

На правах рукописи

Дорош Инна Васильевна



**ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ
СОРБЕНТОВ-НОСИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ
СТЕКЛООБРАЗНЫХ ФОСФАТНЫХ УДОБРЕНИЙ
ДЛЯ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ОЧИСТКИ
НЕФТЕЗАГРЯЗНЁННЫХ ПОЧВ**

Специальность 2.6.7. Технология неорганических веществ

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

Санкт-Петербург – 2026

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

Научный руководитель:

доктор технических наук, доцент

Каранетян Кирилл Гарегинович

Официальные оппоненты:

Перевислов Сергей Николаевич

доктор технических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», кафедра химических технологий тугоплавких неметаллических и силикатных материалов, профессор;

Гусева Елена Викторовна

доктор химических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», кафедра неорганической химии имени профессора Н.С. Ахметова, доцент.

Ведущая организация – федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова», г. Новочеркасск

Защита диссертации состоится **28 сентября 2026 г. в 10:00** на заседании диссертационного совета ГУ.4 Санкт-Петербургского горного университета императрицы Екатерины II по адресу: 199106, Санкт-Петербург, 21-я линия, дом 2, **аудитория 1171.**

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Санкт-Петербургского горного университета императрицы Екатерины II и на сайте www.spmi.ru.

Автореферат разослан 28 июля 2026 г.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ
диссертационного совета



ГЕРАСИМОВ
Андрей Михайлович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Фосфатные стёкла представляют практический интерес как основа для получения вспененных пористых материалов благодаря низкой температуре размягчения, регулируемой растворимости и возможности контроля заданной структуры и свойств. Сравнительно широкий температурный интервал стеклования фосфатных систем позволяет интенсифицировать процессы вспенивания, сокращая энергозатраты и время термообработки по сравнению с силикатными стёклами. Указанные технологические свойства обуславливают их широкое применение, начиная от производства химической посуды до производства вспененных пролонгированных удобрений. В рамках ресурсосбережения приоритетным направлением является использование отходов стекольного производства и минерального сырья. Рециклинг таких материалов позволяет не только интенсифицировать технологические процессы, но и получать новые функциональные материалы с заданными свойствами.

В последние годы возрос интерес к разработке сорбционных материалов для ликвидации последствий аварийных разливов нефти и нефтепродуктов. При всём разнообразии коммерчески доступных сорбционных материалов не существует универсальных методов очистки, эффективных для всех типов нефтяных загрязнений. Широко распространены физико-химические методы очистки с применением неорганических нефтесорбентов, обладающих высокой поглощательной способностью, термической и химической стойкостью, однако их применение часто приводит к вторичному загрязнению.

Перспективной альтернативой традиционным нефтесорбентам являются вспененные фосфатные материалы. Такие системы обладают развитой, преимущественно закрытопористой структурой и могут использоваться в качестве носителей для последующей биоактивации. В отличие от известных аналогов, такие материалы сочетают в себе сорбционную способность с возможностью биохимической деструкции адсорбированных углеводородов, что позволяет исключить стадию сбора и утилизации отработанного носителя.

Таким образом, актуальной научно-технической задачей технологии неорганических веществ в области ресурсосбережения

является создание новых материалов для очистки окружающей среды, а именно разработка составов и подбор температурно-временных режимов обработки с целью получения пористых материалов на основе фосфатных стёкол с регулируемой структурой и свойствами.

Степень разработанности темы исследования. Интерес к проблеме создания материалов нового поколения и исследованию свойств нефтесорбентов и биосорбентов для очистки почв и акваторий от нефтяных загрязнений нашли своё отражение в работах российских и зарубежных авторов.

Существенный вклад в разработку новых сорбционных материалов внесли: Е. С. Белик, Р. Мэжри, Н. Liu, А. Bayat, R. Wahi, Н. Zhu, В. М. Мелкозеров и многие другие. Известны также работы авторов, посвященные получению и исследованию удобрений, нефтесорбентов и биосорбентов, полученных в процессе вспенивания стеклообразных материалов: Е. А. Яценко, Б. М. Гольцман, В. Е. Коган, К.Г. Карапетян, И. Ю. Лимбах, В. И. Верещагина, О. В. Казьмина, Н. И. Минько.

Под руководством В. Е. Когана и К. Г. Карапетяна были исследованы силикатные, алюмоборосиликатные и, в особенности, фосфатные стёкла, пригодные для получения биосорбентов. Тем не менее взаимосвязь между составом композиционных материалов и эксплуатационными свойствами синтезированных на их основе сорбентов-носителей осталась недостаточно раскрытой.

Объект исследования – фосфатные сорбенты-носители и биосорбенты на их основе.

Предмет исследования – синтез сорбентов-носителей и биосорбентов на их основе для очистки нефтезагрязнённых почв.

Цель работы – разработка составов и технологических параметров получения пористых фосфатных материалов на основе стеклообразных систем с регулируемой структурой и свойствами, предназначенных для использования в качестве сорбентов-носителей с последующей иммобилизацией микроорганизмов на поверхности материала для получения биосорбентов.

Идея диссертационной работы заключается в получении эффективного биосорбента, не требующего сбора.

Основные задачи исследования:

1. Установление влияния составов шихты и технологических параметров на характеристики фосфатных сорбентов-носителей с целью их подготовки для последующей иммобилизации микроорганизмов на поверхности и получения биосорбентов.
2. Оптимизация составов шихты для получения фосфатных биосорбентов с добавлением нитроаммофоски и глицерина, оценка их физико-химических свойств.
3. Разработка технологической схемы получения пористых носителей и биосорбентов на их основе, оценка рентабельности.
4. Сравнительный анализ полученных материалов до и после модификации с прототипом.

Научная новизна работы:

1. Установлены закономерности формирования пористой структуры фосфатных материалов при вспенивании стеклообразных систем в зависимости от состава шихты и температурно-временных параметров.
2. Определены области составов системы $K_2O-(Mg, Ca)O-P_2O_5$ совместно с $НАФ-C_3H_8O_3-H_2O$, обеспечивающие формирование материалов с развитой мезопористой структурой.
3. Установлены закономерности между составом шихты, режимами вспенивания, временем термической обработки и технологическими характеристиками получаемых вспененных материалов.
4. Выявлен нетипичный характер кинетики сорбции, обусловленный совместным протеканием процессов капиллярного насыщения и частичной десорбции при последующем установлении равновесия, что обусловлено пористой структурой материала и пространством порозности.

Соответствие паспорту специальности. Полученные научные результаты соответствуют паспорту специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ по пунктам:

1. Технологические процессы получения неорганических продуктов: соли, кислоты и щелочи, минеральные удобрения,

изотопы и высокочистые неорганические продукты, катализаторы, сорбенты, неорганические препараты.

3. Механические процессы изменения состояния, свойств и формы сырья материалов и компонентов в неорганических технологических процессах.

4. Способы и последовательность технологических операций и процессов переработки сырья, промежуточных и побочных продуктов, вторичных материальных ресурсов (отходов производства и потребления) в неорганические продукты.

Теоретическая и практическая значимость работы:

1. Установлено влияние температурно-временного режима, вида и соотношения сырьевых компонентов на структуру и свойства сорбентов-носителей.

2. Разработаны новые улучшенные составы фосфатных сорбентов-носителей для последующей иммобилизации (Патент на изобретение № 2852071 Фосфатный сорбент-носитель).

3. Получен акт внедрения результатов диссертационной работы на предприятии АО «Газпромнефть ННГ». Результаты исследований использованы в качестве рекомендаций по внесению изменений рецептурно-технологических параметров получения биосорбентов в особо сложных климатических условиях.

Методология и методы исследования.

Работа выполнена с использованием стандартных методов исследования, включающих анализ и обработку информации, экспериментальные методики: гравиметрический, термogravиметрический, рентгеноструктурный, флуоресцентный спектрометрический и хроматографический анализ.

Эксперименты проведены на лабораторной базе Санкт-Петербургского горного университета императрицы Екатерины II, а также на базе лабораторий «Химических технологий» и «Экобиотехнологий» в Удмуртском государственном университете.

На защиту выносятся научные положения:

1. Формирование прочных гранул вспененного материала, обладающего пористой структурой, полученного на основе стеклообразного фосфатного удобрения с добавлением нитроаммофоски,

воды и глицерина, в температурном интервале 450–700 °С определяется объёмом газовыделения и вязкостью стеклофазы.

2. Использование 30–36% нитроаммофоски в качестве вспенивающей добавки позволяет получить сорбент-носитель, обладающий развитой пористой структурой, высокой прочностью на истирание, нефтеёмкостью и удельной площадью поверхности, что в сочетании с дополнительной биологической активацией поверхности микроорганизмами обеспечивает эффективное снижение загрязнения почв и ускоренное разложение материала.

Степень достоверности результатов исследования обусловлена проведением лабораторных исследований, соответствующих зарубежным и отечественным стандартам в аккредитованной лаборатории на современном и сертифицированном оборудовании, сходимостью результатов и применением современных методов обработки и интерпретации данных.

Личный вклад автора заключается в разработке рецептур и технологических режимов получения сорбентов-носителей и биосорбентов на основе стеклообразного фосфатного удобрения. В рамках работы автором выполнен аналитический обзор нефтесорбентов и биосорбентов, а также проведен патентный поиск по известным способам получения и составам. Автором проведены эксперименты, обработаны и интерпретированы экспериментальные данные, на основе которых подготовлены научные публикации, отражающие основные положения и результаты диссертационного исследования.

Апробация результатов. Результаты работы представлены на 5 научно-практических мероприятиях с докладами, в том числе на 4 международных:

V Всероссийская научная конференция «Безопасность, защита и охрана окружающей природной среды: фундаментальные и прикладные исследования», БГТУ им. В.Г. Шухова, г. Белгород (2023); 78-я Международная молодёжная научная конференция «Нефть и газ», РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, г. Москва (2024); XXII Международная научно-практическая конференция «Наука, образование, производство для противодействия техногенным угро-

зам и решения экологических проблем» (Техносферная безопасность 2025), Уфимский университет науки и технологий, г. Уфа (2025); XII Международная молодёжная научно-практическая конференция «Актуальные вопросы современного материаловедения», Уфимский университет науки и технологий, г. Уфа (2025).

Публикации. Результаты диссертационного исследования в достаточной степени освещены в 5 печатных работах, в том числе в 2 статьях – в изданиях из перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук (далее – Перечень ВАК), в 2 статьях – в изданиях, входящих в международную базу данных и систему цитирования Scopus. Подана 1 заявка на изобретение.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из оглавления, введения, пяти глав с выводами по каждой из них, заключения, списка сокращений, списка литературы, включающего 175 наименований и 3 приложений. Диссертация изложена на 121 странице машинописного текста, содержит 46 рисунков и 25 таблиц.

Благодарности. Автор выражает благодарность научному руководителю д.т.н. Карапетяну К.Г. и к.х.н. Згоннику П.В., коллективу кафедры ХТПЭ, коллективу НЦ «Проблем переработки минеральных и техногенных ресурсов», сотрудникам ЦКП, коллективу ИГЗ УдГУ и д.б.н. Бухариной И.Л. Особую благодарность автор выражает начальнику ЦХА АО «Газпромнефть-ННГ» Бакланову С.Б.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

В первой главе представлен обзор литературы по рассматриваемой научной проблеме. Проанализированы методы ликвидации аварийных разливов нефти. Изучен рынок нефтесорбентов и биосорбентов. Проведён патентный поиск составов и способов получения носителей и биосорбентов, проанализированы их преимущества и недостатки. Рассмотрены физико-химические особенности различных стекол, определяющие их способность к вспениванию.

Изучена специфика формирования фосфатного каркаса и пористой структуры. Обоснована целесообразность применения фосфатных стёкол для создания пористых материалов, используемых в качестве сорбентов-носителей и биосорбентов на их основе.

Во второй главе приведена характеристика сырья и используемых материалов, необходимых для получения сорбентов-носителей и биосорбентов. Приводится методология определения физико-химических свойств исходных материалов и биосорбентов, а также методы оценки эффективности применения полученных материалов.

В третьей главе представлено обоснование первого научного защищаемого положения. Разработан алгоритм подбора вспенивателей и модифицирующих добавок по ряду критериев. Определены соотношения вносимых в шихту компонентов, а также влияние объёма газа и вязкости стеклофазы на свойства носителей. Для каждого из порообразователей проведены серии экспериментов по вспениванию. Получены два рецептурных решения, на основе которых построены графики зависимостей кажущейся плотности и прочности на истирание от выдержки в печи при различных температурах.

В четвертой главе представлено обоснование второго защищаемого научного положения. Оптимизирован состав шихты с добавлением нитроаммофоски и глицерина, исследованы свойства полученных сорбентов-носителей, отобраны лучшие образцы для последующей иммобилизации.

В пятой главе разработана технология получения носителей и биосорбентов на их основе. Подобраны микроорганизмы для функционализации поверхности носителя путём физической иммобилизации. Полученный материал сравнён с прототипом по нефтепоглощению, эффективности очистки почв (в лабораторных и полевых условиях), прочности на истирание, биоразложению. Проведена оценка конкурентоспособности разработанных материалов.

В заключении изложены основные научные и практические результаты диссертации.

Основные результаты выполненных исследований отражены в следующих защищаемых положениях:

1. Формирование прочных гранул вспененного материала, обладающего пористой структурой, полученного на основе стеклообразного фосфатного удобрения с добавлением нитроаммофоски, воды и глицерина, в температурном интервале 450–700 °С определяется объёмом газовыделения и вязкостью стеклофазы.

Фосфатные стёкла системы $K_2O - (Mg, Ca)O - P_2O_5$ выбраны в качестве основного компонента для термического синтеза благодаря возможности широко варьировать соотношение компонентов, существенно изменяя степень биологической активности материала. Присутствие ионов магния интенсифицирует процесс растворения стекла и насыщения почвы питательными элементами.

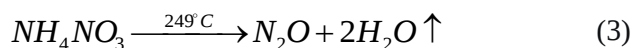
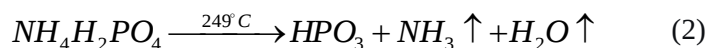
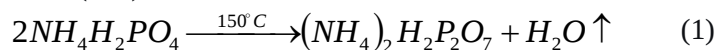
Фосфатные стёкла с добавками в составе шихты после вспенивания способны к иммобилизации и поддержанию метаболической активности микроорганизмов на синтезируемой матрице твёрдого вспененного сорбента-носителя, что позволяет рассматривать их в качестве основы композитных биосорбентов. Сорбент-носитель – твердый вспененный материал, проявляющий сорбционные свойства и одновременно являющийся субстратом для микроорганизмов. Биосорбент – твёрдый пористый материал, на поверхности которого иммобилизованы микроорганизмы.

С целью определения условий получения фосфатных сорбентов-носителей на первом этапе работы порошковую фракцию СФУ исследовали методами ДТА и ТГА. Вид кривой ДТА (рисунок 1 а) указывает на то, что при температуре 470 ± 5 °С начинается размягчение стекольной матрицы, в пределах 500–550 °С наблюдается эндотермический пик, связанный с интенсивным размягчением стекломассы; при 720 °С появляется экзотермический пик, характеризующий кристаллизацию стекла; потеря массы практически не наблюдается. На основании полученных данных был выбран температурный диапазон вспенивания 450–700 °С.

Далее был исследован ряд потенциальных вспенивателей с целью выбора подходящих компонентов с учётом характера их термического разложения, газовыделения и доступности. Алгоритм

выбора вспенивателей и добавок представлен на рисунке 2. Проанализировано более 10 вспенивателей и добавок; для дальнейших исследований выбраны: мел, кальциевая селитра и нитроаммофоска. Применение $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ оказалось нецелесообразным, так как при его введении в состав получались твёрдые спечённые образцы.

Введение в состав шихты CaCO_3 не привело к получению образцов с требуемыми свойствами. При использовании в качестве вспенивателя нитроаммофоски (НАФ) были получены пористые образцы. Реакции термического разложения НАФ представлены уравнениями (1–4):



В соответствии с результатами термического анализа ДТА и ТГА нитроаммофоски (ТУ 2186-031-00206486-2013), начало газовыделения подобранного вспенивателя происходит при 250°C , при этом он теряет около 68% своей массы; еще 8% разлагается при 460°C (рисунок 1 б). Общая потеря массы составляет 76%.

Общее газовыделение с 100 г НАФ составляет 38 л при н.у., что в пересчете на потерю массы составляет 53,79 г равной около 55% от исходной. По данным ТГА потеря массы составляет 76%, расхождение, вероятно, связано с особенностями состава НАФ и его примесями. Этого оказывается достаточно для получения пористой структуры, так как подвод тепла в толщу образца носит неравновесный характер. В то время как на внешней поверхности гранулы наблюдается размягчение стекломассы, в толще образца температура ещё не успевает вырасти. Как следствие, выделяющиеся в толще вспениваемого образца газы остаются в стеклофазе.

Дальнейший подбор рецептурно-технологических параметров, а именно соотношения компонентов в составе шихты, температуры вспенивания и времени нахождения образцов в печи, определялся опытным путём. За основу технологии получения сорбентов-носителей, исследуемых в работе, была взята технология

получения пеностёкол, включающая стадии: 1 – нагрев; 2 – вспенивание (выдержка); 3 – фиксация структуры (охлаждение). Вспенивание проводили при температурах 450–700 °С, выдержка в печи – от 5 до 30 минут.

После определения основных технологических параметров вспенивания были исследованы композиции с комплексными порообразующими смесями, содержащие нитроаммофоски в которых варьировалось в диапазоне от 10 до 30 масс.%. Наиболее высокое газовыделение наблюдалось при добавлении в шихту 30 масс.% НАФ. Учитывая интенсивное газовыделение нитроаммофоски на ранней стадии термического разложения, для формирования устойчивой пористой структуры потребовалось введение дополнительных добавок – жидкого стекла и глицерина. С этой целью были подобраны следующие два рецептурных решения.

Рецептурное решение № 1. Введение жидкого стекла в качестве добавки для регулирования газовыделения и глицерина, выполняющего функцию связующего и вспомогательного вспенивателя.

Рецептурное решение № 2. Введение глицерина, выполняющего роль многофункциональной добавки (связующее и вспениватель), без использования жидкого стекла.

При оценке применимости комплексной порообразующей смеси были установлены следующие критерии качества получаемого материала: прочность на истирание; удельная площадь поверхности; нефтеёмкость; развитая морфология (мезопористая структура, многослойность и продолговатая форма каналов).

Основными критериями исследуемых сорбентов-носителей для последующей активации являются их кажущаяся плотность ($\approx 0,95$ г/см³) и прочность на истирание (не менее 60%).

Использование комплексной порообразующей смеси с добавлением 30% НАФ, глицерина и жидкого стекла (таблица 1) оказалось нецелесообразным, так как полученные образцы характеризовались отсутствием пористой структуры. Кажущаяся плотность и прочность на истирание (рисунок 3, а) не соответствовали рекомендуемым критериям, поэтому жидкое стекло было исключено из состава рецептуры.

Таблица 1 – Составы комплексной порообразующей смеси для рецептурного решения № 1

Содержание компонентов масс. %									
Составы	1	2	3	4	5	6	7	8	9
СФУ	40								
НАФ	30,1	30,2	30,3	30,4	30,5	30,6	30,7	30,8	30,9
$C_3H_8O_3$	9,9	9,8	9,7	9,6	9,5	9,4	9,3	9,2	9,1
ЖС	3								
Вода	17								

Использование комплексной порообразующей смеси с добавлением 30% НАФ и глицерина (таблица 2) позволило получить образцы с более развитой пористой структурой. Приведённые на рисунках 3 б зависимости свидетельствуют о положительном влиянии исключения из состава шихты жидкого стекла на кажущуюся плотность и прочность образцов на истирание.

Таблица 2 – Составы комплексной порообразующей смеси для рецептурного решения № 2

Содержание компонентов масс. %									
Составы	1	2	3	4	5	6	7	8	9
СФУ	40								
НАФ	30,1	30,2	30,3	30,4	30,5	30,6	30,7	30,8	30,9
$C_3H_8O_3$	14,9	14,8	14,7	14,6	14,5	14,4	14,3	14,2	14,1
Вода	15								

Согласно данным таблиц 1 и 2, можно сделать вывод о том, что незначительные изменения составов не оказывают существенного влияния на прочность и кажущуюся плотность. Доминирующими факторами являются температура вспенивания и время выдержки в печи.

Дополнительно были рассчитаны объёмы газовыделения для составов № 5. В случае рецептурного решения № 1 эта величина составила 56,78 л газа на 100 г шихты, а для рецептурного решения № 2 – 66,18 л газа. Таким образом, добавление жидкого стекла снижает газовыделение, поэтому его введение в состав шихты нецелесообразно.

При растворении полученных материалов выделяются питательные элементы, повышающие плодородие почв и

обеспечивающие более интенсивную биодеструкцию. С целью проверки образцы растворяли в 2%-ом растворе лимонной кислоты, имитируя тем самым их разложение в слабокислой почве. Образцы с добавлением НАФ растворяются в течение 98 часов.

2. Использование 30–36% нитроаммофоски в качестве вспенивающей добавки позволяет получить сорбент-носитель, обладающий развитой пористой структурой, высокой прочностью на истирание, нефтеёмкостью и удельной площадью поверхности, что в сочетании с дополнительной биологической активацией поверхности микроорганизмами обеспечивает эффективное снижение загрязнения почв и ускоренное разложение материала.

Ранее при получении вспененных материалов было установлено, что введение 30% НАФ и глицерина обеспечивает наиболее интенсивное газовыделение. В ходе оптимизации составов содержание НАФ увеличивали до 44% масс. Соотношение компонентов шихты подбирали таким образом, чтобы получить образцы, отвечающие рекомендуемым требованиям к биосорбентам. Образец, пригодный для модификации, должен обладать способностью поглощать суспензию микроорганизмов; иметь достаточную сорбционную ёмкость, удельную площадь поверхности, долю мезопор и прочность на истирание для данного класса материалов. Приемлемость образцов для модификации определяется совокупностью указанных критериев и не регламентируется конкретным значением только одного-двух параметров.

Составы были получены следующим образом:

1. СФУ в количестве 40,6–59,6 масс.% и НАФ 25,4–44,4 масс.% измельчали на шаровой мельнице в сухую смесь, добавляли глицерин 6,5–7,5 масс.% и дистиллированную воду, перемешивали до однородного состояния и формовали гранулы. Интервалы компонентов заданы в диапазоне допустимых значений (антибатное соотношение), в пределах которых состав каждой композиции нормируется к 100% .

2. После формовки гранулы для удаления остаточной влаги на стальной подложке помещали в сушильный шкаф при температуре 100 °С на 1 час. Сформованные гранулы помещали в

стеклоуглеродный тигель и вспенивали в предварительно нагретой муфельной печи в диапазоне температур 450–700 °С с выдержкой в печи от 5 до 20 минут, после чего охлаждали на воздухе в течение 1 часа.

Анализ свойств полученных образцов показал, что оптимальными являются составы со следующим соотношением компонентов шихты: СФУ – от 48,9 до 54,3 масс.%, НАФ – от 30,7 до 36,1 масс.%, глицерина – от 5,4 до 7,2 масс.% и дистиллированной воды – от 7,8 до 9,6 масс.% (составы № 4–13, таблица 3). Данный диапазон составов шихты позволил получить материал с развитой структурой, пористостью, повышенной прочностью и нефтепоглощением с целью последующей активации поверхности.

Нефтеёмкость сорбентов-носителей определена согласно ТУ 214-10942238-03-95. Испытания прочности материалов на истирание проведены в соответствии с ГОСТ 16188–70.

Для составов № 7–9, показавших лучшие результаты, дополнительно проведены исследования по определению удельной поверхности и распределению пор по размерам на анализаторе Quantochrome. Полученные данные приведенные в таблице 4 свидетельствуют о том, что исследуемые образцы характеризуются преимущественно мезопористой структурой и обладают высокой удельной поверхностью для материалов данного класса.

Таблица 4 – Удельная поверхность и распределение пор по размерам исследуемых составов

Составы	Удельная поверхность, м ² /г	Объемная доля пор, %		
		микропоры	мезопоры	макропоры
№ 7	5,03	15,26	49,51	35,23
№ 8	5,27	20,36	48,14	31,85
№ 9	6,29	24,07	53,25	22,68

Данные, представленные в таблицах 3 и 4, свидетельствуют о том, что наилучшими характеристиками обладает образец состава № 9. Нефтепоглощение составило 1,5 г/г, прочность на истирание – 65%, удельная площадь поверхности – 6,29 м²/г, распределение пор (доля микропор 24,07%; мезопор – 53,25%; макропор – 22,68%).

Для обеспечения эффективной иммобилизации микроорганизмов в матрице носителя оптимальной является мезопористая структура с преобладанием пор закрытого типа. Важным параметром также является морфология пор: предпочтительны продолговатые и вытянутые поры в направлении роста гифов. Для дальнейшей модификации поверхности суспензией эндотрофных грибов был выбран образец № 9, обладающий наилучшей совокупностью функциональных характеристик среди всех исследованных составов.

Модификация поверхности проведена при комнатных условиях для прототипа и разработанного носителя. Отобранные образцы предварительно выдерживали в сушильном шкафу ($T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$) в течение 1 часа и помещали в стерилизованные чашки Петри на фильтровальную бумагу с питательной средой. После этого в чашки заливали суспензию грибов (*Cylindrocarpon magnusianum*). По истечении трёх недель полученные образцы извлекали из чашек Петри и высушивали на воздухе в течение 1–2 часов. Технологическая схема получения сорбентов-носителей представлена на рисунке 4; биосорбентов – на рисунке 5.

Морфология разработанных сорбентов-носителей и биосорбентов на их основе имеет существенные различия по сравнению с прототипом. Разработанный носитель визуально характеризуется более рыхлой структурой, поры и межпоровые перегородки имеют вытянутую и продолговатую форму (рисунок 6 а) по сравнению с прототипом (рисунок 6 б). Оба носителя подходят для активации, однако именно разработанный состав на основе НАФ демонстрирует лучшие результаты, поскольку гифы грибов имеют нитевидную форму (рисунок 6 в, г) и встраиваются как во внутреннюю структуру носителя (рисунок 6 в, г), так и на его внешней поверхности (рисунок 6 д).

Оценка эффективности очистки почвы с помощью полученных материалов до и после модификации микроорганизмами проведена в лабораторных и полевых условиях. В обоих случаях эффективность очистки определена с помощью измерения массовой доли нефтепродуктов в пробах почв и грунтов флуориметрическим методом ПНД 16.1:2.21-98. Лабораторные исследования проводили при комнатной температуре при концентрациях нефтезагрязнения

почвы 2,5; 5,0 и 10%. Полевые исследования проводили путем имитации аварийного разлива нефти на выделенной площадке АО «Роснефть»; опыт проводился в течение 4 месяцев.

Результаты демонстрируют эффективную очистку почв от нефти биосорбентами как в лабораторных, так и в полевых условиях. Особо следует отметить, что в полевых условиях при высокой степени загрязнения более 16% происходит снижение концентрации нефтезагрязнения до 7,5% или ниже (таблица 5). При этом в лабораторных условиях при меньшей концентрации нефтезагрязнения эффективность очистки почвы снижается, что может быть связано с химическим взаимодействием между подложкой и биологическим материалом, а также обусловлено влиянием малондиальдегида.

Дополнительно проведен отбор проб почв для исходных носителей и биосорбентов. В течение 2 лет сорбенты-носители, находящиеся в системе «почва-нефть» без механического воздействия, не изменились. В то же время биосорбенты претерпевают значительную трансформацию и визуально представляют собой мелкодисперсные частицы красного цвета, что также может являться маркером биоразложения.

Для подтверждения процесса биоразложения образцов до и после модификации применяли газовую хроматографию, инфракрасную спектроскопию и визуальную оценку. Согласно результатам эксперимента, биосорбенты эффективно поглощают и разлагают нефть, что подтверждается стабильным выделением CO₂ в течение 3–6 месяцев. Для разработанных биосорбентов наблюдается наиболее эффективное окисление углеводородов с образованием карбоновых кислот и кетонов.

Полученные биосорбенты потенциально применимы в арктических условиях. В этом случае целесообразна предварительная обработка полиэтиленгликолем или полипропиленгликолем для создания защитной плёнки на их поверхности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертации представлено решение научно-технической задачи в области технологии неорганических веществ, направленной на интенсификацию процессов очистки почв от нефти и

нефтепродуктов с применением разработанных фосфатных материалов, обеспечивающих ускоренное разложение. Достижение поставленной задачи реализуется путём разработки композиционных вспененных сорбентов-носителей на основе неорганических соединений с заданными свойствами и последующей иммобилизацией микроорганизмов на их поверхности.

1. В качестве основы для получения пористого материала выбрано фосфатное стекло, обладающее низкой температурой размягчения и особыми свойствами. Для вспенивания использована нитроаммофоска, характеризующаяся интенсивным газовыделением при температуре, близкой к размягчению стекла.

2. Разработаны составы на основе комплексной порообразующей смеси, содержащей фосфатное стекло, нитроаммофоску, глицерин и воду. Режим вспенивания исследовали в интервале температур 450–700 °С при времени выдержки 10–20 минут; в результате были получены пористые материалы.

3. Установлено, что оптимизация рецептур на основе комплексной порообразующей смеси, содержащей (масс.%): 48,9–54,3 СФУ; 30,7–36,1 НАФ и 5,4–7,2 глицерина (остальное – вода), при вспенивании в температурном интервале 450–700 °С в течение 15 минут приводит к формированию мезопористой структуры носителя с объёмной долей пор до 50% за счёт интенсификации процессов газовыделения.

4. Оптимизированный состав образца на основе комплексной порообразующей смеси был модифицирован методом физической иммобилизации; в результате был получен биосорбент. Предложена технологическая схема получения сорбентов-носителей и биосорбентов на их основе.

5. Сравнительный анализ функциональных характеристик демонстрирует преимущество разработанного биосорбента над прототипом: нефтеёмкость повышена в 3 раза, прочность на истирание в 3 раза, скорость биоразложения увеличена в 1,5 раза. Эффективность очистки почвы от нефтепродуктов возросла на 10%.

Значимым прикладным аспектом разработанного композиционного материала – вспененного фосфатного носителя и биосорбента на его основе – является возможность эффективной

очистки почв и ускоренного разложения за счёт высвобождения необходимых элементов в процессе биодеструкции.

Перспективным направлением дальнейших исследований является изучение поведения разработанных материалов в различных климатических условиях, а также разработка нормативно-технической документации, регламентирующей их применение.

СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в изданиях из перечня ВАК

1. Карапетян, К.Г. Применение сорбентов и микоризных грибов для очистки нефтезагрязненных земель / К.Г. Карапетян, **И.В. Дорош**, Д.О. Собянина, Э.В. Нафикова // Южно-Сибирский научный вестник. – 2022. – № 4(44). – С. 116–122.

2. Карапетян, К.Г. Обзор неорганических сорбентов для ликвидации разливов нефти / К.Г. Карапетян, **И.В. Дорош**, А.Д. Коршунов // Южно-Сибирский научный вестник. – 2023. – № 4 (50). – С. 77–88.

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

3. Карапетян, К.Г. Сорбенты на основе вспененного фосфатного стекла для сбора нефтепродуктов с загрязнённых почв и водных поверхностей / К.Г. Карапетян, **И.В. Дорош**, П.В. Згонник, Коршунов А.Д., Перица А.И. // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335, № 8. – С. 227–240. DOI: 10.18799/24131830/2024/8/4484.

4. Karapetyan, K.G. Development of a sorbent carrier based on apatite-nepheline ores and their beneficiation wastes / K.G. Karapetyan, **I.V. Dorosh**, P.V. Zgonnik // Obogashchenie Rud. –2025. – Vol.39. P. 49–55. DOI: 10.17580/or.2025.03.09.

Публикации в прочих изданиях:

5. **Дорош, И.В.** Фосфатные сорбенты для очистки нефтезагрязнённых почв и акваторий / И.В. Дорош, Т.С. Шапаронова // Нефть и газ - 2024: Тезисы докладов 78-ой Международной молодежной научной конференции, Москва, 22–26 апреля 2024 года. – Москва: Российский государственный

университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина, 2024. – С. 539-540.

Патенты:

6. Заявка на изобретение №2025106947 от 24.03.2025 г. «Фосфатный сорбент-носитель». Авторы: **И.В. Дорош**, К.Г. Карапетян, П.В. Згонник. Заявитель: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет» (получен патент на изобретение № RU 2852071 С1 Фосфатный сорбент-носитель, опубл. 02.12.2025).

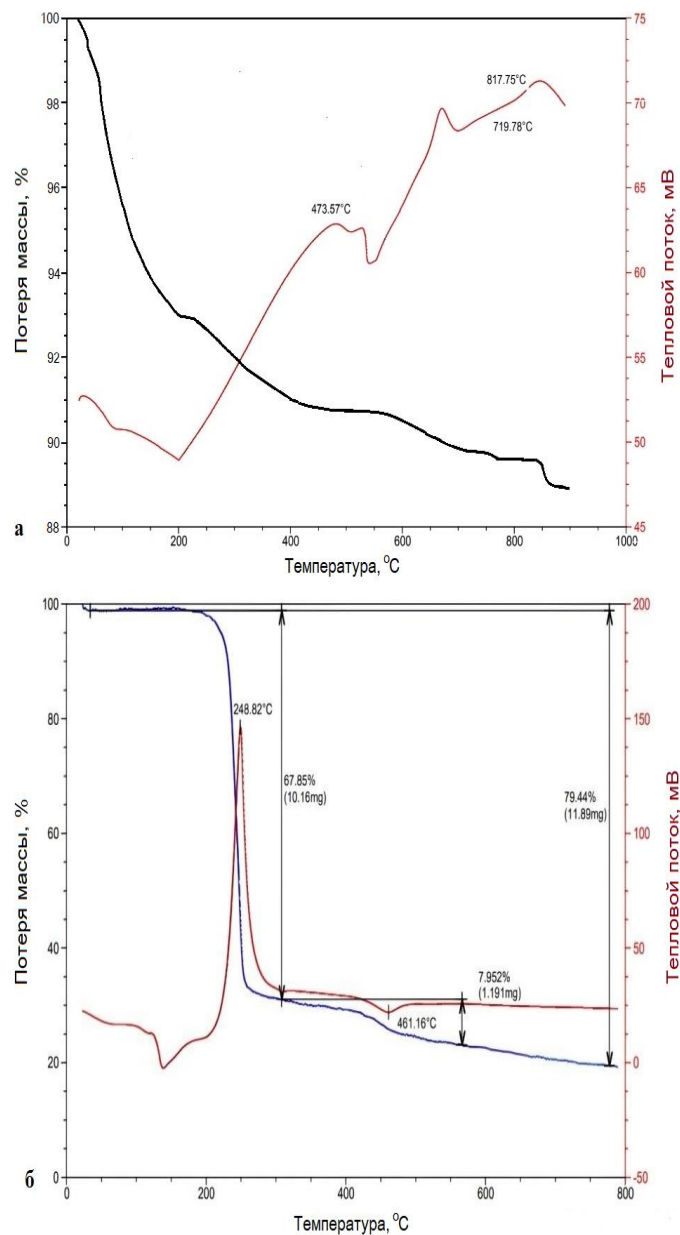


Рисунок 1 – ДТА и ТГА: а) порошка фосфатного стекла; б) нитроаммофоски

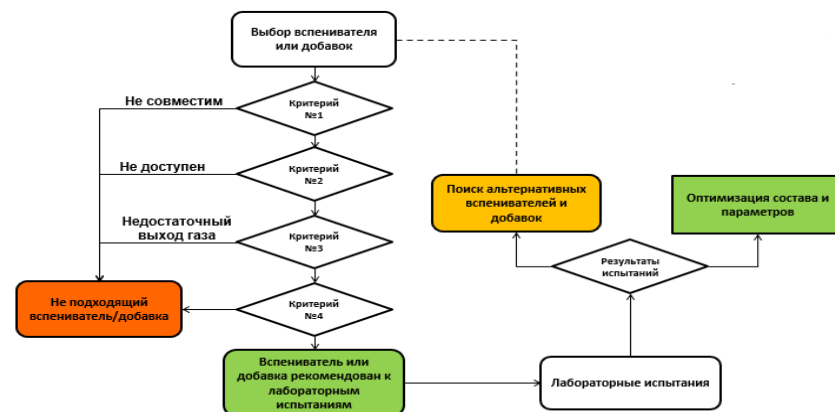


Рисунок 2 – Алгоритм выбора вспенивателя и добавок

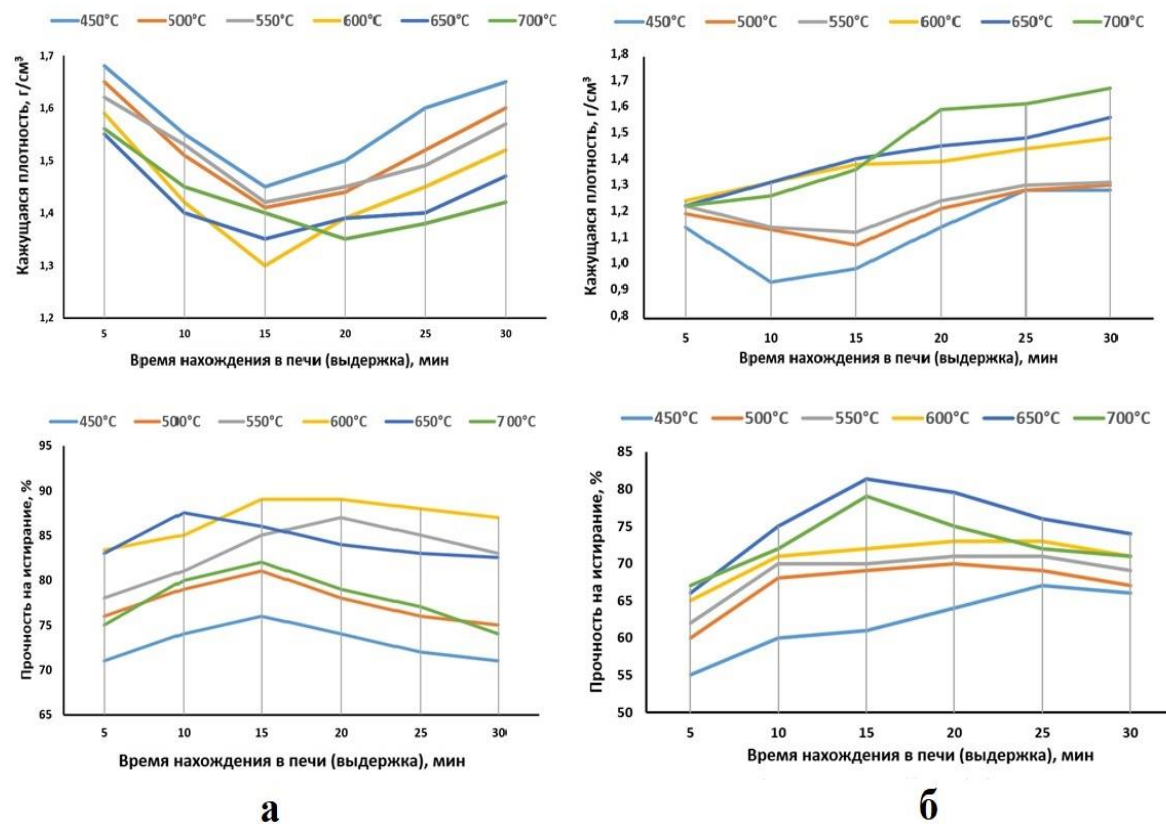


Рисунок 3 – Графики зависимостей кажущейся плотности и прочности на истирание от выдержки в печи при различных температурах для: а) рецептурного решения № 1; б) рецептурного решения № 2

Таблица 3 – Варианты составов сорбентов-носителей
и их основные свойства

№	Состав, масс. %	Нефтепогло- щение, г/г	Прочность на истирание, %
1	СФУ–59,6; НАФ–25,4; $C_3H_8O_3$ –7,5; Вода–7,5	0,5	80
4	СФУ–54,3; НАФ–30,7; $C_3H_8O_3$ –5,4; Вода–9,6	0,7	75
5	СФУ–53,7; НАФ–31,3; $C_3H_8O_3$ –5,6; Вода–9,4	0,7	75
6	СФУ–53,1; НАФ–31,9; $C_3H_8O_3$ –5,8; Вода–9,2	0,9	73
7	СФУ–52,5; НАФ–32,5; $C_3H_8O_3$ –6,0; Вода–9,0	1,0	70
8	СФУ–51,9; НАФ–33,1; $C_3H_8O_3$ –6,2; Вода–8,8	0,9	65
9	СФУ–51,3; НАФ–33,7; $C_3H_8O_3$ –6,4; Вода–8,6	1,0	65
10	СФУ–50,7; НАФ–34,3; $C_3H_8O_3$ –6,6; Вода–8,4	0,9	60
11	СФУ–50,1; НАФ–34,9; $C_3H_8O_3$ –6,8; Вода–8,2	0,9	60
12	СФУ–49,5; НАФ–35,5; $C_3H_8O_3$ –7,0; Вода–8,0	0,8	50
13	СФУ–48,9; НАФ–36,1; $C_3H_8O_3$ –7,2; Вода–7,8	0,8	45
22	СФУ–40,6; НАФ–44,4; $C_3H_8O_3$ –6,5; Вода–8,5	0,5	36

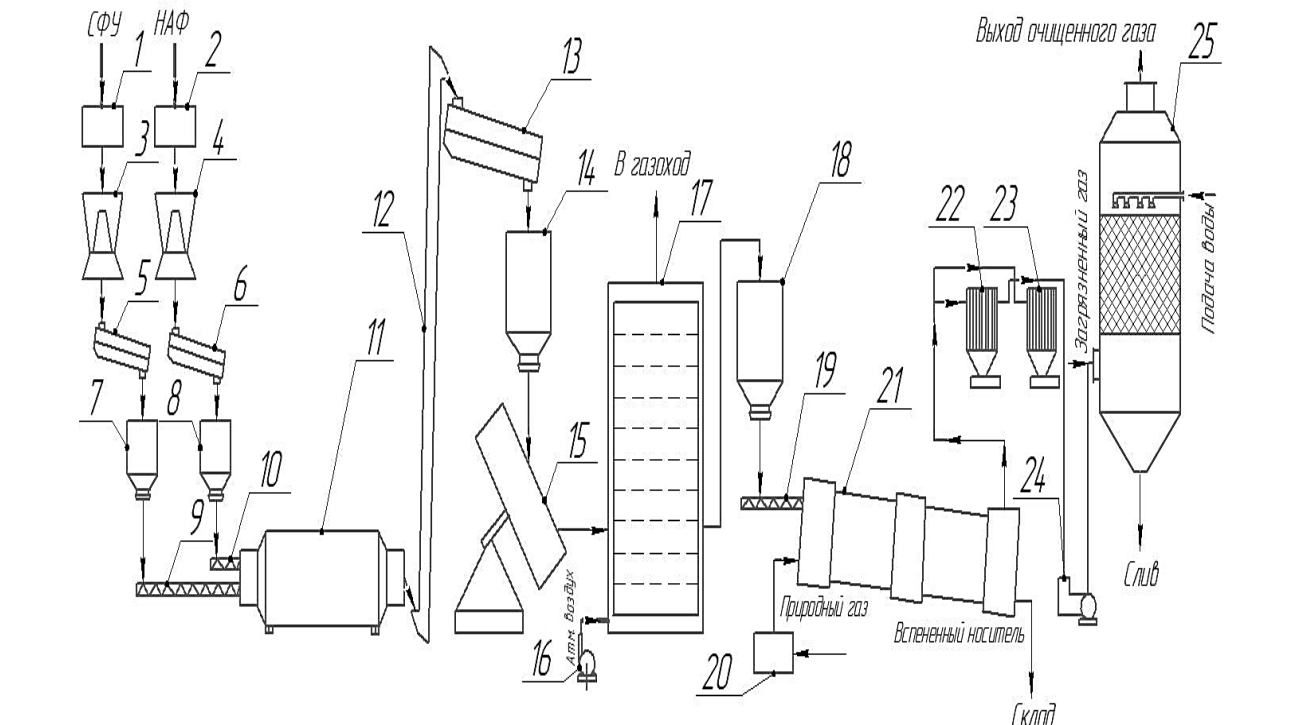


Рисунок 4 – Технологическая схема получения сорбентов-носителей

1, 2 – ёмкость для хранения; 3, 4 – конусная дробилка; 5, 6, 13 – классификатор; 7, 8, 14, 18 – бункер;
9, 10, 19 – питатель; 11 – шаровая мельница, 12 – элеватор; 15 – тарельчатый гранулятор,
16 – воздуходувка; 17 – сушильный шкаф; 20 – топка; 21 – барабанная печь; 22, 23 – рукавный фильтр;
24 – вентилятор; 25 – скруббер

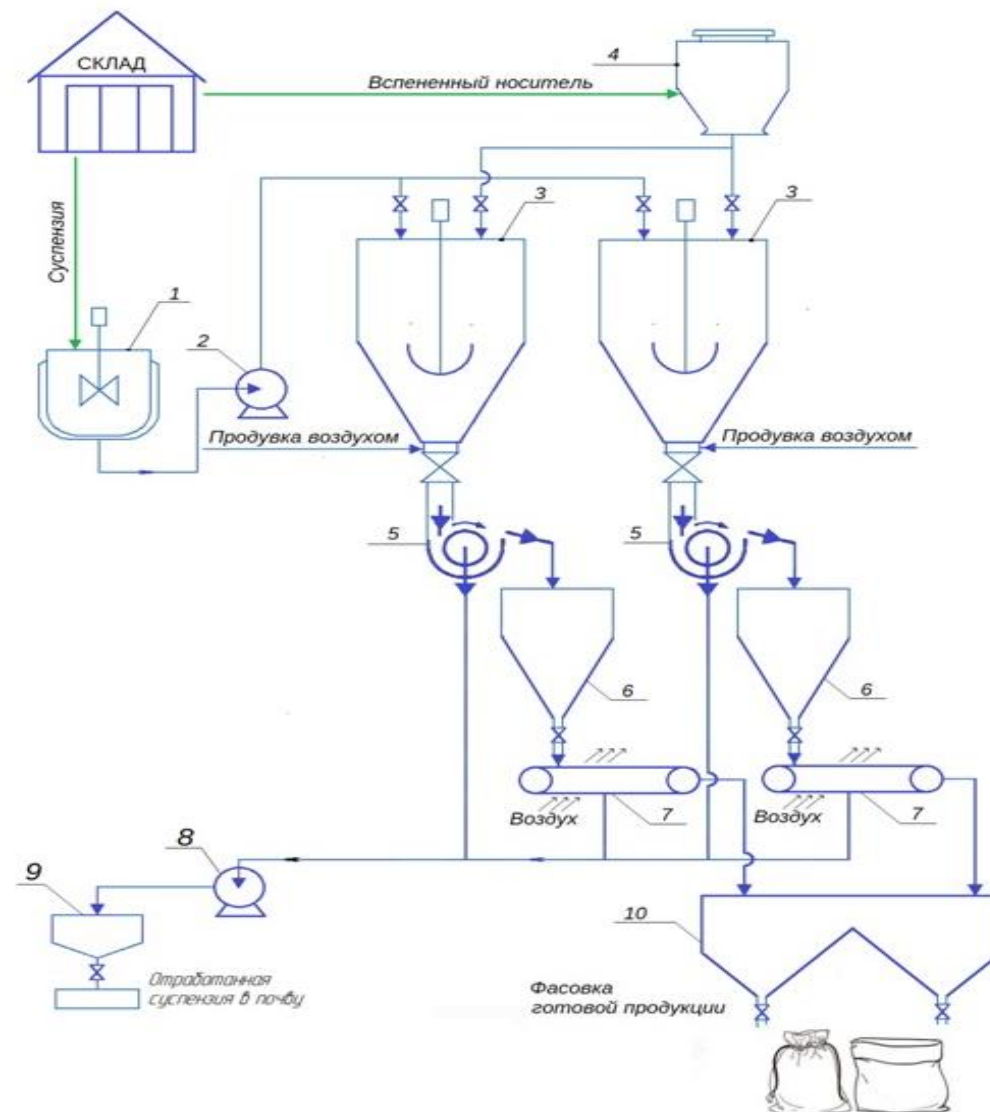


Рисунок 5 – Технологическая схема получения фосфатных биосорбентов

1 – ёмкость с суспензией эндотрофных грибов; 2, 8 – насосы; 3 – реактор декантер; 4 – бункер хранения вспененных носителей; 6 – бункер накопитель влажных носителей; 7 – ленточный конвейер; 9 – сборник отработанной суспензии; 10 – бункер сухих биосорбентов

Таблица 5 – Эффективность очистки почв носителями и биосорбентами

СФУ+НАФ							
Тип	Лабораторные условия		Тип	Естественные условия			Эффективность, %
	Концентрация загрязнения, %			Концентрация загрязнения, %			
	До	После		До	После		
9 М	2,5	0,5	80	9 М	16	7,5	53
9	2,5	0,8	68	9 М	15,2	9,9	35
9 М	5,0	1,2	76	9 М	13,1	9,2	30
9	5,0	1,6	68	9	20,1	15,4	19
9 М	10,0	3,7	63	9	18,9	13,5	18
9	10,0	4,1	59	9	19,0	15,1	20
СФУ+ДАФ (прототип)							
Тип	Лабораторные условия		Тип	Естественные условия			Эффективность, %
	Концентрация загрязнения, %			Концентрация загрязнения, %			
	До	После		До	После		
0 М	2,5	0,9	64	0 М	16,1	8,2	49
0	2,5	1,1	56	0	15,5	10,3	33
0 М	5,0	1,4	72	0 М	13,9	9,5	31
0	5,0	1,6	68	0	20,5	15,9	22
0 М	10,0	4,0	60	0 М	19,5	13,2	32
0	10,0	4,4	56	0	19,1	15,6	18
9 М – образец с модифицированной поверхностью, 9 – образец без модификации							
0 М – образец с модифицированной поверхностью, 0 – образец без модификации							

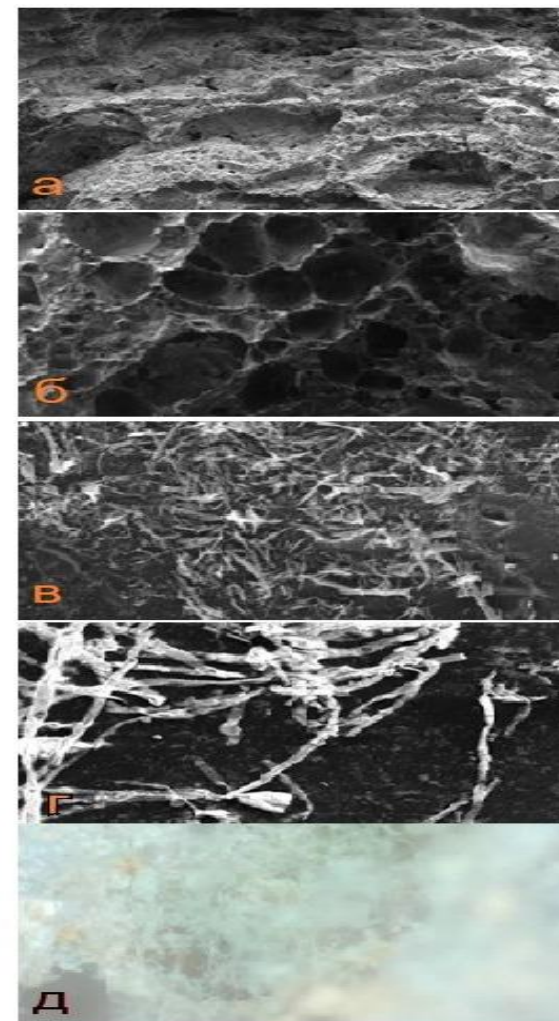


Рисунок 6 – Снимки СЭМ и ОМ:

- а) немодифицированная структура СФУ+НАФ;
- б) немодифицированная структура СФУ+ДАФ;
- в) модифицированная структура СФУ+НАФ;
- г) гифы в модифицированном носителе СФУ+НАФ;
- д) внешняя поверхность модифицированного носителя СФУ+ДАФ