

На правах рукописи

Собянина Дарья Олеговна



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

Специальность 05.17.01 – Технология неорганических веществ

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Санкт-Петербург – 2022

Диссертация выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет».

Научные руководители:

доктор химических наук, профессор

Коган Вадим Ефимович

доктор технических наук, доцент

Каранетян Кирилл Гарегинович

Официальные оппоненты:

Яценко Елена Альфредовна

доктор технических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова», кафедра общей химии и технологии силикатов, заведующий кафедрой;

Бессмертный Василий Степанович

доктор технических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова", кафедра технологии стекла и керамики, профессор.

Ведущая организация – Научно-производственная корпорация «Механобр-техника» (акционерное общество), г. Санкт-Петербург.

Защита диссертации состоится 27 сентября 2022 г. в 11:00 на заседании диссертационного совета ГУ 212.224.15 Горного университета по адресу: 199106, г. Санкт-Петербург, 21-я В.О. линия, д.2, ауд. № 1171а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Горного университета и на сайте www.spmi.ru.

Автореферат разослан 27 июля 2022 г.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ
диссертационного совета



САЛТЫКОВА
Светлана Николаевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 пеностекло 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 пеностекло 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»).

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.

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.

Благодарности

Автор глубоко признателен научным руководителям: профессору д.х.н. В.Е. Когану за продолжительную совместную работу и научно-исследовательскую деятельность, заведующему кафедрой химических технологий и переработки энергоносителей д.т.н. К.Г. Карапетяну за научное руководство работой. Искреннюю благодарность автор выражает коллективам кафедры общей химии, кафедры физической химии, научного центра «Оценка техногенной трансформации экосистем», центра коллективного пользования Горного университета за содействие в выполнении диссертационной работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы работы, сформулированы цели, задачи работы и научная новизна работы; раскрыты теоретическая и практическая значимость исследования и изложены основные положения, выносимые на защиту.

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

Во второй главе описаны объекты исследования и методики по изучению свойств и эффективности работы полученных неорганических сорбционных пеностеклянных материалов на основе пеностекол.

В третьей главе представлено обоснование первого и второго защищаемых положений. Представлены результаты термического синтеза неорганического нефтесорбента на основе фосфатного

пеностекла; зависимости физико-химических свойств полученных материалов от рецептурно-технологических параметров вспенивания; предложение способов утилизации и регенерации отработанного сорбционного материала, не создающих вторичного загрязнения окружающей природной среде.

В четвертой главе представлено обоснование третьего защищаемого положения. Получены кинетические кривые зависимости сорбции нефтепродуктов на пеностёклах от времени контакта. Описан и обоснован характер кинетических кривых сорбции неорганическими пеностеклянными нефтесорбентами.

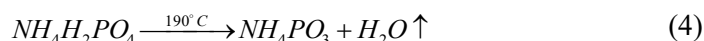
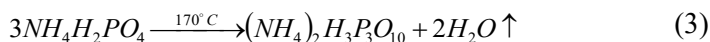
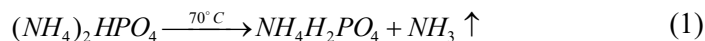
В заключении представлены выводы по результатам диссертационной работы.

Основные результаты отражены в следующих защищаемых положениях:

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

Основным компонентом шихты для получения вспененного неорганического сорбционного материала было выбрано фосфатное соединение, которое нашло применение в качестве удобрения пролонгированного действия, содержание 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*. Тройная диаграмма фосфатного соединения системы $K_2O - (Mg, Ca)O - P_2O_5$ представлена на рисунке 1. Был выполнен рентгенофазовый анализ основного компонента исходного материала, подтвердивший, что он характеризуется аморфным лого. 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 (рисунок 2) фосфатного стекла определена температура размягчения стекла, она составила $530 \pm 5^\circ C$.

В качестве вспенивающей добавки был выбран $(NH_4)_2HPO_4$, так как при температурном воздействии начинается химическое разложение с выделением газообразного аммиака. Реакции термического разложения $(NH_4)_2HPO_4$ представлены уравнениями (1 – 5). Вид кривой ДТА (рисунок 3) показывает, что общая потеря массы $(NH_4)_2HPO_4$ составляет 94%, причём, основная потеря происходит в диапазоне 600-750^oC – 47%.



Данные исследования позволили сузить температурный режим вспенивания до диапазона 550-750^oC. 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. С помощью теоретических данных и путем подбора рецептурно-технологических параметров, а именно температуры, времени выдержки в муфельной печи, количества вспенивающих и выгорающих добавок был получен неорганический пеностеклянный материал на основе фосфатного стекла системы $K_2O - (Mg, Ca)O - P_2O_5$. Основные этапы технологического процесса получения фосфатного пеностекла включают:

1. Операции последовательного измельчения и просеивания компонентов шихты пеностекла до фракции менее 100 мкм.
2. Дозирование и смешивание компонентов шихты, гомогенизация с помощью добавления воды.
3. Придание формы параллелепипеда, уплотнение и помещение в шамотный каркас, предварительно смазанный каолиновой пастой.
4. Спекание и вспенивание в предварительно разогретой

муфельной печи в течение 30 минут при температуре 700°C.

5. Стабилизация и охлаждение при комнатной температуре.

6. Измельчение полученного пеностекла до фракции 3-6 мм.

Образование пористой структуры только за счет разложения $(NH_4)_2HPO_4$ позволило получить образец плотностью 0,99 г/см³, плавучестью до 6 суток (рисунок 4).

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, гарантирующих плавучесть получаемых материалов. Путем дополнительного введения в шихту специальных разработанных рецептур органических соединений (смесь C_3H_7OH и $C_{12}H_{22}O_{11}$) получены пеностеклянные материалы, характеризующиеся высокой плавучестью. 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. Торф является дешевым, недефицитным и простым в использовании сырьем. Мелкий помол и равномерное распределение частиц торфа в массе стекла позволяет порам более равномерно образоваться и получить легкий и плавучий сорбционный материал с замкнутыми порами (рисунок 5). Согласно ДТА (рисунок 6) и ДСК потеря массы торфа при 550°C составляет 97%, общее количество выделившегося тепла 12,7 МДж/кг.

Схема технических операций, направленных на создание неорганического нефтесорбента на основе фосфатного пеностекла с дополнительным введением торфа представлена на рисунке 7.

Зависимость физико-химических свойств неорганических нефтесорбентов на основе фосфатного пеностекла от рецептурно-технологических параметров получения представлены во втором защищаемом положении.

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.

Плавающее является основным критерием выбора материала для работы по ликвидации нефтяных загрязнений поверхностных вод. Соотношение компонентов шихты подбиралось так, чтобы получить плавающий образец с равномерным распределением пор по всему объему. Из десяти составов предъявленным требованиям отвечают три с одинаковым содержанием $(NH_4)_2HPO_4$ равным 15 масс. % и количеством торфа, масс. %: 1; 2; 4. Примеры составов с вспенивающей и выгорающей добавкой – торфом представлены в таблице 1. Все приведенные в работе составы подразумевают масс. % сверх 100 масс. % фосфатного стекла.

Методом рентгеноструктурного анализа исследовались образцы полученных пеностекел. Результаты подтвердили, что поверхность сорбентов имеет стеклообразную структуру (рисунок 8).

Были проведены исследования по оценке удельной поверхности сорбционных материалов на анализаторе площади поверхности и размеров пор. Для образцов, отличающихся количеством вспенивающей и выгорающей добавки – торфа, масс. %: 1; 2; 4, удельная площадь поверхности, м²/г: 8,85; 9,61; 9,85, объемная доля мезопор, %: 70; 66; 63. Следует отметить, что состав полученных пеностекел не изменяется в зависимости от рецептурно-технологических параметров получения сорбционных пеностеклянных материалов. Количество торфа оказывает влияние только на характер пор в объеме пеностекла.

Торф является дополнительным источником энергии внутри образца. В составе торфа присутствуют соединения различного строения и состава, вследствие чего, торф обладает более продолжительным газовыделением. Введение торфа в качестве вспенивающей и выгорающей добавки позволяет получить легкий и плавающий сорбционный материал с более равномерным распределением пор. Торф обладает низкой теплопроводностью, и с увеличением его содержания термодеструкция при одной и той же температуре будет происходить с меньшей скоростью. Поэтому образующиеся газы в процессе увеличения массы используемого торфа будут выделяться медленнее. Это приводит к тому, что увеличение массы торфа способствует росту доли микропор в

объеме пеностекла с одновременным уменьшением доли мезопор.

Изучение сорбционной емкости исследуемого материала проводилось гравиметрическим методом при поглощении нефти (РЕВСО ГОСТ Р-51858) и ДТ (ULSD 10ppm ГОСТ Р 52368-2005) в статическом режиме (6).

$$Q_0 = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \quad (6)$$

где Q_0 – сорбционная емкость сорбента, г/г; m_0 – масса сорбента до поглощения, г; m_1 – масса сорбент после поглощения, г

Максимальное поглощение нефти для образцов, отличающихся количеством вспенивающей и выгорающей добавки – торфа, масс. %: 1; 2; 4 составило 0,70; 0,99; 1,20 г/г. Сорбция ДТ оказалась на 15 – 20 % ниже по сравнению с нефтью.

Растворение полученного нефтесорбента на основе фосфатного пеностекла (рисунок 9) 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). В связи с тем, что в процессе применения сорбента на его технологические характеристики одновременно оказывают влияние множество разнородных факторов, была проведена тестовая очистка поверхности воды в лабораторных условиях. Так как физико-химические методы очистки, а в частности сорбционные, целесообразнее использовать там, где механические уже не применимы, были приготовлены модельные растворы с микронными толщинами пленки нефти и ДТ (2-33 мкм). После очистки поверхности воды от плёнок нефтепродуктов и экстракции гексаном, концентрацию нефтепродуктов в экстрагированных растворах определяли флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02». В диапазоне температур от 0 до 21°C эффективность очистки составила: от нефти 91-96 %, от ДТ 98-99 % (таблица 2).

При определении сорбционной емкости неорганического нефтесорбента на основе фосфатного пеностекла системы $K_2O - (Mg, Ca)O - P_2O_5$ был обнаружен специфический характер

кинетических кривых, природа которого описана в третьем защищаемом положении.

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.

При проверке теории о возможности использования неорганических пеностеклянных материалов, на примере силикатных пеностекол, в качестве нефтесорбентов было изучено изменение сорбционной емкости (г/г) в течение времени. Для всех известных нефтесорбентов кинетические кривые характеризуются ростом нефтепоглощения с последующим насыщением, однако для исследованных силикатных пеностекол кинетические кривые поглощения характеризуется наличием максимума в начальный период времени. Известно, что для силикатных материалов, к которым относятся исследованные пеностекла, распространенным процессом переноса массы жидкости в пористые тела является капиллярная пропитка, обусловленная лиофильным характером поверхности сорбента. Специфический характер полученных кинетических кривых 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 пеностеклянных материалов. Как видно из рисунка 10, на кинетических кривых нефтепоглощения образцами неорганического 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 указывают на то, что необходимым условием наличия максимума на кинетических кривых нефтепоглощения является стеклообразный характер нефтесорбента.

На рисунке 11 приведены кривые нефтепоглощения для

неорганических сорбционных пеностеклянных материалов фракции 3–6 мм, при получении которых была проведена оптимизация рецептурно-технологических параметров получения (специально разработанная рецептура органических соединений заменена выгорающей добавкой – торфом).

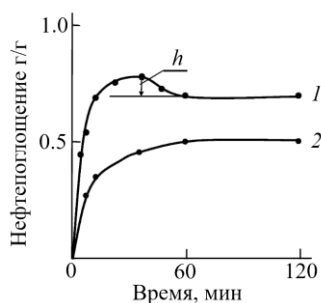


Рисунок 10 – Кинетика нефтепоглощения сорбентами фракции 3-8 мм, полученными с использованием рецептур органических соединений:
1 – стеклообразный сорбент;
2 – закристаллизованный сорбент

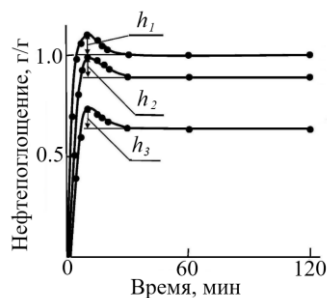


Рисунок 11 – Кинетика нефтепоглощения сорбентами фракции 3-8 мм (кол-во торфа: 1 – 1 масс. %; 2 – 2 масс. %; 3 – 4 масс. %)

Как видно из рисунка 11, для всех полученных неорганических сорбционных пеностеклянных материалов (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 нефтесорбционного материала специально разработанных рецептур органических соединений (рисунок 10, кривая 1). В то же время равенство высот максимумов $h=h_1=h_2=h_3$ на кинетических кривых поглощения сорбентов (рисунок 10, кривая 1 и рисунок 11) 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 вызывает повышение капиллярного потенциала в капиллярах в силу стеклообразного

состояния их поверхности (а также, в частности, в пространстве порозности между образцами), причем тем большее, чем больше степень химической микронеоднородности.

Постоянство составов неорганических нефтесорбентов на основе фосфатного пеностекла, независимо от рецептурно-технологических параметров получения, приводит к равенству степеней химической микронеоднородности, т.е. к постоянству капиллярного потенциала, а следовательно, и к отмеченному равенству высот максимумов на кинетических кривых нефтепоглощения. 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 12). При верности предположения о решающей роли влияния химически микронеоднородного строения стекла на высоту максимума на кинетической кривой нефтепоглощения следовало ожидать, что увеличение степени химической микронеоднородности должно приводить к увеличению высоты максимума. Указанное действительно имеет место, что видно из сравнения данных, представленных на рисунке 11 и рисунке 13. Если высота максимума $h_1=0,1$ г/г (рисунок 11, кривая 1), то высота максимума $h_4=0,28$ г/г (рисунок 13).

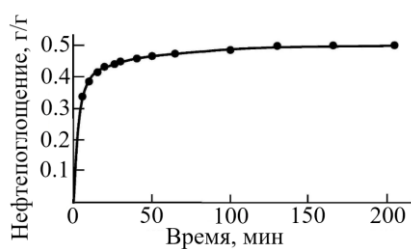


Рисунок 12 – Кинетика нефтепоглощения одиночным образцом сорбента размером 20x18x12 мм, полученного из фосфатного стекла (1 масс. % торфа)

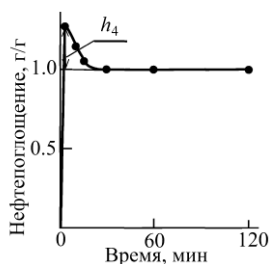


Рисунок 13 – Кинетика нефтепоглощения сорбентом фракции 3-8 мм из фосфатного пеностекла (1 масс. % торфа и 10 масс. % H_3BO_3)

На рисунке 13 приведены результаты исследования нефтесорбента, полученного с использованием 1 масс. % торфа (как на рисунке 11, кривая 1) с дополнительным введением 10 масс. % H_3BO_3 . Введение H_3BO_3 способствует увеличению степени химической микронеоднородности материала.

Анализ данных, полученных при обработке результатов измерения площади поверхности и пористости исследованных сорбентов, а также их максимальной нефтеёмкости однозначно подтверждает определяющую роль соотношения микро- и мезопор в величине нефтеёмкости сорбентов. Увеличение объемной доли мезопор приводит к росту нефтеёмкости сорбентов (рисунок 14).

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 $700^\circ C$ 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 характера кинетических кривых сорбции нефти и ДТ неорганическими пеностеклянными материалами на основе промышленных силикатных вспененных соединений и синтезированных в лабораторных условиях фосфатных пеностекол системы $K_2O-(Mg, Ca)O-P_2O_5$. 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°C, 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 ОСНОВНЫХ РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в изданиях, входящих в международную базу данных и систему цитирования Scopus:

1. 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.

2. Kogan, V.E. Foam glass and polymer materials: effective oil sorbents / V.E. Kogan, P.V. Zgonnik, **D.O. Kovina**, V.A. Chernyaev // Glass and Ceramics. – V. 70, N 11 – 12. – 2014. – P. 425 – 428. – DOI: 10.1007/s10717-004-9594-1.

3. Kogan, V.E. New sorption materials on basis of glasses for localization and elimination of emergency oil spills / V.E. Kogan, T.S. Shakhparonova, **D.O. Kovina** // 16th International multidisciplinary scientific geoconference SGEM 2016 “Ecology, economics, education and legislation conference proceedings. – V. 2. – Bulgaria: Bulgarian Academy of Sciences. – 2016. – P. 603-610.

4. Kogan, V.E. Factors determining the nature of kinetic curves of oil absorption by phosphate glass based absorbent / V.E. Kogan, I.T. Zhadovskiy, T.S. Shakhparonova, **D.O. Sobjanina** // International Journal of Mechanical Engineering and Technology. – 2018. – P. 1232–1239.

Патент:

5. Заявка на изобретение № 2021127139 от 15.09.2021 г. «Нефтесорбент». Авторы: **Д.О. Сobjянина**, К.Г. Карапетян, Ю.Д. Смирнов. Заявитель: Горный университет.

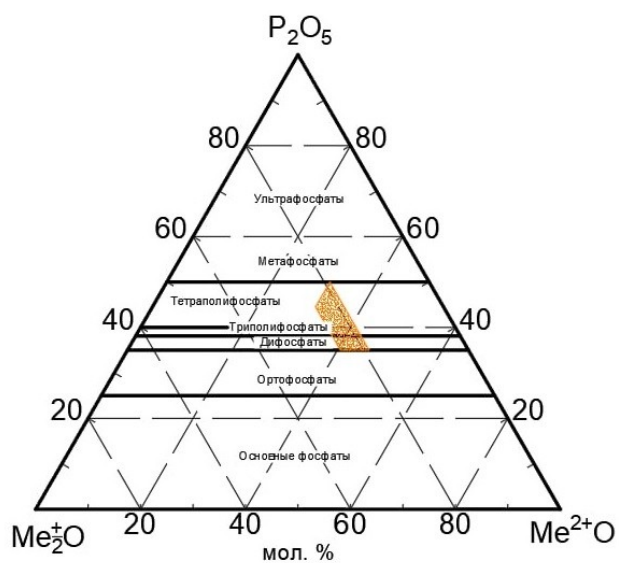


Рисунок 1 – Тройная диаграмма фосфатного стекла базисной системы $K_2O - (Mg, Ca)O - P_2O_5$

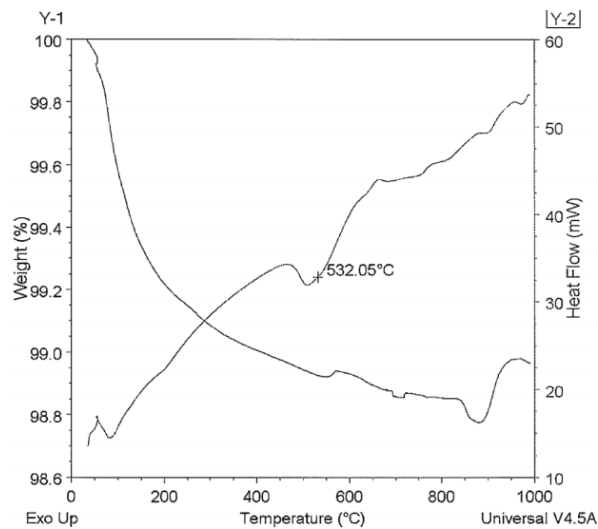


Рисунок 2 – ДТА и ДСК фосфатного стекла

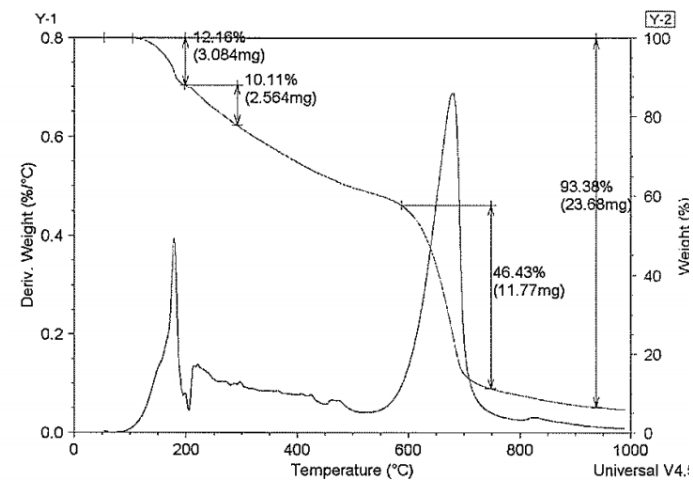


Рисунок 3 – ДТА $(NH_4)_2HPO_4$

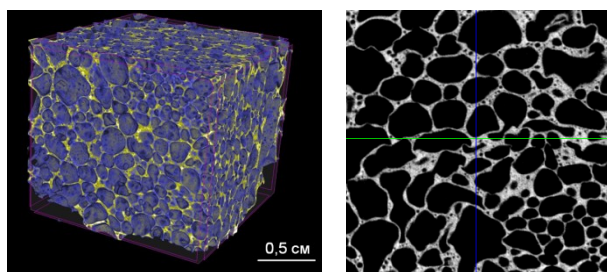


Рисунок 4 – Микротомография фосфатного пеностекла (плотность $0,99 \text{ г/см}^3$, плавучесть до 6 суток)

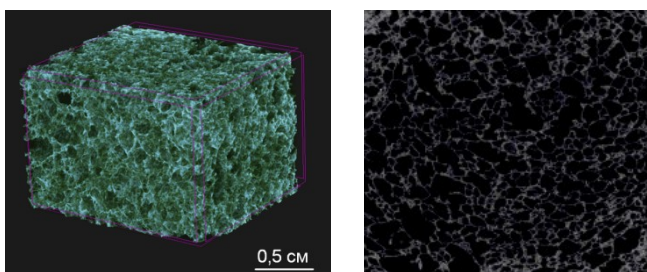


Рисунок 5 – Микротомография фосфатного пеностекла (плотность $0,60 \text{ г/см}^3$, плавучесть более 40 суток)

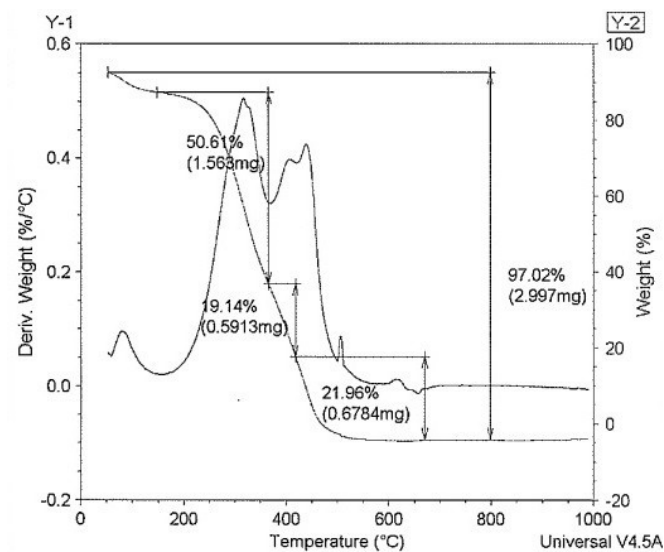


Рисунок 6 – ДТА торфа

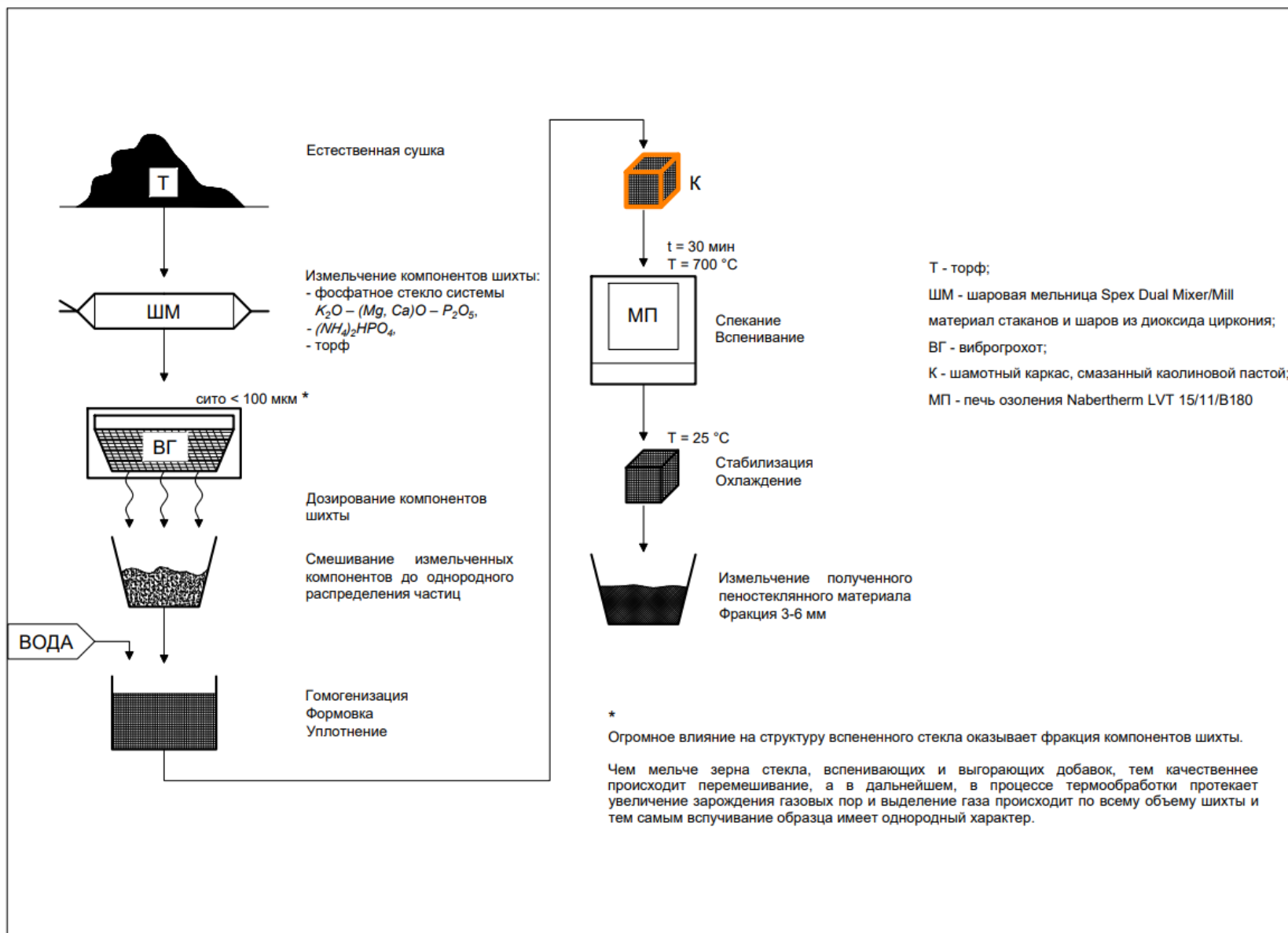


Рисунок 7 – Схема технических операций, направленных на создание неорганического нефтесорбента на основе фосфатного пеностекла

Таблица 1 – Состав и характеристики нефтесорбента

Состав нефтесорбента, г сверх 100 г фосфатного стекла	Внешний контроль и описание	Кажущаяся плотность, г/см ³	Плаваемость 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

Таблица 2 – Эффективность очистки поверхности воды от нефти и ДТ

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

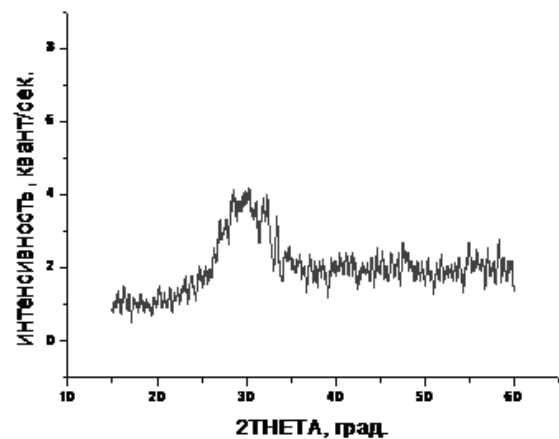


Рисунок 8 – Дифрактограмма фосфатного пеностекла

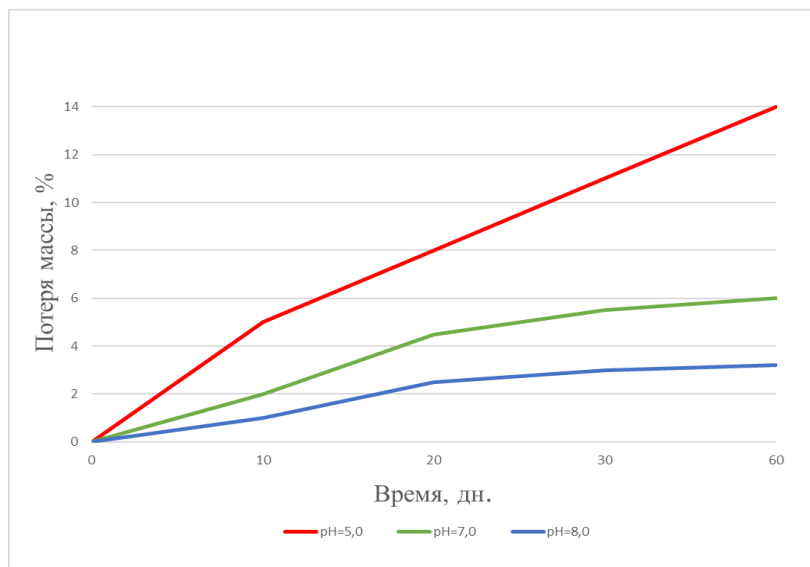


Рисунок 9 – Растворение фосфатного пеностекла в растворах разной кислотности

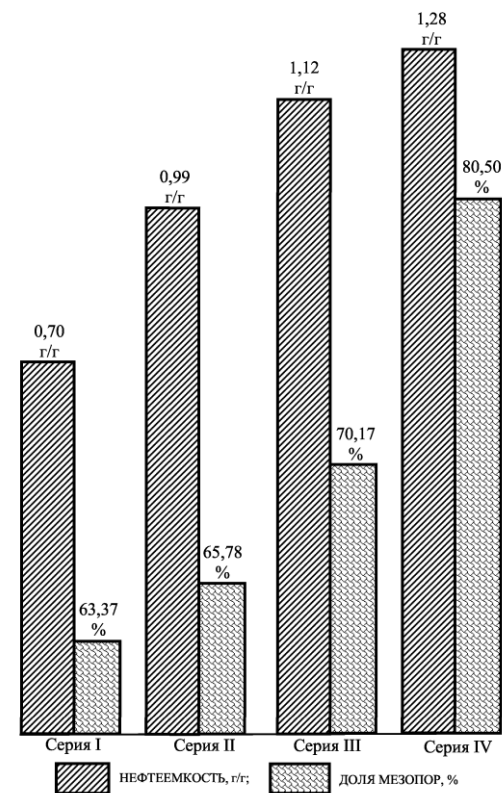


Рисунок 14 – Объемная доля мезопор и максимальная нефтеемкость исследованных нефтесорбентов

*I серия – нефтесорбент (4 масс. % торфа);
 II серия – нефтесорбент (2 масс. % торфа);
 III серия – нефтесорбент (1 масс. % торфа);
 IV серия – нефтесорбент (1 масс. % торфа, 10 масс. % H_3BO_3)*