1	2	3	3	3	1
22.	Нефтесорб	25 сек	-5: +45	4	1	1	1	1	2	3
23.	НЕСо-1	30 мин	+3: +40	4	1	1	2	1	2	3
24.	НЕСп-1	30 мин	+3: +40	4	1	1	1	1	1	3
25.	НЕС	30 мин	+5: +40	4	1	1	2	1	2	3

Продолжение таблицы А.1

26.	HE-СИ-1	30 мин	+3: +40	4	1	1	3	1	2	3
27.	HE-СИ-2	30 мин	+3: +40	4	1	1	1	1	1	3
28.	<u>Новосорб</u>	4 мин	+4: +40	4	1	1	1	1	2	3
29.	Орловский цеолит	30 мин	+5: +40	4	1	1	1	1	1	3
30.	ОДМ-1Ф	5 мин	-15: +100	4	1	1	2	1	1	3
31.	Peat Sorb	30 мин	+4: +35	4	1	1	1	1	1	3
32.	Paper Sorb	5 мин	+5: +40	4	1	1	1	1	1	3
33.	<u>Петросорб</u>	5 мин	0: +100	4	1	1	1	1	1	3
34.	<u>Праймсорб</u>	5 мин	0: +35	4	1	1	2	1	1	3
35.	<u>Релэнд</u>	30 мин	+5: +35	4	2	2	1	1	4	2
36.	Сорбенты природные	30 мин	+4: +35	4	1	1	2	1	1	3
37.	Spill Sorb	30 мин	+4: +35	4	1	1	3	1	1	3
38.	СТРГ	5 мин	-25: +300	4	1	1	1	1	1	3
39.	С-Верад	30 мин	-15: +50	4	1	1	1	1	1	3
40.	Сорбойд	30 мин	-4: +35	4	1	1	2	2	2	3
41.	<u>Сорбонафт</u>	5 мин	+4: +40	4	1	1	2	1	1	3
42.	СНП-1	5 мин	+0: +40	4	1	1	2	1	1	3
43.	СДА-Ф	30 мин	0: +100	3	1	1	3	1	1	3
44.	SNAG-SORB	50 мин	+5: +35	4	1	1	2	1	1	3
45.	<u>Сибсорбент</u>	30 мин	+5: +40	4	1	1	2	1	1	3
46.	SORBIX	30 мин	+5: +40	4	1	1	2	1	1	3
47.	СУ-1	30 мин	+5: +40	4	2	1	1	1	1	3
48.	Сорбент универсальный	50 мин	-5: +50	3	1	1	2	1	1	3
49.	<u>Суперсорбент</u>	5 мин	-5: +40	4	1	1	10	3	3	1
50.	<u>Техноклин</u>	30 мин	0: +100	4	1	1	1	1	1	3
51.	<u>Турбополимер</u>	5 мин	+5: +30	4	1	1	2	1	2	3
52.	<u>Турбосорб</u>	5 мин	0: +40	4	1	1	2	1	1	3
53.	ТРГ	5 мин	-25: +300	4	1	1	1	1	1	3
54.	<u>Унисорб</u>	30 мин	-25: +460	4	1	1	2	1	1	3
55.	УСВР	5 мин	-15: +100	4	1	1	1	1	1	3
56.	<u>Униполимер СТРГ</u>	10 мин	-15: +50	4	1	1	0,25-0,50	3	3	1
57.	<u>Униполимер-М</u>	10 мин	-15: +50	4	1	1	0,25-0,50	3	3	1
58.	<u>Униполимер-Био</u>	20 мин	+5: +50	4	1	1	0,25-0,50	3	3	1
59.	Уреникс-013	5 мин	-5: +40	4	1	1	10	3	3	1
60.	<u>Фибройд</u>	10 мин	-30: +100	5	1	2	3	2	3	1
61.	Цитосол	30 мин	+40: +50	4	1	1	1	1	1	3
62.	ЭКОДОК	30 мин	0: +100	4	1	1	1	1	1	3
63.	ЭКОЛАН	30 мин	+5: +40	4	2	2	1	1	4	2
64.	ЭКО БМ-700	20 мин	0: +40	3	1	1	2	1	1	3
65.	<u>Эконадин</u>	50 мин	+5: +35	4	2	2	1	1	4	2

Продолжение таблицы А.1

66.	Экосорб	40 мин	-70: +160	5	1	1	3	3	3	1
67.	Экосорбент	30 мин	+5: +40	4	1	1	2	1	1	3

Графа 6, описана тремя категориями экологичности утилизации:

1 – сжигание или захоронение; 2 – саморазложение; 3 – вторичное использование в качестве сырья, продукции.

Графа 7 представлена двумя категориями:

1 неэкологичное; 2 – экологичное.

Глава 9 касается условий хранения сорбента:

3 – хранение в темном проветриваемом помещении; 2 – хранение в темном сухом и проветриваемом помещении;

1 - хранение в темном сухом и проветриваемом помещении при температуре от 0 до 15 °С.

Уровень сложности извлечения представлен четырьмя категориями в графе 10:

1 – плохая плавучесть, сложность извлечения; 2 – сложно извлекаемый; 3 – простое извлечение; 4 – материал разлагается, не требует извлечения.

Простота применения (Графа 11):

1 – прост как в нанесении, так и в удалении; 2 – нанесение требует специальных устройств, извлечение не требуется;

3 – сложно и наносить, и извлекать.

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

Характеристика нефти REBCO

Таблица А.1 – Характеристика нефти REBCO

Характеристики нефти REBCO		
№	Показатель	Значение
1.	Плотность нефти при 20 С, кг/м ³	863,3
2.	Плотность нефти при 15 С, кг/м ³	866,8
3.	Массовая доля воды, %	0,19
4.	Кинематическая вязкость, cSt	55,9
5.	Массовая доля серы, %	1,22
6.	Массовая доля асфальтенов, парафинов и смол, %	12
7.	Давление насыщенных паров, кПа	45,4
8.	Выход фракций, %	
	- при температуре до 200 С	23
	- при температуре до 300 С	44

ПРИЛОЖЕНИЕ Д Изотермы адсорбции/десорбции

Quantachrome NovaWin - Data Acquisition and Reduction
for NOVA Instruments
©1994-2013, Quantachrome Instruments
version 11.03



Analysis		Report	
Operator: zhadovskiy	Date: 2017/11/02	Operator: zhadovskiy	Date: 2018/04/23
Sample ID: BAM PM-124	Filename: 021117_1.qps		
Sample Desc: о6р 0,5	Comment:		
Sample weight: 0.3378 g	Sample Volume: 0.48257 cc	Sample Density: 0.7 g/cc	
Outgas Time: 20.0 hrs	Outgas Temp: 150.0 C		
Analysis gas: Nitrogen	Bath Temp: 273.0 K		
Press. Tolerance: 0.100/0.100 (ads/des)	Equil time: 60/60 sec (ads/des)	Equil timeout: 240/240 sec (ads/des)	
Analysis Time: 112.5 min	End of run: 2017/11/02 3:00:36	Instrument: Nova Station A	
Cell ID: 5			

Isotherm : Linear

Adsorbate	Data Reduction Parameters		
Nitrogen	Temperature	77.350K	Liquid Density: 0.808 g/cc
Molec. Wt.: 28.013	Cross Section:	16.200 EI	

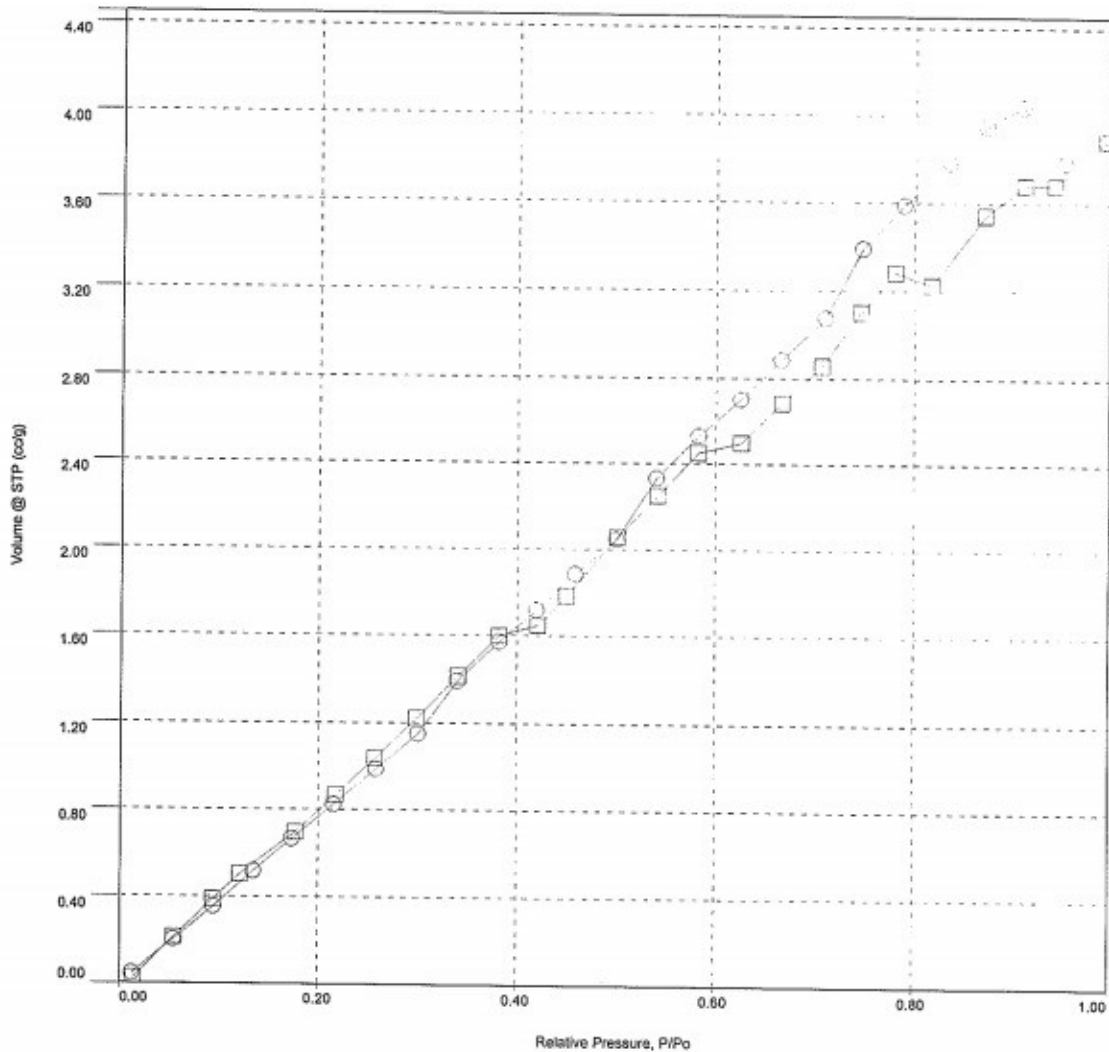
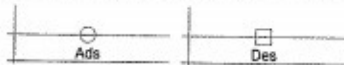


Рисунок В.1 – Изотермы адсорбции/десорбции образца №1



Analysis		Report	
Operator:	zhadovskiy	Date:	2017/11/02
Sample ID:	BAM PM-124	Operator:	zhadovskiy
Sample Desc:	o6p 0,5	Filename:	021117_1.qps
Sample weight:	0.3378 g	Comment:	
Outgas Time:	20.0 hrs	Sample Volume:	0.48257 cc
Analysis gas:	Nitrogen	OutgasTemp:	150.0 C
Press. Tolerance:	0.100/0.100 (ads/des)	Bath Temp:	273.0 K
Analysis Time:	112.5 min	Equil time:	60/60 sec (ads/des)
Cell ID:	5	End of run:	2017/11/02 3:00:36
		Sample Density:	0.7 g/cc
		Equil timeout:	240/240 sec (ads/des)
		Instrument:	Nova Station A

Isotherm

Data Reduction Parameters Data

Adsorbate	Nitrogen	Temperature	77.350K
	Molec. Wt.: 28.013	Cross Section:	16.200 Å
		Liquid Density:	0.808 g/cc

Isotherm Data

Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]	Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]	Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]
1.24560e-02	0.0454	7.08611e-01	3.0732	5.82557e-01	2.4495
5.46210e-02	0.2014	7.47460e-01	3.3907	5.41922e-01	2.2512
9.51410e-02	0.3536	7.89158e-01	3.5893	5.01545e-01	2.0571
1.35288e-01	0.5163	8.34855e-01	3.7854	4.49846e-01	1.7863
1.73691e-01	0.6657	8.72662e-01	3.9500	4.21200e-01	1.6468
2.15288e-01	0.8223	9.10016e-01	4.0413	3.81814e-01	1.5975
2.57711e-01	0.9674	9.53279e-01	3.7853	3.40633e-01	1.4127
3.00249e-01	1.1498	9.95278e-01	3.8874	2.98627e-01	1.2217
3.39915e-01	1.3901	9.43048e-01	3.6804	2.56778e-01	1.0381
3.82302e-01	1.5704	9.12292e-01	3.6800	2.17377e-01	0.8658
4.19456e-01	1.7189	8.71929e-01	3.5423	1.77130e-01	0.6962
4.58741e-01	1.8851	8.17308e-01	3.2257	1.21884e-01	0.5028
5.00399e-01	2.0485	7.80651e-01	3.2821	9.44450e-02	0.3866
5.40464e-01	2.3318	7.45629e-01	3.1000	5.51660e-02	0.2122
5.82823e-01	2.5274	7.06344e-01	2.8578	1.40000e-02	0.0257
6.25289e-01	2.6976	6.66362e-01	2.6814		
6.65508e-01	2.8638	6.25612e-01	2.4960		

Рисунок В.2 – Табличные данные изотермы адсорбции образца №1



Analysis		Report	
Operator: zhadovskiy	Date: 2017/10/31	Operator: zhadovskiy	Date: 2018/04/23
Sample ID: BAM PM-124	Filename: 31102017.qps		
Sample Desc: o5p 1	Comment:		
Sample weight: 0.3011 g	Sample Volume: 0.43014 cc	Sample Density: 0.7 g/cc	
Outgas Time: 20.0 hrs	Outgas Temp: 100.0 C		
Analysis gas: Nitrogen	Bath Temp: 273.0 K		
Press. Tolerance: 0.100/0.100 (ads/des)	Equil time: 60/60 sec (ads/des)	Equil timeout: 240/240 sec (ads/des)	
Analysis Time: 106.0 min	End of run: 2017/10/31 0:18:54	Instrument: Nova Station A	
Cell ID: 5			

Isotherm : Linear

Adsorbate	Nitrogen	Data Reduction Parameters	
	Molec. Wt.: 28.013	Temperature	77.350K
		Cross Section:	16.200 Å
		Liquid Density:	0.808 g/cc

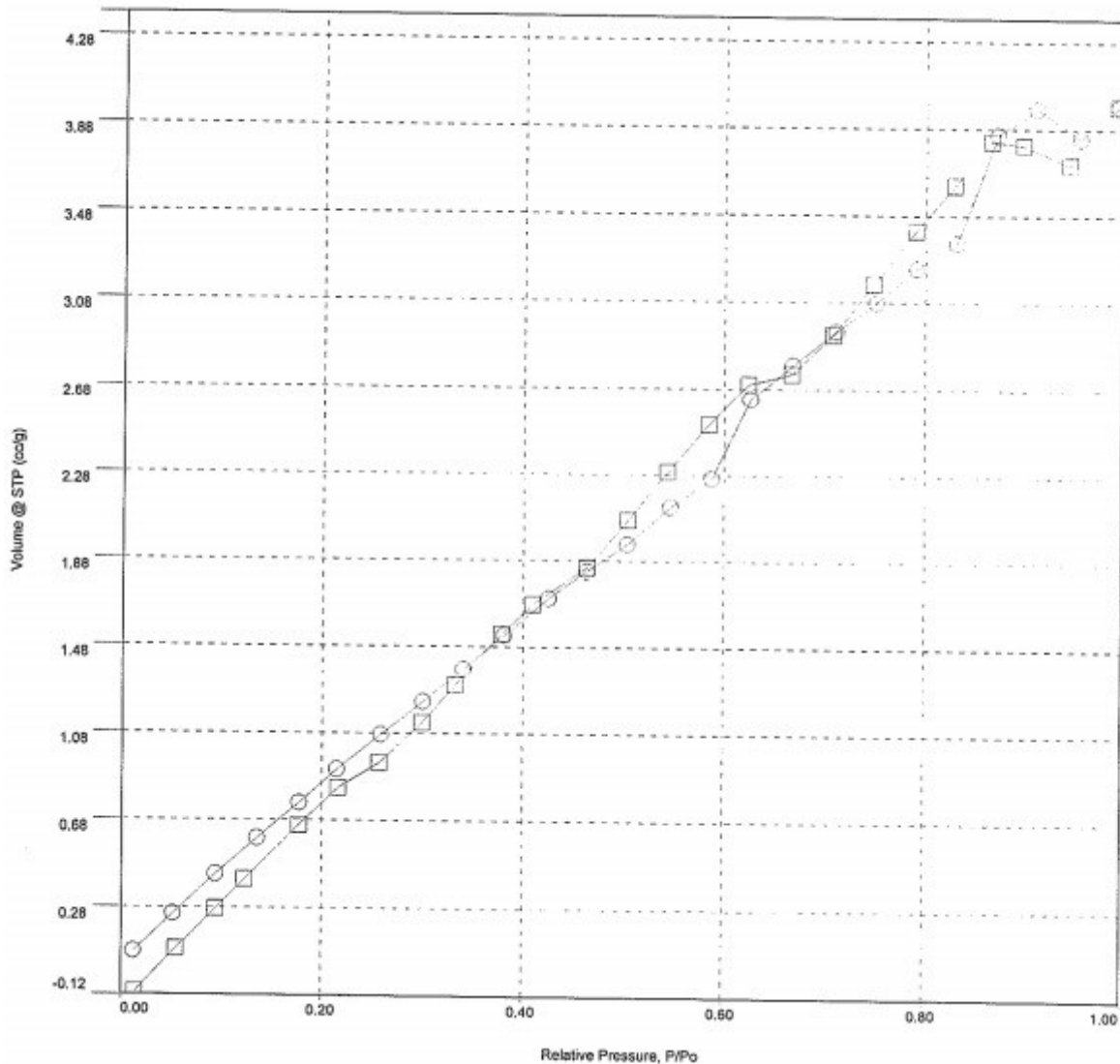


Рисунок В.3 – Изотермы адсорбции/десорбции образца №2



Analysis		Report	
Operator:	zhadovskiy	Date:	2017/10/31
Sample ID:	BAM PM-124	Operator:	zhadovskiy
Sample Desc:	o5p 1	Filename:	31102017.qps
Sample weight:	0.3011 g	Comment:	
Outgas Time:	20.0 hrs	Sample Volume:	0.43014 cc
Analysis gas:	Nitrogen	OutgasTemp:	100.0 C
Press. Tolerance:	0.100/0.100 (ads/des)	Bath Temp:	273.0 K
Analysis Time:	106.0 min	Equil time:	60/60 sec (ads/des)
Cell ID:	5	End of run:	2017/10/31 0:18:54
		Sample Density:	0.7 g/cc
		Equil timeout:	240/240 sec (ads/des)
		Instrument:	Nova Station A

Isotherm

Data Reduction Parameters Data

Adsorbate	Nitrogen	Temperature	77.350K	Liquid Density:	0.808 g/cc
	Molec. Wt.: 28.013	Cross Section:	16.200 Å		

Isotherm Data

Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]	Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]	Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]
1.23200e-02	0.0709	7.11283e-01	2.9408	5.84747e-01	2.5092
5.21940e-02	0.2461	7.51531e-01	3.0752	5.43630e-01	2.2902
9.44090e-02	0.4271	7.91412e-01	3.2315	5.04696e-01	2.0671
1.35619e-01	0.5917	8.31215e-01	3.3492	4.63896e-01	1.8445
1.77568e-01	0.7550	8.72281e-01	3.8478	4.09749e-01	1.6733
2.14922e-01	0.9101	9.11452e-01	3.9691	3.78433e-01	1.5352
2.58243e-01	1.0687	9.55698e-01	3.8341	3.32477e-01	1.2995
3.00141e-01	1.2213	9.94280e-01	3.9801	2.99438e-01	1.1247
3.40432e-01	1.3724	9.44743e-01	3.7135	2.56929e-01	0.9401
3.81010e-01	1.5287	8.98314e-01	3.8004	2.16042e-01	0.8257
4.25486e-01	1.7008	8.65877e-01	3.8194	1.77374e-01	0.6548
4.63480e-01	1.8266	8.28817e-01	3.6160	1.23442e-01	0.4056
5.03799e-01	1.9542	7.90278e-01	3.4056	9.47460e-02	0.2704
5.46854e-01	2.1272	7.48286e-01	3.1593	5.49650e-02	0.0842
5.87819e-01	2.2613	7.08591e-01	2.9248	1.39350e-02	-0.1126
6.26229e-01	2.6248	6.67001e-01	2.7448		
6.67934e-01	2.7843	6.24248e-01	2.6970		

Рисунок В.4 – Табличные данные изотермы адсорбции образца №2



Analysis		Report					
Operator:	zhadovskiy	Date:	2017/10/31	Operator:	zhadovskiy	Date:	2018/04/23
Sample ID:	BAM PM-124	Filename:	31102017_2.qps				
Sample Desc:	c6p 2	Comment:					
Sample weight:	0.362 g	Sample Volume:	0.51714 cc	Sample Density:	0.7 g/cc		
Outgas Time:	20.0 hrs	Outgas Temp:	100.0 C				
Analysis gas:	Nitrogen	Bath Temp:	273.0 K				
Press. Tolerance:	0.100/0.100 (ads/des)	Equil time:	60/60 sec (ads/des)	Equil timeout:	240/240 sec (ads/des)		
Analysis Time:	111.5 min	End of run:	2017/10/31 3:08:58	Instrument:	Nova Station A		
Cell ID:	6						

Isotherm : Linear

Data Reduction Parameters			
Adsorbate	Nitrogen	Temperature	77.350K
	Molec. Wt.: 28.013	Cross Section:	16.200 EI
		Liquid Density:	0.808 g/cc

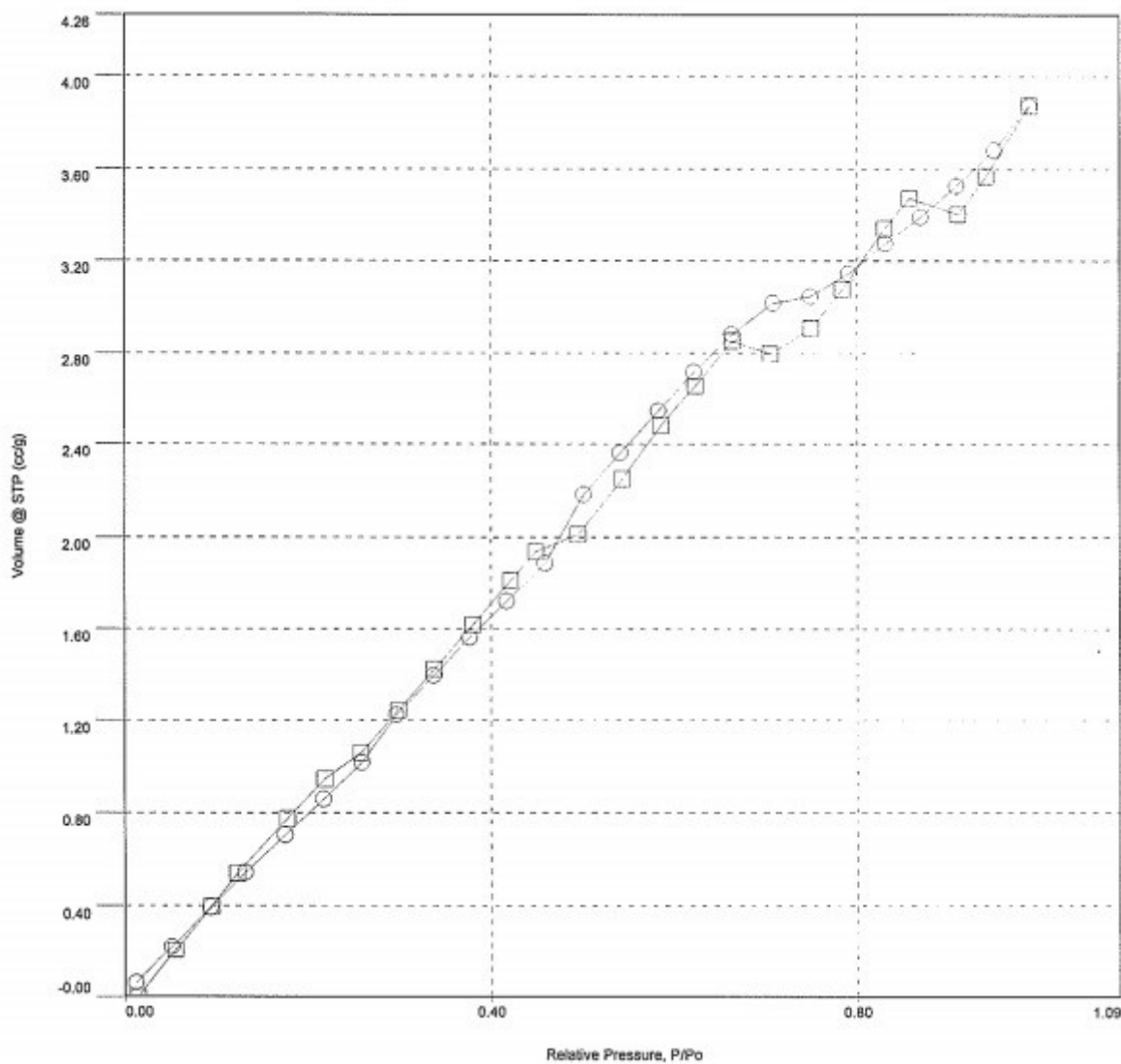


Рисунок В.5 – Изотермы адсорбции/десорбции образца №3



Analysis		Report	
Operator:	zhadovskiy	Date:	2017/10/31
Sample ID:	BAM PM-124	Operator:	zhadovskiy
Sample Desc:	o6p 2	Filename:	31102017_2.qps
Sample weight:	0.362 g	Comment:	
Outgas Time:	20.0 hrs	Sample Volume:	0.51714 cc
Analysis gas:	Nitrogen	OutgasTemp:	100.0 C
Press. Tolerance:	0.100/0.100 (ads/des)	Bath Temp:	273.0 K
Analysis Time:	111.5 min	Equil time:	60/60 sec (ads/des)
Cell ID:	6	End of run:	2017/10/31 3:08:58
		Sample Density:	0.7 g/cc
		Equil timeout:	240/240 sec (ads/des)
		Instrument:	Nova Station A

Isotherm

Data Reduction Parameters Data

Adsorbate	Nitrogen	Temperature	77.350K	Liquid Density:	0.808 g/cc
	Molec. Wt.: 28.013	Cross Section:	16.200 EI		

Isotherm Data

Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]	Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]	Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]
1.23050e-02	0.0575	7.08448e-01	3.0140	5.86427e-01	2.4780
5.16490e-02	0.2188	7.49198e-01	3.0434	5.44233e-01	2.2489
9.40930e-02	0.3916	7.90529e-01	3.1421	4.95643e-01	2.0096
1.32007e-01	0.5390	8.30705e-01	3.2721	4.49336e-01	1.9356
1.75615e-01	0.7003	8.69553e-01	3.3893	4.21358e-01	1.8108
2.17255e-01	0.8557	9.08795e-01	3.5259	3.79962e-01	1.6145
2.58889e-01	1.0130	9.50673e-01	3.6797	3.37998e-01	1.4224
2.96738e-01	1.2192	9.89721e-01	3.8714	2.99029e-01	1.2404
3.37151e-01	1.3926	9.41864e-01	3.5681	2.58221e-01	1.0549
3.76394e-01	1.5594	9.11143e-01	3.4011	2.18591e-01	0.9424
4.17230e-01	1.7194	8.57391e-01	3.4717	1.78207e-01	0.7722
4.59531e-01	1.8862	8.29908e-01	3.3386	1.23320e-01	0.5362
5.01696e-01	2.1807	7.83723e-01	3.0726	9.50910e-02	0.3948
5.41685e-01	2.3586	7.49872e-01	2.9046	5.54820e-02	0.2034
5.83584e-01	2.5408	7.05604e-01	2.7952	1.44090e-02	-0.0013
6.22431e-01	2.7148	6.64344e-01	2.8510		
6.63863e-01	2.8796	6.23788e-01	2.6530		

Рисунок В.6 – Табличные данные изотермы адсорбции образца №3