

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

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

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, доцент
Карапетян К.Г.

Санкт-Петербург – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1 ПРИМЕНЕНИЕ СОРБЕНТОВ И БИОСОРБЕНТОВ ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ НЕФТЕЗАГРЯЗНЁННЫХ ПОЧВ	9
1.1 Нефть и нефтепродукты – источник загрязнения экосистемы	9
1.2 Методы очистки нефтезагрязнённых почв	13
1.3 Применение нефтесорбентов различного происхождения	14
1.3.1 Обзор рынка.....	14
1.4 Понятие термина сорбент-носитель и биосорбент	19
1.4.1 Патентный поиск (состав и способы получения)	20
1.4.2 Критерии, предъявляемые к сорбентам-носителям и биосорбентам.....	22
1.5 Перспектива применения биоактивных стёкол как основного компонента.....	24
1.6 Нефтесорбенты с добавлением гидрофосфата аммония и торфа.....	29
1.7 Биосорбенты на основе вспененных силикофосфатов	30
1.8 Выводы по 1 главе	32
ГЛАВА 2 ХАРАКТЕРИСТИКА СЫРЬЯ, МЕТОДИКА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ...	33
2.1 Сырьё для получения сорбентов-носителей и биосорбентов	33
2.1.1 Апатит-нефелиновые руды и отходы их обогащения	34
2.1.2 Характеристика фосфатного стекла системы $K_2O - (Mg, Ca)O - P_2O_5$	35
2.2 Получение фосфатных сорбентов-носителей и определение их свойств.....	35
2.2.1 Исследование температуры фазовых переходов и химических реакций, сопровождающихся тепловыми эффектами	35
2.2.2 Подготовка и термический синтез компонентов	36
2.2.3 Исследование химического состава образцов методом РФА.....	36
2.2.4 Определение удельной площади поверхности и пористости	37
2.2.5 Определение текстурных характеристик с помощью ОМ и СЭМ	38
2.2.6 Определение сорбционной ёмкости	38
2.2.7 Определение плотности и прочности образцов на истирание.....	39
2.2.8 Определение динамики растворения вспененных образцов.....	39
2.3 Приборная база и методы исследования эффективности биосорбентов	39
2.3.1 Модификация поверхности сорбционного материала	39
2.3.2 Определение биоразложения с помощью газовой хроматографии	40
2.3.3 Определение процессов биогенного окисления нефти с помощью ИК-спектроскопии.....	41
2.3.4 Определение остаточной концентрации нефти и нефтепродуктов в почве флуориметрическим методом (эффективность очистки)	42

2.4 Выводы по 2 главе	43
ГЛАВА 3 РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ НОСИТЕЛЕЙ И ВЛИЯНИЕ РЕЦЕПТУРНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА ИХ ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА	44
3.1 Теоретические основы вспенивания и факторы, влияющие на него	44
3.2 Подбор потенциальных вспенивателей.....	48
3.3 Подбор экспериментальных составов	54
3.3.1 Выбор вспенивателя и соотношение компонентов	55
3.4 Составы с добавлением комплексной порообразующей смеси	60
3.5 Влияние глицерина, жидкого стекла и воды в рецептуре.....	67
3.6 Влияние гранулометрического состава, температуры и выдержки	68
3.6.1 Растворение вспененных образцов.....	69
3.7 Выводы по 3 главе	70
ГЛАВА 4 ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВОВ ФОСФАТНЫХ НОСИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСНОЙ ПОРООБРАЗУЮЩЕЙ СМЕСИ	72
4.1 Предпосылки разработки технических операций направленных на получение пористых носителей на основе фосфатных удобрений, нитроаммофоски и глицерина	72
4.2 Выбор соотношения и компонентов комплексной порообразующей смеси	74
4.3 Свойства разработанных сорбентов-носителей	77
4.4 Выводы по 4 главе	81
ГЛАВА 5 ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФОСФАТНЫХ СОРБЕНТОВ-НОСИТЕЛЕЙ И БИОСОРБЕНТОВ НА ИХ ОСНОВЕ	83
5.1 Получение сорбентов-носителей и биосорбентов на их основе.....	83
5.1.1. Иммобилизация поверхности носителя микроорганизмами	87
5.2 Определение процессов биоразложения и оценка их эффективности.....	89
5.3 Материальный баланс технологии получения носителей и биосорбентов	93
5.4 Показатели рентабельности полученных материалов	95
5.5 Выводы по 5 главе	97
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	99
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	100
ПРИЛОЖЕНИЕ А Акт внедрения.....	117
ПРИЛОЖЕНИЕ Б Заявка на изобретение	119
ПРИЛОЖЕНИЕ В Рынок биосорбентов.....	120

ВВЕДЕНИЕ

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 поглотительной 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 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 2.6.7 Технология неорганических веществ

Полученные научные результаты соответствуют паспорту специальности 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 (Заявка на изобретение № 2025106947 «Фосфатный сорбент-носитель»).

3. Получен акт внедрения результатов диссертационной работы на предприятии АО «Газпромнефть ННГ» (Приложение А). 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, термогравиметрический, 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 следующие 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.

Апробация результатов диссертации. 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 угрозам 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).

Личный вклад автора заключается в постановке цели и задач диссертационного исследования; анализе зарубежной и отечественной научной литературы по теме исследования; 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.

Публикации. Результаты диссертационного исследования в достаточной степени освещены в 5 печатных работах (пункты списка литературы № 26, 38–40, 139), 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 (Приложение Б, пункт списка литературы № 29).

Структура 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 26 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.

ГЛАВА 1 ПРИМЕНЕНИЕ СОРБЕНТОВ И БИОСОРБЕНТОВ ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ НЕФТЕЗАГРЯЗНЁННЫХ ПОЧВ

1.1 Нефть и нефтепродукты – источник загрязнения экосистемы

Нефтегазовая промышленность является ведущей отраслью во всём мире и осуществляет добычу, переработку, транспортировку (ДПТ), а также складирование нефтепродуктов. Лидерами мирового нефтегазового рынка являются США, Россия, Канада, Ирак, Китай, Иран, ОАЭ, Саудовская Аравия [38]. В России нефтегазовая промышленность – одна из ведущих отраслей, которая обеспечивает значительную долю внутреннего валового продукта и является также основой энергетической безопасности страны. Высокие темпы ДПТ и эксплуатация топливно-энергетического комплекса (ТЭК) создают риск негативных последствий в виде возрастающих экологических проблем, заключающихся в загрязнении воздуха, почвы и акваторий.

В настоящее время около 80% всех земель загрязнено вследствие разливов нефти и нефтепродуктов при авариях на нефтепроводах и трубопроводах [22]. Наиболее часто разливы нефти происходят при добыче углеводородов в районах Крайнего Севера, отличающихся суровым климатом с большим перепадом температур. В арктических условиях наряду с загрязнением ландшафтов разливы нефти сопряжены риском негативного техногенного воздействия на состояние криолитозоны, ускоряя процессы её деградации (таяния вечной мерзлоты) [144]. Из причин аварий можно выделить: 1) разгерметизацию нефтепроводов, продуктопроводов, трубопроводов; 2) износ оборудования. По мнению ряда учёных, более 50% разливов нефти напрямую вызваны человеческим фактором, а 20–40% разливов – отказом или неисправностью оборудования [94]. В качестве вероятных причин также называют нехватку специалистов, обслуживающего персонала и их низкую квалификацию. Эксплуатация объектов нефтегазовой промышленности пагубно влияет на окружающую среду и вместе с тем повышает антропогенную нагрузку. Поэтому первоочередной задачей в мире является минимизация рисков, если авария еще не произошла, и в худшем случае – ликвидация последствий, если авария уже произошла.

Загрязнение почв и акваторий является глобальной проблемой для всех стран, так как оно может распространяться и мигрировать на обширные территории. Достаточно проанализировать самые масштабные аварии, последствия которых остаются и по сей день (рисунок 1.1).

По данным Министерства энергетики России, ежегодно происходит более 10 тысяч аварийных разливов нефти. Частота аварий и количество загрязнённых территорий постепенно снижается, однако количество восстановленных земель остаётся практически неизменным (рисунок 1.2).

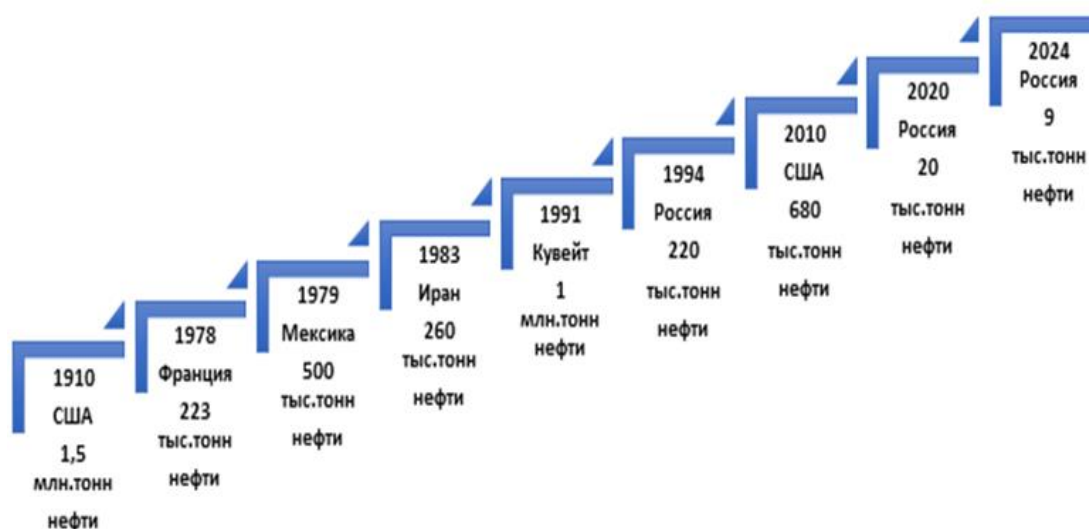


Рисунок 1.1 – Хронология аварийных разливов нефти в мире

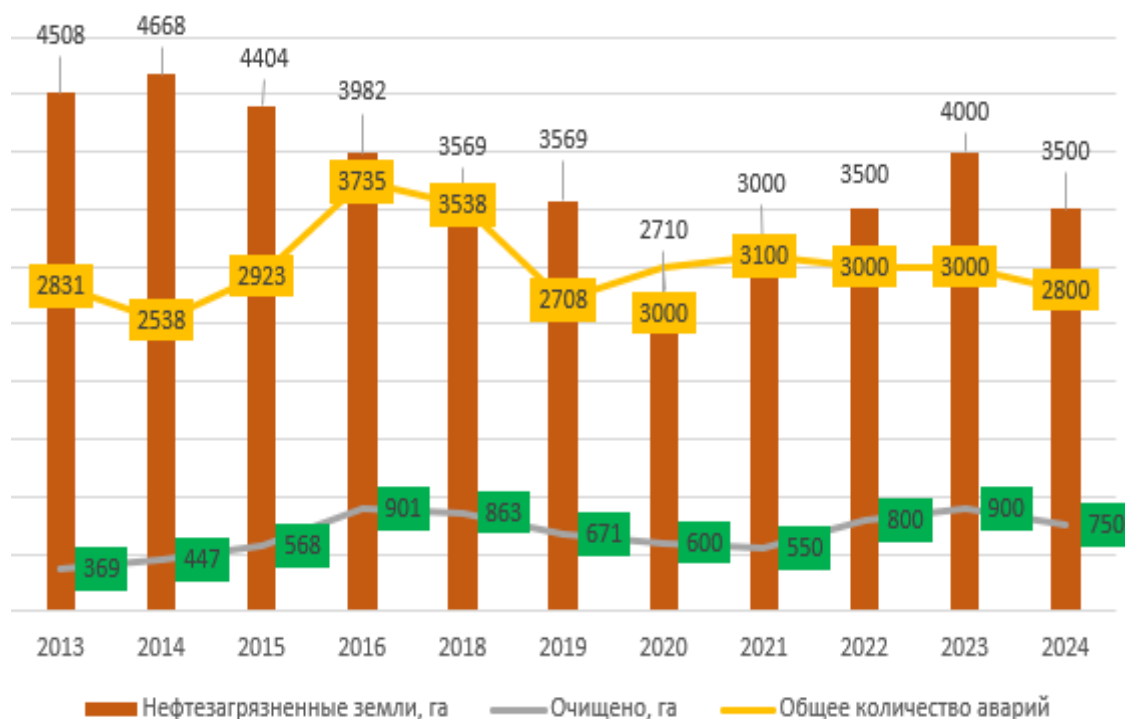


Рисунок 1.2 – Динамика аварийных разливов нефти и восстановленных земель

Улучшение положения возможно лишь при изменении подхода к складывающейся ситуации. Важным приоритетным направлением в мире становится достижение устойчивого развития и рационального природопользования в минерально-сырьевом комплексе (МСК). Более рациональное природопользование возможно благодаря снижению рисков, с одной стороны, и разработке, поиску и усовершенствованию методов ликвидации последствий аварий – с другой. В частности, разработка усовершенствованных сорбционных материалов позволит уменьшить влияние углеводородов, попавших на загрязнённую поверхность акваторий и почвогрунтов, а также ускорить процесс восстановления ландшафтов и акваторий.

Методы очистки загрязнённых почв и акваторий схожи, однако имеется своя специфика. Стоит заметить, что очистка нефтезагрязнённых почв является более сложной задачей, чем ликвидация загрязнения акваторий. Механизм загрязнения акваторий, а также методы их ликвидации достаточно изучены. Процесс загрязнения водных поверхностей можно условно разделить на следующие этапы: разлив, растекание, перенос, испарение, диспергирование, эмульгирование, осаждение, окисление, растворение и биоразложение [81]. Даже незначительные утечки нефти и нефтепродуктов наносят существенный ущерб окружающей среде в силу высокой токсичности углеводородов и малой скорости их разложения [85].

При попадании нефти в почву она впитывается и в дальнейшем проникает в подземные и сточные воды. Таким образом, площадь загрязнения с течением времени увеличивается и распространяется за пределы первоначально возникшего пятна. Загрязнение почв нефтью представляет собой сложную совокупность физических, физико-химических, химических и биохимических процессов, одновременно происходящих в почве [75]. Нефть и нефтепродукты, разлитые на почву, быстро проникают вглубь и адсорбируются её частицами, создавая прочный конгломерат, при котором нарушаются естественные ассимиляционные процессы и структура почвы. Растекание нефти в почве приводит к её миграции и увеличивает площадь загрязнения, снижая нефтенасыщенность почвенного слоя. При отсутствии дополнительного поступления нефти в грунт может быть достигнута остаточная нефтенасыщенность, после чего дальнейшая миграция прекращается. Наличие в почве высокопроницаемых пористых пород, таких как песок или гравий, способствует интенсивной миграции нефти. Низкопроницаемые пористые породы, такие как глина или ил, напротив, ограничивают распространение загрязнения [23]. Способность почв удерживать нефть без дальнейшей миграции ниже, чем способность удерживать воду в почвенном слое. При этом, чем больше произойдёт увеличение водонасыщенности, тем сильнее снизится сорбционная ёмкость почвы по отношению к углеводородам. Скорость снижения концентрации нефти в почве носит нелинейный характер: наибольшая скорость снижения углеводородов наблюдается в течение первых трёх месяцев после загрязнения, далее скорость замедляется [50].

Почва также является природным сорбентом и выполняет роль хроматографической колонки [170], в которой происходит расслоение нефтяного потока: на нефтяные компоненты, задерживающиеся в верхних почвенных горизонтах, и минерализованные воды, которые, будучи более тяжёлыми и менее вязкими, быстрее проникают в нижние горизонты [6]. С течением времени нефть впитывается глубже, и при движении по почвенному разрезу вниз происходит сорбция асфальтово-смолистых компонентов нефти. То есть почва поглощает часть уже загрязнённых участков, при этом некоторые нефтяные фракции подвергаются механическому

выносу водными потоками за пределы первичного очага загрязнения, что приводит к вторичному загрязнению грунтовых вод (рисунок 1.3).

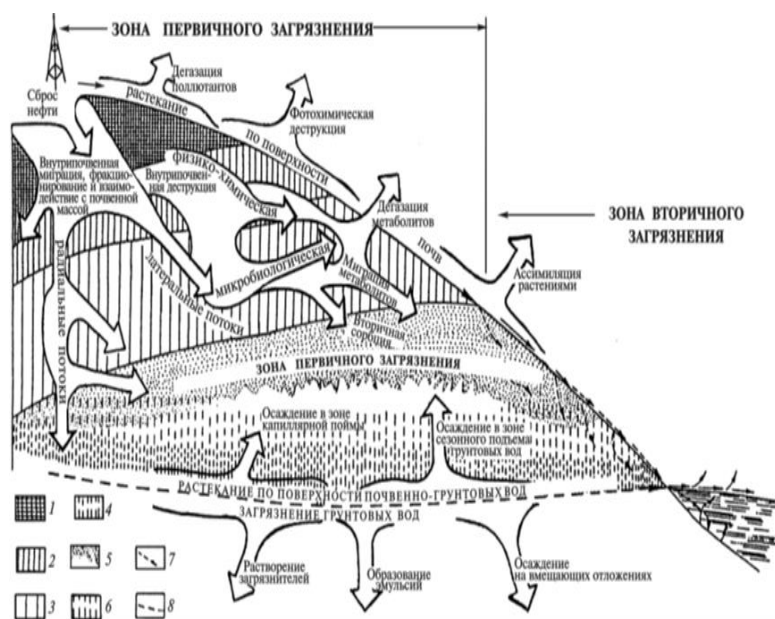


Рисунок 1.3 – Миграция нефти в почвенных экосистемах с последующим вторичным загрязнением в грунтовые воды [88]

Говоря о нефтезагрязнении почв, стоит помнить о важной способности к самовосстановлению – ассимиляции. На основании карты потенциальной способности почв Российской Федерации к самоочищению от нефти и нефтепродуктов (ассимиляции) можно выделить: 1) почвы с самой низкой потенциальной устойчивостью к загрязнению углеводородами (низкая скорость деградации и слабое рассеяние); 2) почвы со средней потенциальной устойчивостью к загрязнению (средняя скорость деградации, высокое рассеяние); 3) почвы с низкой потенциальной устойчивостью к загрязнению [16]. Представление об ассимиляционной способности даёт понимание того, насколько быстро сможет восстановиться почва в отдельных регионах [34].

Общие закономерности поведения нефти и нефтепродуктов в почвах изучены достаточно, однако в малой степени изучены механизмы, которые происходят при очистке почв с помощью физико-химических методов, а именно при применении нефтесорбентов, так как сложно оценить взаимодействие в системе почва – сорбент. Не существует «универсального метода» ликвидации последствий разливов нефти и нефтепродуктов, так как каждая ситуация рассматривается отдельно: учитываются характеристики местности и объекта, масштабы аварии 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 [86].

1.2 Методы очистки нефтезагрязнённых почв

Несмотря на то, что проблема нефтяного загрязнения почв и акваторий носит трансграничный характер, а последствия крупнейших аварий сохраняются десятилетиями, первостепенное значение приобретает не только ликвидация нанесённого ущерба, но и предотвращение развития аварий. В связи с этим ключевым направлением современных исследований становится минимизация последствий нефтеразливов, которая невозможна без совершенствования подходов к очистке загрязнённых территорий и внедрения систем заблаговременного прогнозирования [12, 132].

Если же авария произошла, разрабатывают комплекс мер для предотвращения загрязнения, так называемый ПЛАРН – план ликвидации аварийных разливов нефти. ПЛАРН включает в себя направленные действия для персонала и служб, меры по защите людей и экологии, а также процедуру восстановления загрязнённых территорий – рекультивацию. Рекультивация – это комплекс мер, направленных на устранение последствий загрязнения и восстановление территорий. Рекультивация включает в себя три основных этапа: 1) подготовительный; 2) технический; 3) биологический. В процессе рекультивации осуществляется устранение последствий загрязнения, восстановление плодородного слоя почвы, формирование рельефа и создание защитных насаждений. В зависимости от особенностей конкретной ситуации для эффективной очистки загрязнённого участка используются те или иные методы. Известны следующие методы очистки нефтезагрязнённых почв: механический [105], физический [153, 171], физико-химический [131], термический [78], биологический [87]. Каждый из существующих методов имеет свои преимущества и недостатки. Детальный анализ и сравнительная характеристика существующих методов очистки почв от нефти и нефтепродуктов представлены в работах [90, 164].

Механический метод очистки почвы от нефти является первым техническим этапом рекультивации, в котором удаляют основную часть загрязнённого грунта с помощью специальной техники и вывозят с места рекультивации. Механический сбор является простейшим, но при этом эффективным методом при сильно загрязнённых почвах, где концентрация превышает 50 г/кг, что позволяет удалить до 65% нефтепродуктов. Собранный нефть, нефтепродукты и нефтесодержащие шламы транспортируются в пруды-накопители или шламонакопители. К недостаткам данного метода можно отнести ограниченность воздействия и неполное удаление загрязнения, что требует дополнительной очистки для удаления остаточного количества нефти в почве.

Помимо механической очистки, широко применяется *физический метод* очистки, основанный на локальной очистке сильнозагрязнённых почв. В физическом методе применяется механическое отделение почвы от нефти аналогично механическому методу, термическая

обработка путём сжигания, а также применение нефтесорбентов. К недостаткам можно отнести неэффективность при глубоком загрязнении. Механический и физический методы лучше применять для ликвидации первичных разливов, когда нефть ещё не сильно просочилась в почвенные слои.

Физико-химический метод является универсальным инструментом очистки почвенных экосистем и применяется в случаях, когда невозможно применить физический или механический метод ввиду труднодоступности сбора. Данный метод включает обработку загрязнённых почв с помощью поверхностно-активных веществ, нефтесорбентов или других химических агентов, а также извлечение нефтепродуктов из почв различными растворителями, в том числе вакуумной экстракцией и др. К недостаткам метода можно отнести внесение в почву большого количества реагентов. Для повышения эффективности очистки почв физико-химический метод целесообразно применять совместно с биологическим, поскольку комбинированный подход позволит достичь синергетического эффекта, обеспечивающего быструю локализацию загрязнения и последующую деструкцию углеводородов за счет высокой метаболической активности микроорганизмов [24, 39].

Биологический метод очистки основан на использовании различных групп микроорганизмов, характеризующихся повышенной способностью к биодegradации компонентов нефти и нефтепродуктов. Возможность деградации трудноразлагаемых веществ обнаружена у многих микроорганизмов, способных к деструкции (биоокислению нефти) [89]. К преимуществам данного метода можно отнести его высокую эффективность и безопасное восстановление плодородия, однако данный метод характеризуется невысокой скоростью очистки: процесс замедляется и даже останавливается при понижении температуры. Недостатками биологического метода являются зависимость от применения аборигенных микроорганизмов и их неприменимость при глубоких загрязнениях.

Исходя из рассмотренных методов очистки почв, можно сделать вывод, что каждый из методов имеет свои достоинства и недостатки, а применять их целесообразнее комплексно, например, сочетая физико-химический и биологический методы. В данном направлении – биосорбции, ведутся активные поиски и разработка новых сорбционных материалов в дополнение к активным нефтеструкторам.

1.3 Применение нефтесорбентов различного происхождения

В настоящее время не существует общепринятой классификации нефтесорбентов, применяемых в технологиях очистки почвы от нефти, равно как и не существует универсальных нефтесорбентов, поскольку «универсальный» нефтесорбент должен сочетать в себе ряд свойств, совместить которые невозможно в одном материале даже при его высоких характеристиках [38]. Тем не менее, некоторые авторы считают, что такие «универсальные» сорбционные материалы

существуют [173, 130]. Подбор нефтесорбентов является сложной задачей и основывается не только на их характеристиках, но также и на конкретных условиях задачи, в которых необходимо найти компромисс. Выбор того или иного сорбционного материала применительно к конкретной задаче основан на практике. Чтобы сделать корректные выводы относительно границ применения того или иного сорбционного материала, необходимо, с одной стороны, иметь представление о его физико-химических свойствах, а с другой – располагать результатами его реальной апробации. Большинство разрабатываемых нефтесорбентов апробируется в лабораторных условиях и не доходит до производства в промышленных масштабах. В настоящее время используются сорбционные материалы различного происхождения: органического [35, 119, 140, 129], неорганического [74, 83, 96, 114], синтетического [140, 142] и биологического [175].

К нефтесорбентам *неорганического происхождения* можно отнести: 1) широкий спектр минералов (пемза, туфы, цеолиты, силикаты), а также материалы на основе отходов минерально-сырьевого комплекса – фосфатные нефтесорбенты [45, 46, 49]; 2) глины [30]; 3) искусственные минералы типа силикагеля и керамзита [10].

К нефтесорбентам *синтетического* происхождения относятся: полипропилены, полиуретаны, нитрон, поролон, полиэфирное волокно, а также иные полимерные материалы [43, 115, 128]. В исследованиях, проведённых с использованием отходов шин (резиновой крошки), на основе которых был получен волокнистый сорбент для сбора нефти с акваторий и почв, результаты показали высокую скорость нефтепоглощения и высокую сорбционную ёмкость [28]. Оказалось, что для ряда сорбентов этой группы нефтепоглощение носит обратимый характер. В случае волокнистых нефтесорбентов в некоторых образцах степень десорбции составляла до 76% даже после 10 циклов, что говорит о возможности многократного применения [53, 92]. Для лучшей эффективности поверхность нефтесорбентов модифицируют. Например, в работе [127] амфифильный полимер на основе шиффа был привит хитозаном, что позволило эффективно удалять нефтяные пятна. В другой работе с хитозаном эффективность достигла 95%, а остаточная концентрация нефти, полученная после сорбции, была ниже предельно допустимой концентрации в окружающей среде [167]. Известно, что многие полимеры легко подвергаются глубокой модификации благодаря их химической природе, так как полимерная основа допускает внедрение различных функциональных групп, что позволяет изменять их структуру и свойства. Широкое распространение получили сорбенты на основе ячеистых полимеров, полученных газовым вспениванием.

Нефтесорбенты *органического происхождения* – это: 1) углеродосодержащее природное сырьё (графит, уголь, торф); 2) натуральные продукты и продукты их переработки (мох, кора, солома, шелуха, скорлупа, опилки и др.); 3) органоминеральные (сапропель) [156]. Известно

также о применении волокнистого материала — губки Люффа в качестве потенциального сорбента для очистки от нефтяных разливов. Материал, полученный путём полимеризации бутилакрилата на волокне, достиг сорбционной ёмкости по нефти 20 г/г [133].

К нефтесорбентам *биологического происхождения* относятся непосредственно штаммы микроорганизмов, водоросли, грибы, бактерии [117, 129, 147] и носители микроорганизмов, имеющих различное происхождение. В классическом понимании применение нефтесорбентов биологического происхождения представляет собой применение одного или нескольких видов микроорганизмов, которыми обрабатывают почву. Применение сорбентов биологического происхождения набирает широкую популярность и носит название биоремедиации. Биоремедиация – процесс, ускоряющий разложение нефти путём внесения микроорганизмов, которые при взаимодействии с источником загрязнения (нефтью или нефтепродуктами) обеспечивают почву необходимыми питательными веществами и кислородом [143]. Используемые микроорганизмы способны преобразовывать различные вещества, включая алифатические, ароматические и полинуклеарные углеводородные молекулы, в более простые соединения [124, 125]. В работе [107] было установлено, что для ускорения почвенных процессов и восстановления микрофлоры после загрязнения необходима активация почвы, которая заключается в обработке почвы грибами – нефтедеструкторами [76]. Данный метод является мягким и экологичным. Восстановление и интенсификация почвенных процессов обусловлены стимулирующим действием применяемых грибов в ходе метаболической активации, при которой они продуцируют комплекс ферментов, обогащающих почвенный субстрат биодоступными элементами. Помимо грибов, для обработки почвы применяют бактерии или консорциум бактерий и грибов.

В исследовании [155] проводилось биоразложение сырой нефти с использованием бактерий *Pseudomonas aeruginosa* в режиме их периодического добавления в нефть, в результате чего концентрация загрязняющего вещества (нефти) снизилась до предельно допустимого уровня. Вместе с тем было определено, что скорость биоразложения нефти снижается из-за восприимчивости микроорганизмов к высоким концентрациям нефти, что делает биоремедиацию с применением грибов или бактерий на участках с высокой степенью загрязнения непростой задачей. С другой стороны, в работе [169] говорится о том, что микроорганизмы в меньшей степени разлагают лёгкие углеводороды, чем тяжёлые. В работе [120] показана прямая взаимосвязь между гидрофобностью поверхности клеток и поверхностной активностью микроорганизмов, их способности к эмульгированию и разложению нефти. На процесс снижения концентрации нефти влияет не только количество микроорганизмов, но и состояние грибов. Результаты исследования показали, что на процесс снижения концентрации нефти влияет не только количество микроорганизмов, но и состояние грибов. Гифы – это тонкие

нитевидные структуры, составляющие основное тело гриба (мицелий), которые ветвятся и служат для поглощения воды и питательных веществ, но сами по себе не синтезируют органические вещества. Во время симбиоза корни растений и гифы микоризных грибов привлекают в микоризосферу различных микроорганизмов [1]. Микоризные грибы могут выступать в качестве посредника во взаимодействии растений с микробиомом микоризосферы, что также способствует стимулированию роста растений, усвоению питательных веществ и устойчивости к биотическим или абиотическим стрессам [174].

Стоит также отметить, что нефтедеструкторы сильно восприимчивы к климатическим условиям (негативное влияние оказывают отрицательные или неустойчивые температуры) и к определённым видам вносимых микроорганизмов. Это заставляет применять аборигенные грибы или бактерии, что существенно усложняет процесс биоремедиации. В таких случаях целесообразно применять *сорбенты-носители*, которые являются сорбционным материалом, поглощающим нефть, и одновременно служат питательным субстратом, сохраняя жизнеспособность микроорганизмов при неблагоприятных условиях. Сорбенты-носители сложно классифицировать, так как они могут применяться непосредственно как нефтесорбенты, так и служить материалом для иммобилизации, и тогда они уже будут являться биосорбентами, а процесс будет называться биосорбцией или адсорбционной биоремедиацией [166].

Сорбенты-носители, предназначенные для дальнейшей модификации поверхности путём иммобилизации микроорганизмов, способных разлагать нефть и нефтепродукты, могут иметь различное происхождение. Например, биосорбент Unipolymer-M, описанный в работе [60], представляет собой полимерную матрицу, поверхность которой активирована биогенными элементами. В результате модифицированный материал становится питательным субстратом для микроорганизмов, усиливая их рост, а при взаимодействии носителя с нефтью происходит его поглощение и биоразложение. Другой пример, биосорбент Унисорб-Био, носитель, активированный консорциумом бактерий, основа которого представляет собой вспененный карбамид [99].

1.3.1 Обзор рынка

В диссертационной работе [85] содержится анализ российского рынка нефтесорбентов. Согласно проведенному анализу, рынок нефтесорбентов в России представлен более чем 60 марками. Отечественные производители занимают 83% рынка. Основной объём приходится на неорганические – 43% и органические – 40% сорбционные материалы, синтетические же представлены меньшей долей – 17%.

До 2022 года в ассортименте, реализуемом на рынке РФ, присутствовало несколько иностранных марок: Peat-Sorb, Naturesorb, Sorb-XT, Oilsorb Ou, Pacific Route и другие. Производство нефтесорбентов в РФ на 2024 год осуществляют более 50 предприятий, среди

которых: ООО НПП «Полихим», ЗАО «ЦЭИ «Пресс-Торф», ООО «Сорбонафт», ООО «Лессорб», ООО «ЛАРН 32», АО «Сорбент», ООО «МИУ-Сорб», ООО ПП «Арталия», ЗАО «Блокформ», ООО «Композит», НПФ «Экосорб» и другие [32].

По состоянию на 2024 год наблюдается тенденция увеличения применения синтетических сорбентов и биосорбентов. Такой переход, возможно, связан с постепенным переходом от «экономически выгодного» к «эффективному». С другой стороны, причиной перехода от неорганических нефтесорбентов к биосорбентам является сложность регенерации и утилизации сорбентов неорганического происхождения. Регенерация нефтесорбентов позволяет после сорбции применять их еще несколько циклов; при сложной или невозможной регенерации нефтесорбенты утилизируют. Способы регенерации и утилизации нефтесорбентов определяются их структурой, свойствами и условиями эксплуатации. При неоднократной регенерации происходит снижение нефтеёмкости и прочности. Процесс характеризуется сложностью удаления тяжёлых фракций, постепенным разложением материала, вторичным загрязнением, высокими затратами энергии и ресурсов. Это обуславливает ограниченное количество циклов сорбции и высокую стоимость сбора нефтепродуктов.

В работе [38] проведён патентный поиск, по результатам которого можно сделать вывод, что за последние 10 лет в Российской Федерации наиболее частым был запрос «утилизация нефтесорбентов». Это подтверждает, что вопрос утилизации действительно актуален и требует новых решений.

В последнее время наблюдается всё более широкое применение биосорбентов в развитых странах, где высоки риски аварийных разливов нефти и нефтепродуктов, а также иных видов загрязнения окружающей среды. Основными покупателями и производителями биосорбентов являются: Россия, Китай, США, Германия. В России биосорбенты применяются в сельском хозяйстве, для очистки почв и акваторий от различных загрязнителей и биоремедиации. Основой биосорбентов чаще всего является торф. В Китае для очистки воды от тяжёлых металлов применяют биосорбенты на основе рисовой шелухи. В США биосорбенты биологического происхождения используются в медицине и нефтехимии. В Германии используют биосорбенты на основе хитозана и активированного угля, с помощью которых очищают сточные и пресные воды. По состоянию на 2025 год в России рынок сорбентов-носителей и биосорбентов представлен 10 отечественными марками (Приложение В). Исходя из этого, можно сделать вывод, что наиболее распространённой матрицей для биосорбентов является торф, а в наименьшей степени стекло и карбамид. В силу данных обстоятельств интересным представляется изучение именно вспененных стеклообразных фосфатных материалов для получения сорбентов-носителей и биосорбентов на их основе ввиду их перспективности и малой изученности.

1.4 Понятие термина сорбент-носитель и биосорбент

Понятие «биосорбент» было введено ещё в конце 80-х годов и с тех пор стало общепринятым, однако чёткого определения этого понятия до настоящего времени не сформулировано [5]. Анализируя литературу, можно отметить путаницу между двумя терминами – «сорбент-носитель» и «биосорбент». Оба термина относятся к нефтесорбентам, при этом сорбент-носитель является инертным материалом, который впоследствии активируют микроорганизмами, после чего он становится биосорбентом. В то же время носитель сам по себе проявляет свойства нефтесорбента, так как изначально является сорбционным материалом. В случае термина «биосорбент» на практике дело обстоит куда сложнее, так как под этим термином могут понимать как природный нефтесорбент биологического происхождения (торф, рисовую шелуху), так и уже активированный искусственно полученный носитель. Данный факт говорит лишь о том, что, хотя термин и существует, чёткого разграничения между этими двумя понятиями нет, поскольку в совокупности они связаны друг с другом. При их различии важно помнить, что целью применения нефтесорбента, в первую очередь, является нефтепоглощение, тогда как основная задача биосорбента – восстановление загрязнённой поверхности. С другой стороны, как уже было описано выше, активированный сорбент-носитель после иммобилизации становится биосорбентом.

Большинство биосорбентов получают из возобновляемых источников, таких, как растительные материалы, отходы животного происхождения и морская биомасса, и их можно легко модифицировать для повышения адсорбционной способности, что делает их эффективными для различных загрязняющих веществ [152]. В некоторых случаях под биосорбентами понимают также препараты биологического происхождения, обладающие как абсорбционной, так и физико-химической активностью в отношении нефтепродуктов [148]. Некоторые учёные в качестве биосорбентов рассматривают материалы, способные к иммобилизации различных загрязняющих веществ материалами биологического происхождения (водорослями, грибами, бактериями).

Сорбент-носитель – это сорбционный материал, способный не только поглощать углеводороды, но и одновременно служить средой для микроорганизмов, создавая условия для размножения (фиксация на поверхности – закрепление) и питания (субстрат). Активированный носитель сочетает в себе принцип поглощения и одновременно является стимулятором процесса биодеструкции нефти как внутри носителя, так и на его поверхности.

Разработка новых сорбционных материалов необходима ввиду частых аварийных разливов и необходимости интенсификации очистки почв и акваторий, которая может быть осуществлена за счет применения более оптимизированных средств и методик. Комплексный подход позволяет совмещать несколько методов очистки, например физико-химический с

биологическим. Материалы, полученные таким подходом, называют композиционными, и их также можно считать биосорбентами, так как они являются готовым продуктом. Такие композиционные материалы часто получают на основе природных алюмосиликатов (перлит, вермикулит, цеолит) и иммобилизованных микроорганизмов [160].

В данной работе под термином «сорбент-носитель» следует понимать пористый материал, который способен поглощать нефтепродукты и при этом быть питательным субстратом для микроорганизмов благодаря активной матрице. Питательным субстратом материал становится только после модификации его поверхности жидкой суспензией микроорганизмов с целью интенсификации очистки нефтезагрязнённых почв. Иначе говоря, сорбент-носитель микроорганизмов это – сорбционный материал, при модификации поверхности которого можно получить готовый продукт – биосорбент.

Известны вспененные неорганические фосфатные нефтесорбенты, удобрения, сорбенты-носители и биосорбенты, получаемые на основе отходов апатит-нефелиновых руд. Неорганические нефтесорбенты могут быть использованы повторно после сорбции путём выжигания и последующего кислотного разложения до мокрых солей. При этом на первом цикле регенерации сорбент теряет 20% сорбционной ёмкости [86].

1.4.1 Патентный поиск (состав и способы получения)

Перечень запатентованных материалов различного происхождения по составу и способу получения, являющихся сорбентами-носителями или биосорбентами и применяемых для ликвидации нефтезагрязнений, приведён ниже.

Известен биомодифицированный материал для очистки водных сред и почв от тяжёлых металлов, включающий в себя сорбент-носитель на основе глауконита, вермикулита, лигнина или их гидролизной смеси, поверхность которого модифицирована биомассой микроорганизмов (бактерии *Pseudonocardia carboxydvorans* ВКПМ АС-2046, грибы *Penicillium chrysogenum* ВКПМ F-1373 или базидиомицеты *Schizophyllum fasciatum* ВКПМ F-499) [73].

Известен нефтебиосорбент для очистки и восстановления нефтезагрязнённых земель, состоящий из сорбента-носителя на основе перегноя, на который иммобилизуют биопрепарат в жидкой форме, а именно смесь углеводородокисляющих бактерий, эффективных при положительной температуре (*Bacillus simplex* ВКМ В-2815D/2817D) и аминокислот. Недостатком данного сорбента являются сезонные ограничения, так как бактерии восприимчивы к низким температурам [72].

Известен пористый сорбент для очистки воды от нефти или нефтепродуктов, содержащий масс. %: стеклобой 55–57, жидкое стекло 33–35, раствор NaOH 8,6–8,8, алюминиевую пудру 1,2–1,4. Недостатком данного состава могут являться вредные примеси, находящиеся в стекломассе и требующие утилизации при температуре от 300 °C [71].

Известен сорбент – активатор для очистки нефтезагрязнённых почв и грунтов и способ его получения, представляющий собой кремнезёмный композит, содержащий масс. %: SiO_2 25–75, С 15–65, Al 2,5–3,6, Fe 1,0–2,0, К 0,5–1, Mg 0,5–0,8, S 0,3–0,1, Ca 0, 2–0,9. Недостаток данного сорбента – активатора заключается в ограниченной области его применения, так как указанный состав чрезвычайно чувствителен к конкретным условиям аборигенной микрофлоры [67].

Известно комплексное стекляннное удобрение пролонгированного действия и способ его получения. На основе данного удобрения производят вспененные пористые нефтесорбенты и сорбенты-носители, поверхность которых пригодна для иммобилизации микроорганизмов. Комплексное стекляннное удобрение содержит фосфорно-калийное удобрение, мочевиноформальдегидную смолу и другие микроэлементы масс. %: P_2O_5 49-55, K_2O 15-19, CaO 10-15, MgO 5-8, SiO_2 1-3, B_2O_3 0,2-1,5, Fe_2O_3 0,2-0,5, MnO 0,1, CuO 0,02, MoO_3 0,005. Недостатком сорбентов и биосорбентов, изготовленных на основе комплексного стеклообразного фосфатного удобрения, является их низкая нефтеёмкость и низкая прочность на истирание [61].

Известен гидрофобный органоминеральный нефтяной биосорбент «СОРБОНАФТ», активированный нефтеокисляющими микроорганизмами (бактериями и/или грибами) методом обрастания. К основным недостаткам данного биосорбента можно отнести значительную продолжительность процесса иммобилизации, а также необходимость поддержания строго контролируемых параметров температуры и влажности в течение всего периода культивирования [65].

Известен биосорбент «Эколан», предназначенный для очистки водных сред от нефтепродуктов. Основой биосорбента является продукт пиролиза древесины, поверхность которого иммобилизована гидрофобными нефтеокисляющими микроорганизмами. К основному недостатку биосорбента можно отнести возможное механическое повреждение клеток микроорганизмов, а также низкую и неравномерную адгезию на носителе [63].

Известен биосорбент для очистки воды от углеводородных загрязнений, в котором в качестве матрицы служит гидрофобный материал на основе торфа, прошедший низкотемпературный пиролиз с последующей иммобилизацией микроорганизмов (дрожжи *Candida maltosa* ВКПМ Y-3446, штамм бактерий *Dietzia maris* ВКПМ Ac-1824). Недостатками биосорбента являются сложность утилизации отработанного нефтенасыщенного материала, а также зависимость метаболической активности штаммов от условий той или иной среды [66].

Известен биосорбент для очистки почвы от нефти. Основой биосорбента служит гидрофобный торфоминеральный сорбент (верховой торф), поверхность которого иммобилизована микроорганизмами - нефтедеструкторами (*Rhodococcus erythropolis* ВКПМ AC-1660 и *Rhodococcus* sp. ВКПМ AC-1260). Недостаток данного биосорбента заключается в ограниченном температурном диапазоне для активной биодеструкции у бактерий [69].

Известен биосорбент для очистки воды от нефтепродуктов. Основой сорбента служит торф, иммобилизованный микроорганизмами (бактериями и дрожжами): *Rhodococcus erythropolis* НК-16, *Arthrobacter* sp. НК-15, *Candida lipolytica* КБП-3308, *Candida guilliermondii* КБП-3175, *Pichia guilliermondii* КБП-3205. Недостаток данного биосорбента заключается в необходимости соблюдения строго определённых условий как для их жизнедеятельности, так и для эффективности процесса [64].

Анализ представленных патентов и научно-технических решений свидетельствует о том, что в области разработки биосорбентов преимущественное распространение получили композиционные составы. Кроме того, следует отметить дефицит информации в поисковых запросах, касающийся композиционных составов, впоследствии активируемых микроорганизмами. Базовым сырьём для формирования матрицы таких биосорбентов, как правило, является торф, а в качестве биологического компонента используется консорциум бактерий и грибов. Наименьшая доля разработок приходится на область создания специализированных носителей-сорбентов и активаторов. Подобная тенденция, вероятно, обусловлена тем, что исследования в данном направлении носят междисциплинарный характер и невозможны без изучения фундаментальных физико-химических закономерностей с целью последующей оптимизации свойств матриц биосорбентов.

Таким образом, разработка новых композиционных носителей и биосорбентов требует комплексного и системного подхода, включающего обоснованный выбор материала носителя и подбор нефтеокисляющих микроорганизмов для достижения эффективного биоразложения.

1.4.2 Критерии, предъявляемые к сорбентам-носителям и биосорбентам

Критерии, предъявляемые к сорбентам-носителям и биосорбентам, практически идентичны требованиям к нефтесорбентам. К ним можно отнести: адсорбционную ёмкость, селективность, скорость поглощения, экономическую доступность, простоту регенерации и утилизации, нетоксичность. К сорбентам-носителям предъявляются дополнительные требования: возможность модификации и иммобилизации, химическая и биологическая стабильность, разлагаемость, экологичность. Эффективность иммобилизации микроорганизмов, характеризуемая скоростью адгезии и прочностью удерживания клеток на поверхности или в объёме носителя, в значительной степени зависит от условий её проведения.

К числу ключевых параметров, определяющих результативность иммобилизации, относятся: развитая удельная поверхность и пористость материала, оптимальная концентрация вносимой микробной суспензии, а также температурный режим культивирования. Носители также должны иметь достаточную механическую прочность, обладать надлежащей устойчивостью к биохимическому разложению и одновременно – способностью обрастать микроорганизмами и удерживать их благодаря наличию полифункциональных групп или

активных центров на поверхности. Селективность сорбционных материалов по отношению к конкретным видам загрязняющих веществ обусловлена их избирательной способностью, которая может быть достигнута методом молекулярного импринтинга (МИП), применяемого только при синтезе специфических полимеров [157]. Показатель селективности определяется химической структурой материала, природой функциональных групп, а также наличием и характеристикой кислотно-основных центров.

Удельная поверхность и пористость являются важными параметрами, так как сорбционная ёмкость прямо пропорциональна удельной поверхности. Однако если размер пор носителя недостаточен для проникновения микроорганизмов, то значительная часть внутренней поверхности становится для них недоступной. В этом случае, несмотря на высокое значение удельной поверхности, сорбционная ёмкость носителя по отношению к микроорганизмам оказывается низкой. Согласно критерию Мессинга, для эффективной иммобилизации диаметр пор носителя должен быть примерно в два раза больше и превышать размер молекулы фермента в направлении её максимального удлинения. Этот принцип может быть экстраполирован и на иммобилизацию микроорганизмов с учётом их значительно большего размера [9].

Влияние pH среды и концентрации микроорганизмов является важным фактором при иммобилизации. Изменение pH напрямую влияет на ионизацию функциональных групп на поверхности носителя, от которой зависит процесс связывания. Повышение концентрации клеток в суспензии приводит к увеличению количества микроорганизмов и, как следствие, к росту удельной активности препарата. При этом наибольшей активностью обладают клетки в верхних слоях, где диффузионные ограничения для субстрата и продуктов реакции минимальны. Клетки в глубоких слоях оказываются практически исключены из процесса из-за затруднённой диффузии. Таким образом, чрезмерная «перегрузка» носителя, несмотря на высокую адсорбцию, снижает эффективность использования биокатализатора [8, 9, 84].

Влияние температуры на процесс иммобилизации двойственно. С одной стороны, повышение температуры может вызывать потерю жизнеспособности микроорганизмов, а с другой оно же ускоряет диффузию клеток в пористой структуре носителя, способствуя быстрому и эффективному закреплению. Оптимальный температурный диапазон, который обеспечивал бы максимальную эффективность иммобилизации при сохранении биологической активности клеток, напрямую зависит от термостабильности применяемых микроорганизмов и физико-химических свойств сорбционного носителя.

Важным также является *выбор метода иммобилизации*, который зависит от множества факторов. Для иммобилизации клеток используют адсорбцию, ковалентное связывание, поперечную сшивку и включение в гель (рисунок 1.4).

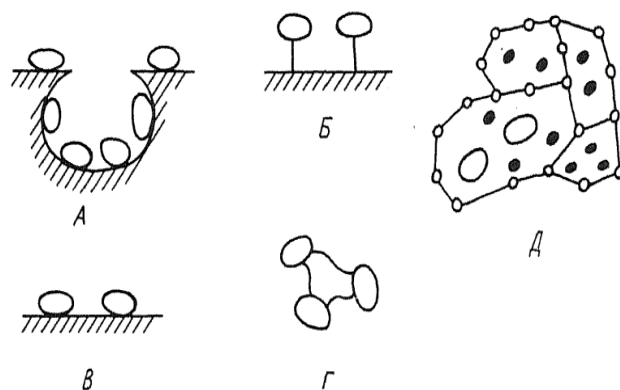


Рисунок 1.4 – Методы иммобилизации: а) адсорбция на пористом носителе; б) ковалентное связывание; в) адсорбция; г) поперечная сшивка; д) включение в гель [4]

Анализ литературных данных показал, что адсорбционный метод иммобилизации микроорганизмов является одним из наиболее широко применяемых подходов для создания эффективных биосорбентов. В физическом методе также часто применяют смешивание носителя с биомассой, однако данный подход может привести к нарушению структуры носителя, деформируя его поры и снижая сорбционную ёмкость. Кроме того, для мицелиальных форм микроорганизмов (грибы) такое воздействие приводит к фрагментации гиф, что ухудшает их адсорбцию на поверхности носителя.

1.5 Перспектива применения биоактивных стёкол как основного компонента

Стекло – твёрдый аморфный (некристаллический) материал, получаемый при плавлении смеси песка, известняка и соды при $T=1500\text{--}1700\text{ }^{\circ}\text{C}$. Стекло широко используется в строительстве, производстве посуды, оптики, электроники и теплоизоляции [137]. Биоактивные стёкла – это биологически активные материалы на основе SiO_2 , состоящие из стеклообразной матрицы и дополнительно введённых в состав стекла структур, способных взаимодействовать с биологическими тканями, образуя прочную связь с мягкими тканями и активируя реминерализацию повреждённых тканей за счёт образования слоя гидроксиапатита, который является основным минеральным компонентом костей [21, 27, 154].

Стеклообразное состояние – это твёрдое аморфное метастабильное состояние вещества, в котором нет выраженной кристаллической решётки. Уникальное строение стекла, которое не является ни анизотропным кристаллическим твёрдым телом, ни очень вязкой жидкостью, формируется в результате того, что при застывании расплава атомы не успевают занять свои позиции в кристалле [136]. Классическими стеклообразователями являются SiO_2 , P_2O_5 , вещества, которые при охлаждении из расплава образуют структуру стекла.

Классическим биоактивным стеклом является Bioglass 45S5. Большая часть известных биоактивных стёкол проявляет антибактериальные свойства, что делает их пригодными для использования в медицине. При этом важно заметить, что стекло имеет широкий диапазон

составов, что позволяет ему при изменении соотношений компонентов приобретать различные свойства. Следовательно, стекло с необходимым набором функциональных групп в своём составе может быть избирательным к бактериям и служить питательной средой, на которой могут развиваться и поддерживать свой рост микроорганизмы [108]. Большинство видов стекла в исходном состоянии не является питательным субстратом для микроорганизмов и обладает низкой адсорбционной способностью. Однако путём термического вспенивания оно может быть трансформировано в пористый материал (пеностекло) с высокоразвитой удельной поверхностью. Данный материал, сохраняя химическую инертность, приобретает способность к сорбции за счёт формирования пористой структуры. Сорбционные характеристики конечного продукта регулируются составом стекольной шихты и параметрами технологического процесса вспенивания.

Индикатором биоактивности стёкол является их растворение и скорость растворения в определенных средах. Стёкла, проявляющие антибактериальные свойства и применяемые в медицине, растворяются в биологической (физиологической) жидкости [101, 103, 159]. Механизм связывания у физиологических биоактивных стёкол заключается в частичном растворении благодаря присутствию оксидов-модификаторов, что приводит к образованию слоя силикагеля и последующей преципитации слоя фосфата кальция [123, 109]. При изменении пропорций стеклообразующего вещества и щелочных компонентов свойства биостекла меняются от максимальной биоактивности до биоинертности (рисунок 1.5).



Рисунок 1.5 – Вариация зависимости компонентов в стекле [13]

Биоинертные стёкла, также известные как биокерамика, – это материалы на основе силикатного стекла, которые не вступают в химическую реакцию с окружающими тканями организма и не вызывают воспаления или отторжения. В отличие от биоактивных стёкол, биоинертные стёкла не стимулируют рост костной ткани, а лишь обеспечивают механическую поддержку во время заживления. Биокерамика должна обладать определёнными свойствами: 1) отсутствием нежелательных химических реакций с тканями и межтканевыми жидкостями; 2) отсутствием коррозии; 3) необходимыми механическими характеристиками (прочность,

трещиностойкость, сопротивление замедленному разрушению, износостойкость); 4) необходимыми биологическими характеристиками [165].

Как известно, обычное стекло представляет собой достаточно быстро охлаждённый расплав, содержащий оксиды Na_2O , CaO , SiO_2 и другие. Биоактивные стёкла, история использования которых насчитывает уже более 30 лет, содержат в своём составе оксиды Na_2O , CaO , SiO_2 , P_2O_5 . При создании большинства биостёкол используется состав 45S5: 24,5% Na_2O , 24,5% CaO , 45% SiO_2 , 6% P_2O_5 [154]. Однако специальные составы биоактивных силикатных стёкол и кристаллизованной стеклокерамики связываются с костью и мягкими тканями без такой капсулы. Связывание происходит посредством ионного обмена и образования активных поверхностных слоёв, включающих коллаген и костный минерал [161]. Стеклокерамика на основе системы $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ широко использовалась в качестве реставрационных стоматологических материалов благодаря своей превосходной химической стойкости, эстетичности, инертности в буккальной среде и высокой прочности на излом, однако она не является биоактивной [146].

Коммерческие силикатные стёкла являются по своей природе инертными, и при попытке их введения в мягкие или твёрдые ткани образуется толстая неприлипающая капсула, состоящая из рубцовой ткани [134, 151].

Обычные *боратные или боросиликатные стёкла* проявляют ограниченную биоактивность, но введение в их состав легирующих добавок позволяет им проявлять уникальные свойства. Многие из боратных стёкол имеют низкую химическую стойкость и низкий коэффициент теплового расширения (КТР). В составе боратных стёкол присутствуют SiO_2 , B_2O_3 и щелочные/щелочноземельные оксиды, что обуславливает инертность данных стёкол в биологических средах. В инертной среде такого состава не происходит выделения ионов в достаточном количестве и не образуется гидроксиапатитный слой [106]. Сопоставление областей стеклообразования и ликвации оксидных и фторсодержащих систем показывает, что склонность расплава к ликвации возрастает при уменьшении радиуса иона-модификатора. При синтезе стёкол происходит обмен анионами между оксидами и фторидами, в результате чего фтор встраивается в первую координационную сферу бора, образуя комплексные анионы, а другая часть ионов фтора локализуется вблизи катионов модификатора, которые более подвижны и способствуют процессу фазового разделения. Ликвация при вспенивании может облегчать зарождение газовых пузырьков на границах фаз.

В работе [15] исследовано электровакуумное боросиликатное стекло молибденовой группы С52-1, изготовленное по ОСТ 11ПО.735.002-73. Стекло С52-1 специально разработано для соединения пайкой с молибденом и имеет близкий к данному металлу КТР. На основе данного стекла были впервые предприняты попытки разработки вспененных нефтесорбентов. В

продолжении этого авторы [15] пришли к выводу, что замена Na_2O на $\text{Me}_2\text{O}=\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$, а B_2O_3 на $\text{R}_2\text{O}_3=\text{B}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3$ в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, описанная в работе [3], приведёт стекло C52-1 к ликвации, что кардинально отличается от ранее рассматриваемых однофазных стёкол [42, 43, 47]. Данный факт свидетельствует о том, что достижение положительного результата по вспениванию стекла C52-1 открывает возможности для дальнейшей модификации пористой структуры сорбентов по методике получения пористых стёкол.

Интересно отметить, что при сочетании элементов, улучшающих механическую совместимость, деградацию и биоактивность, боратное биоактивное стекло может стать одним из наиболее перспективных [145]. Введение серебра в структуру биоактивного боратного стекла позволяет избежать проблем с биосовместимостью, так как при синергетическом взаимодействии ионов можно получить материал, способный стимулировать быстрое заживление и восстановление [121].

Рассмотренные выше стёкла имеют достоинства в качестве потенциального компонента при получении вспененных носителей и биосорбентов на их основе, однако они не подходят для решения поставленной задачи, так как индифферентны к микроорганизмам и требуют высоких температур при вспенивании, что ведёт к дополнительным затратам.

Интересными для рассмотрения являются фосфатные стёкла – это класс неорганических стёкол, в которых основным стеклообразующим оксидом является пятиокись фосфора. В отличие от силикатных стёкол, наиболее распространённых в быту, фосфатные стёкла обладают особыми свойствами, которые позволяют применять их в биомедицине, оптике [98], агрохимии для получения удобрений, электрохимии и в качестве хранилищ для ядерных отходов [113].

В работе авторов [18] предприняты попытки вспенивания фосфатных стекломатриц для синтеза комплексных микроудобрений пролонгированного действия. В ходе исследования установлено, что вспенивание по двухстадийной технологии позволяет получить материал со стабильной структурой и свойствами. Фосфатные стёкла являются легкоплавкими, что позволяет варьировать их составы и режимы термообработки с различными вспенивателями и добавками в более широком диапазоне по сравнению со стеклобоем или силикатными стёклами [110, 150].

Огромный вклад в понимание стеклообразного состояния внес Р.Л. Мюллер, который утверждал, что для понимания свойств вещества необходимо обладать информацией о типе химических связей внутри вещества [55, 56]. Склонность к образованию стекла, по его мнению, присуща материалам с направленными короткодействующими связями, которые обладают высокими силовыми постоянными. Это ограничивает амплитуду колебаний атомов, что, в свою очередь, объясняет высокую вязкость и энергию активации, характерные для стеклообразующих веществ [54].

Выводы о микронеоднородной химической структуре нашли подтверждение практически во всех классах стёкол. Описание макроскопических свойств стёкол стало возможным лишь после идентификации их структурно-химических единиц (с.х.е.), которые представляют собой атомные группировки, включающие все химические связи между атомами [44, 57, 80].

Структура образования фосфатного каркаса характеризуется последовательным усложнением анионной составляющей, которую можно представить как постепенное увеличение концентрации оксида фосфора (рисунок 1.6) [41]: 1) Низкое содержание P_2O_5 – структура представлена изолированными тетраэдрами $[PO_4]^{3-}$; 2) Возрастание содержания P_2O_5 – тетраэдры начинают объединяться, образуя сдвоенные группировки $[P_2O_7]^{4-}$; 3) Дальнейшее увеличение содержания P_2O_5 – формируются более длинные линейные цепочки – короткоцепочечные полифосфаты $[P_nO_{(3n+1)}]^{(n+2)-}$, а затем и кольцевые метафосфаты $[P_nO_{3n}]^{n-}$; 4) При более высоком содержании P_2O_5 – появляются разветвленные ультрафосфатные анионы $[P_4O_{11}]^{4-}$, $[P_5O_{14}]^{3-}$, $[P_6O_{17}]^{4-}$, что в пределе, при 100% P_2O_5 , приводит к формированию трёхмерного чистого каркаса P_2O_5 [95].

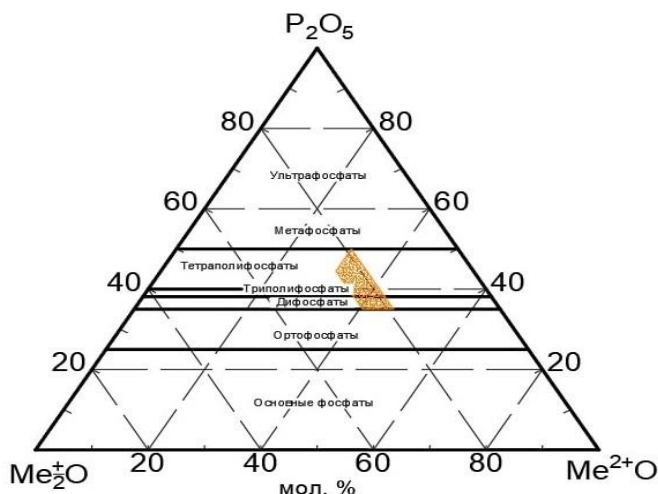


Рисунок 1.6 – Тройная диаграмма системы $Me_2O - MeO - P_2O_5$ [85]

Приведённая тройная диаграмма системы $Me_2O - MeO - P_2O_5$ на рисунке 1.6, иллюстрирующая изменение структуры фосфатного стекла, позволяет сделать вывод, что в зависимости от содержания P_2O_5 происходит изменение стехиометрического состава и пространственной структуры химических форм, образующих фосфатное стекло.

Кристаллическая и стеклообразная структура у силикатных и фосфатных стёкол схожа, так как их основным элементом является тетраэдр, однако между ними есть различия, которые обусловлены природой химической связи. Так, в силикатных стёклах связь в тетраэдрах SiO_4 ковалентная, локализованная. Прочные связи $Si-O$ формируют не менее прочные мостики между тетраэдрами $Si-O-Si$, создавая жёсткую и химически стойкую сетку. В фосфатных стёклах вследствие особенностей электронного строения центрального атома P^{5+} все четыре связи $P-O$

внутри тетраэдра PO_4 становятся равноценными и усиленными. Однако это приводит к ослаблению связей между тетраэдрами. В результате ослабления связей между тетраэдрами фосфатные стёкла менее устойчивы к термическим и химическим воздействиям, что проявляется в их легкоплавкости по сравнению с силикатными аналогами.

Несмотря на наличие работ, направленных на использование фосфорсодержащих стёкол в различных областях [51, 100, 172], их традиционное и основное применение сосредоточено в оптической промышленности и производстве теплоизоляционных материалов [25, 56].

1.6 Нефтесорбенты с добавлением гидрофосфата аммония и торфа

Традиционной областью применения материалов на основе вспененного стекла является производство теплоизоляции. Также сравнительно недавно начаты разработки и исследования вспененных удобрений и биосорбентов. В последнем случае пеностекло одновременно является нефтесорбентом и питательным субстратом. Коган В.Е., Карапетян К.Г. и Собянина Д.О. предприняли попытки расширить область применения пеностёкол в качестве нефтесорбентов, однако полученное в ходе исследования значение нефтеёмкости 1,0 г/г является недостаточным.

Исследование составов с добавлением диаммонийфосфата позволило сделать вывод о том, что добавление лишь одного вспенивателя не позволяет добиться необходимых результатов. Добавление же в рецептуру торфа в качестве выгорающей добавки органического происхождения позволило получить необходимые характеристики по прочности и структуре, (рисунок 1.7 а, б).

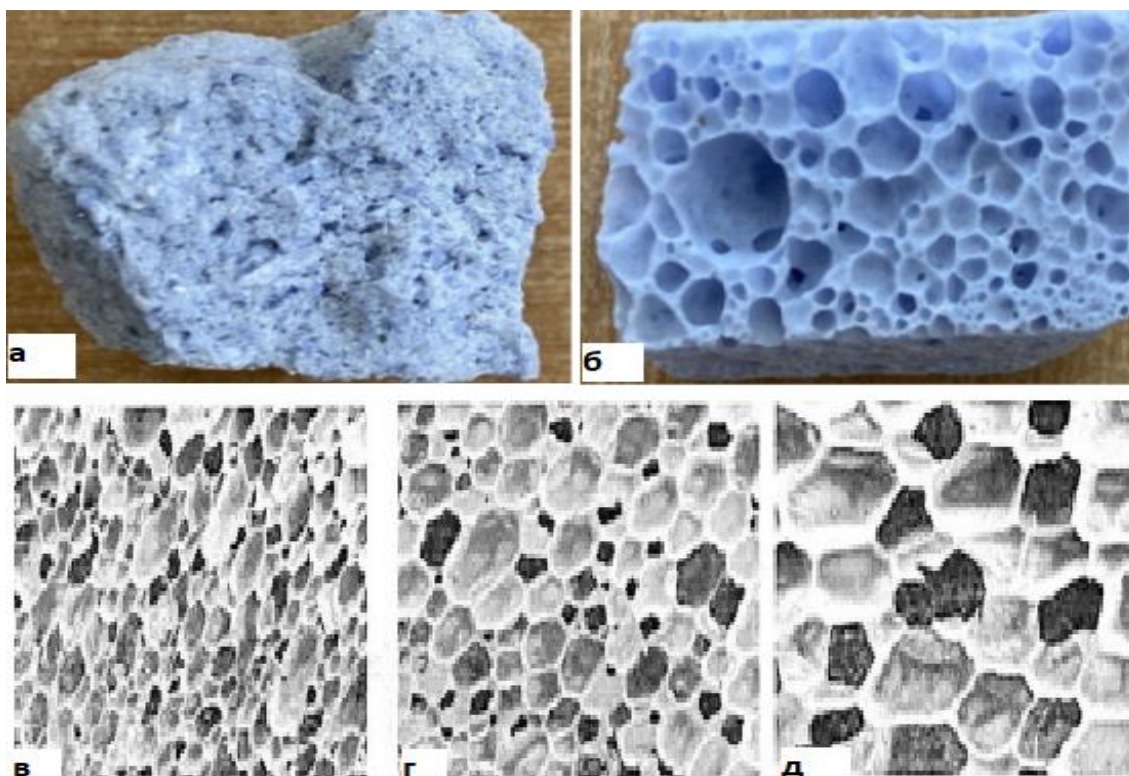


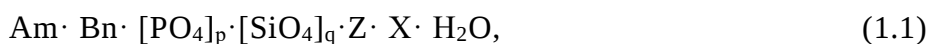
Рисунок 1.7 – Структура нефтесорбентов полученных с помощью вспенивания: а, б – на основе фосфатных материалов; в, г, д – на основе пенополиуретанов

Наблюдаемый в данной работе характер кинетических кривых сорбции типичен для материалов стеклообразной природы [48]. В работах [97, 141] синтезированы и исследованы нефтесорбенты на основе пенополиуретанов преимущественно закрытоячеистой структуры (рисунок 1.7 в, г, д) с сорбционной ёмкостью по нефти/дизельному топливу от 4 до 20 г/г в зависимости от применяемого метода вспенивания и фракции.

Несмотря на расширение области применения фосфатных стёкол в качестве нефтесорбентов и их несомненный потенциал, разработка неорганических вспененных материалов требует дополнительных исследований и является менее эффективной по сравнению с органическими полимерными пеноматериалами. Низкие эксплуатационные характеристики полученных неорганических нефтесорбентов ограничивают возможности их применения, что предопределило выбор в качестве приоритетного направления в сторону разработки и исследований биосорбентов в сравнении с потенциально менее эффективными классическими неорганическими нефтесорбентами.

1.7 Биосорбенты на основе вспененных силикофосфатов

Основной целью настоящей диссертационной работы является разработка и оптимизация рецептурно-технологических параметров получения сорбентов-носителей с их последующей модификацией для создания фосфатных биосорбентов. В качестве прототипа используется биопрепарат для рекультивации техногенно нарушенных объектов окружающей среды и восстановления плодородия почв, содержащий пористый носитель на основе стеклообразных метафосфатов и искусственно иммобилизованные микроорганизмы, подобранные для конкретных типов почв. Носитель представляет собой крупнозернистый пористый материал плотностью 1,5–1,9 г/см³ со сквозными влагоудерживающими порами, состоящий из вспененных стеклообразных силикофосфатов переменного состава и неоднородного строения [62]. Данная структура обеспечивает оптимальные условия для иммобилизации и жизнедеятельности почвенных микроорганизмов. Сорбент-носитель описывается общей структурной формулой (1.1):



где А – одновалентные щелочные катионы;

В – двухвалентные щелочноземельные катионы;

m, n, p, q – стехиометрические коэффициенты, отражающие число частиц, входящих в надмолекулярные образования переменного состава и размера;

Z – легирующие микроэлементы, сегрегированные в центры ферментативного катализа;

X – добавки, влияющие на кинетику растворения.

Основной компонент вспенивания, а именно стеклообразное фосфатное удобрение пролонгированного действия, является биоактивным и растворяется в слабокислых почвах, что

говорит о том, что вспененный материал (рисунок 1.8 а-в) также будет растворяться, то есть будет происходить его биоразложение с высвобождением необходимых питательных элементов для почвы (рисунок 1.9).

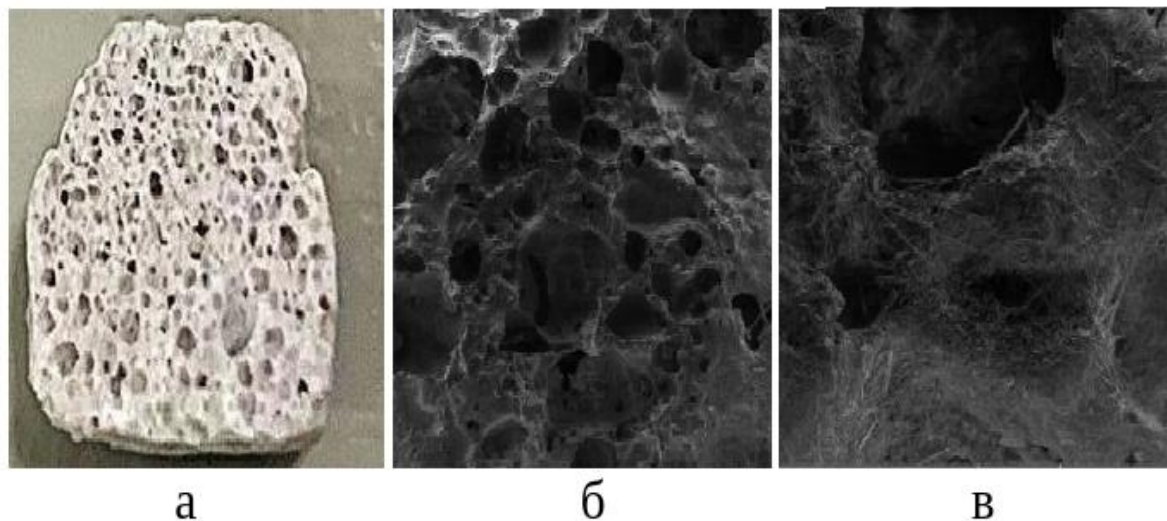


Рисунок 1.8 – Структура вспененных сорбентов-носителей на их основе: а) модель растворения; а – общий вид вспененного носителя; б – снимок СЭМ сорбента-носителя; в – снимок СЭМ сорбента-носителя (кристаллизация)

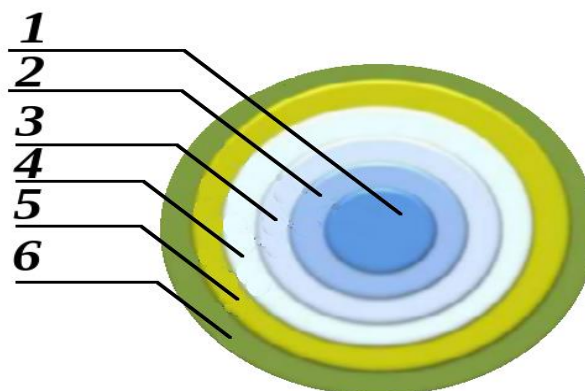


Рисунок 1.9 – Модель растворения стеклообразного удобрения: 1 – стеклообразная гранула; 2 – ионный обмен $M^+ \rightleftharpoons H^+$; 3 – гидролитическое разрушение полианионной сетки; 4 – электролитическая диссоциация диффузионной зоны; 5 – рост биомассы; 6 – растворение питательных веществ в биомассе [41]

Представленная разработка является наукоёмкой и потенциально высокоэффективной, однако она имеет недостатки, которые заключаются в чрезвычайной сложности контроля параметров, а также недостаточных данных, подтверждающих её экономическую целесообразность и практическую эффективность по сравнению с более простыми решениями. В работе сделан акцент на состав и структуру, но не раскрыты данные о ключевых функциональных характеристиках, предъявляемых к биосорбентам. В работе [116] авторами не были приведены следующие ключевые характеристики разработанного материала: показатели

удельной поверхности и распределения пор по размерам, нефтеёмкость, способность к биоразложению, активность иммобилизованных микроорганизмов и их жизнеспособность, а также результаты сравнительных испытаний с аналогами.

Данная диссертационная работа призвана дополнить исследования для более обширного понимания и оптимизации процесса с целью получения конкурентоспособных биосорбентов на внутреннем и внешнем рынке.

1.8 Выводы по 1 главе

1. В первой главе выполнен анализ научно-технической литературы, патентных источников и данных рынка, на основании чего были сформулированы цели и задачи диссертационного исследования. Многочисленные данные свидетельствуют о том, что загрязнение почв нефтью и нефтепродуктами является масштабной экологической проблемой. Отсутствие универсальности и недостаточная эффективность существующих методов очистки нефтезагрязнённых почв и сорбционных материалов обуславливают необходимость комплексного и системного решения данной проблемы. Одним из возможных путей повышения эффективности очистки почв является применение биосорбции. Биосорбция, будучи экологичным и технологически удобным методом, является перспективной альтернативой традиционным подходам к очистке почв или сточных вод.

2. Систематизированы и оценены методы ликвидации нефтяных разливов, а также преимущества и недостатки различных биосорбентов. Особое внимание уделено перспективным носителям на основе вспененных материалов, которые при модификации их поверхности становятся биоактивными и приобретают свойства, присущие биосорбентам.

3. Патентный поиск и обзор коммерческих решений подтвердил активный интерес к разработке композиционных биосорбентов, сочетающих в себе ряд важных характеристик. Однако большинство существующих разработок имеют ряд технологических недостатков: сложность и длительность процесса иммобилизации, низкую устойчивость биодеструктивной активности, трудности масштабирования и отсутствие комплексных данных по функциональным характеристикам.

ГЛАВА 2 ХАРАКТЕРИСТИКА СЫРЬЯ, МЕТОДИКА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Сырьё для получения сорбентов-носителей и биосорбентов

Объектом исследования являются фосфатные сорбенты-носители и биосорбенты на их основе, полученные в процессе вспенивания шихты с добавлением различных сырьевых материалов, указанные в таблице 2.1; сырьевые порошки; вспениватели; модифицирующие добавки, а также суспензия для их физической модификации на поверхности носителя.

Исследования в рамках диссертационной работы проведены на поверенном оборудовании в лаборатории НЦ «Проблем переработки минерального и техногенного сырья», на кафедре химических технологий и переработки энергоносителей и в центре коллективного пользования Санкт-Петербургского горного университета императрицы Екатерины II. Исследование суспензий нефтедеструкторов и натурные исследования для оценки их эффективности на месторождении проведены в аккредитованной лаборатории «Экобиотехнологий – приоритет 2030» в Удмуртском государственном университете.

Таблица 2.1 – Используемые сырьевые материалы для получения фосфатных сорбентов-носителей и биосорбентов на их основе

Сырьё	Нормативные документы
Стеклообразное фосфатное удобрение	ТУ 2189–001–77182129–2015; «Комплексное стеклянное удобрение пролонгированного действия» [61]
Карбамид	ГОСТ 2081–10 «Карбамид. Технические условия»
Нитроаммофоска 16:16:16	ГОСТ 19691–84 «Нитроаммофоска. Технические условия»; ТУ 2186–031–00206486–2013
Кальциевая селитра	ГОСТ Р 4142–77 «Селитра кальциевая. Технические условия»; ТУ 2143–017–77381580–2012
Мел природный	ГОСТ 12085–88 «Мел природный обогащенный. Технические условия»
Технический глицерин	ГОСТ 6259–75 «Реактивы. Глицерин. Технические условия»
Жидкое стекло техническое	ГОСТ 13078–81 «Стекло натриевое жидкое»
Вода дистиллированная	ГОСТ Р 58144–2018 «Вода дистиллированная. Технические условия»
Суспензия микроорганизмов	Способ приготовления и внесения грибного биопрепарата для повышения устойчивости растений» [70]

В качестве основного материала для получения фосфатных носителей и биосорбентов выбрано фосфатное стекло системы $K_2O - (Mg, Ca) O - P_2O_5$, в пределах области стеклования которого получено стеклообразное фосфатное удобрение (СФУ) пролонгированного действия.

СФУ получают на основе апатит-нефелиновых руд и отходов их обогащения: фосфатов, апатитового концентрата, фосфоритной муки и магнезита в результате высокотемпературных процессов плавления. СФУ производится в гранулированной форме, в виде порошка и в виде дроблёного стекла. Помимо основного применения, СФУ может быть использовано для получения различных сорбентов. Проведённые исследования показали принципиальную возможность синтеза нефтесорбентов на основе СФУ, однако полученный материал имеет недостаточную сорбционную ёмкость, плавучесть и прочность на истирание. Достигнутые характеристики не позволяют перейти к его внедрению и широкому практическому использованию.

На основе СФУ также могут быть синтезированы вспененные носители, предназначенные для получения биосорбентов. Данное направление нацелено на решение проблемы сбора и безопасной ликвидации углеводородных загрязнений почв и акваторий, в том числе при решении проблем вторичного загрязнения при утилизации отработанных неорганических нефтесорбентов. Существующий прототип-носитель требует доработки состава и дополнительных исследований, так как в процессе иммобилизации существенно снижаются его прочностные и сорбционные свойства [62]. Данные исследования являются продолжением работ Когана В.Е., Карапетяна К.Г., Шахпароновой Т.С. и Собяниной Д.А.

2.1.1 Апатит-нефелиновые руды и отходы их обогащения

Основным источником получения фосфатов являются апатит-нефелиновые руды (АНР). Флотационное обогащение апатитсодержащих руд, наряду с получением целевого апатитового и сопутствующих концентратов, сопровождается образованием хвостов. Накопление данных отходов представляет экологический риск и приводит к засолению почв. Использование отходов обогащения и апатитового концентрата для получения стеклообразных фосфатных удобрений (СФУ) и материалов на их основе является одним из примеров высокотехнологичной и ресурсосберегающей утилизации, а также циркулярной экономики, в которой отходы одной отрасли становятся ценным сырьём для другой. АНР Хибинского месторождения, используемые для получения стеклообразных удобрений, отличаются более высокой чистотой по сравнению с другими источниками фосфатного сырья [31].

Нефелиновые хвосты, состоящие в основном из нефелина, являются источником SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O и K_2O . При совместном плавлении и охлаждении этих компонентов с минеральными добавками получают стеклообразные удобрения по технологии, аналогичной получению плавленных фосфорно-магниевых удобрений (ПФМУ) [41]. Такой способ получения удобрения является более экологичным, так как при обычном сернокислотном разложении выделяются токсичные газы.

Плавнение стекла при высокой температуре 1100–1300 °С с последующей закалкой приводит к образованию аморфного стеклообразного материала, который в сравнении с другими удобрениями обладает большей длительностью пролонгированного действия и лучше усваивается растениями. Кристаллические удобрения быстро растворяются в почве, при этом значительная часть фосфора вымывается или связывается в недоступные для растений формы. Кроме того, резкое повышение концентрации неорганических ионов в почвенном растворе ведёт к резкому повышению ионной силы почвенного раствора, что негативно сказывается на клеточных мембранах клеток растений. Стекло растворяется медленнее кристаллических удобрений, постепенно высвобождая питательные элементы. Продукты разрушения аморфной структуры стеклообразного удобрения более реакционноспособны и легче усваиваются корневой системой растений по сравнению с кристаллическими аналогами.

Полученные стеклообразные материалы могут применяться как удобрения в гранулированном (дроблёном) виде, а также могут быть измельчены до порошковой фракции для вспенивания с целью получения вспененных удобрений, которые являются сорбционными носителями для получения биосорбентов.

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

Для получения фосфатных биосорбентов выбрано стеклообразное фосфатное стекло базисной системы $K_2O - (Mg, Ca)O - P_2O_5$, в пределах области стеклообразования которого получено удобрение пролонгированного действия [37]. Фосфатное стекло базисной системы $K_2O - (Mg, Ca)O - P_2O_5$ содержит, масс. %: P_2O_5 – 48–55, K_2O – 14–25, CaO – 8–14, MgO – 4–12, а также микродобавки: Si, B, S, Fe, Co, Mo, Zn, Cu, Mn, Se. Разрабатываемое стекло синтезировалось для использования в качестве фосфатного стеклообразного удобрения пролонгированного действия и представляет собой слабогигроскопичный порошок с рабочей температурой растворения в почве выше +8 °С. На основе порошковой фракции фосфатного стеклообразного удобрения были получены первые экспериментальные образцы фосфатных носителей и биосорбентов для утилизации загрязнений водных поверхностей и почв нефтепродуктами.

2.2 Получение фосфатных сорбентов-носителей и определение их свойств

2.2.1 Исследование температуры фазовых переходов и химических реакций, сопровождающихся тепловыми эффектами

Термический анализ (ТА) – это группа методов, изучающих изменение физических и (или) химических свойств материалов при нагреве или охлаждении с заданной скоростью. Определение температурных диапазонов и процессов, происходящих при вспенивании исследуемых компонентов и смесей, проводилось с помощью совмещённого термоанализатора

SDT Q600TA Instruments, сочетающего в себе дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) и термогравиметрический анализ (ТГА), (рисунок 2.1).



Рисунок 2.1 – Совмещенный термоанализатор SDT Q600TA

2.2.2 Подготовка и термический синтез компонентов

Подготовку компонентов шихты и термический синтез фосфатных материалов для получения носителей микроорганизмов проводили в аккредитованных лабораториях на поверенном оборудовании Санкт-Петербургского горного университета. Измельчение компонентов шихты проводили на шаровой мельнице (рисунок 2.2 а), измельчённый материал просеивали через сито с размером ячейки 100 мкм с помощью виброгрохота (рисунок 2.2 б). Вспенивание проводили в муфельной печи озоления LVT 15/11/B180 (рисунок 2.2 в).



а)



б)



в)

Рисунок 2.2 – Используемое оборудование при получении носителей

2.2.3 Исследование химического состава образцов методом РФА

Определение химического состава полученных материалов проводилось рентгенофлуоресцентным методом с помощью анализатора Shimadzu EDX-7000 (рисунок 2.3). Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) применяют для определения элементного состава твёрдых тел (минералов, стёкол, сорбентов, катализаторов и др.). Метод основан на анализе вторичного излучения, возникающего при возбуждении атомов пробы квантами рентгеновского диапазона. На исследуемый образец действуют высокоэнергетическим рентгеновским

излучением, при этом атомы вещества поглощают кванты излучения, в результате чего электроны с внутренних атомных орбиталей (АО) переходят на внешние атомные орбитали, обладающие более высокой энергией. Возвращаясь в исходное стабильное состояние, атомы испускают кванты вторичного рентгеновского излучения, причем каждый элемент испускает кванты определённых длин волн, определяемых разностью энергий соответствующих АО. Это позволяет, измеряя относительную интенсивность спектра флуоресценции, определять качественный и количественный элементный состав пробы. Состав материала определяет способность сорбента к адсорбции тех или иных веществ из окружающей среды.



Рисунок 2.3 – Анализатор Shimadzu EDX-7000

2.2.4 Определение удельной площади поверхности и пористости

Удельная площадь поверхности сорбента – один из важнейших показателей, который характеризует способность сорбента удерживать молекулы адсорбата на своей поверхности. Наряду с удельной площадью поверхности сорбента важную роль играют микрорельеф поверхности, размер пор и характер пористости, а также локальные неоднородности химического состава и поверхности. Это позволяет сорбенту эффективно улавливать и удерживать загрязнители или другие вещества. Удельная площадь поверхности оценивалась на приборе Quantachrome 1000-е. Сущность метода заключается в сорбции газов поверхностью и объёмом материала [14]. Поглощение сорбата (в данном случае азота) зависит от температуры, давления и свойств самого сорбента. Для определения удельной площади поверхности и пористости чаще всего применяется метод Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ). По кривой Баррета–Джойнера–Халенды строится распределение пор по размерам; микропоры подчиняются уравнению Дубинина–Радушкевича [93].

В силу особенностей образцов перед проведением определения удельной площади поверхности, пористости и распределения пор они проходили пробоподготовку и продувались горячим паром при 130–300 °С.

2.2.5 Определение текстурных характеристик с помощью ОМ и СЭМ

Структура образцов определена с помощью оптической микроскопии (ОМ) на приборе Karl Zeiss и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе TESCAN Vega 3 LMN (рисунок 2.4).

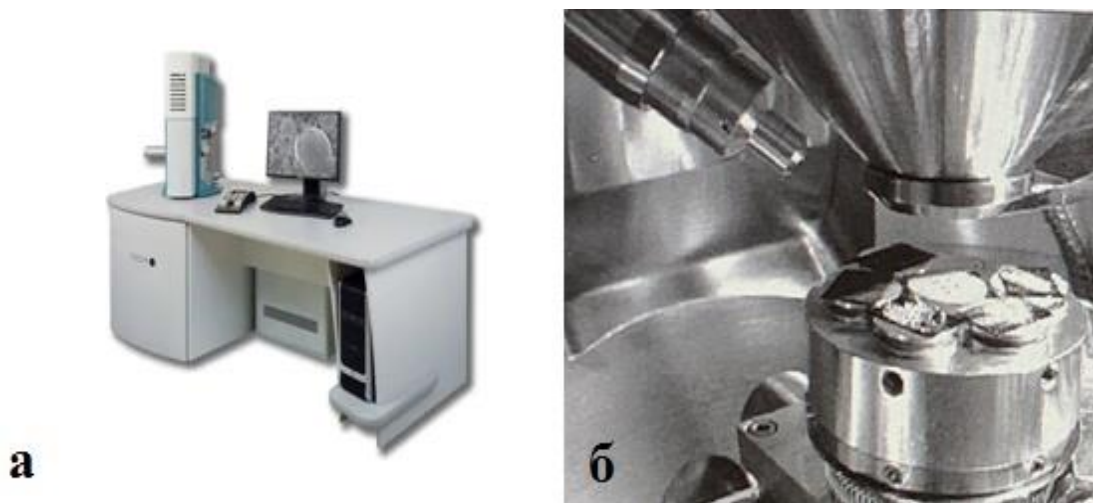


Рисунок 2.4 – Сканирующий электронный микроскоп: а) общий вид; б) фокус на образце

2.2.6 Определение сорбционной ёмкости

В рамках работы исследовалась нефтеёмкость материалов товарной нефтью марки REBCO (Russian Export Blend Crude Oil) и отработанным машинным маслом. Нефтеёмкость определена согласно ТУ 214-10942388-03-95 «Оценка эффективности сорбента» [36]. Для этого подготовили несколько корзинок из медной сетки, массу которых взвешивали до и после выдержки в нефти. Подготовленные к испытанию корзинки взвешивали и выдерживали в стакане с нефтью 10 минут, вынимали, давали излишкам жидкости стечь и взвешивали вновь. По результатам трёх параллельных измерений вычисляли среднеарифметическое. После каждого измерения корзинку промывали керосином и высушивали до постоянной массы. После предварительных испытаний определяли сорбционную ёмкость исследуемых материалов. В корзинку ровным слоем вносили 5 г сорбционного материала, далее измерение проводили аналогично холостому опыту. После нахождения материала с сеткой в нефти производили взвешивание. Массу нефти, поглощённой сорбентом, находили по разности, после чего определяли сорбционную ёмкость материала по формуле (2.1):

$$C = \frac{M_{\text{н}}}{M_{\text{СОРЕ}}} * 100\%, \quad (2.1)$$

где $M_{\text{н}}$ — масса нефти, поглощенной сорбентом;

$M_{\text{СОРЕ}}$ — масса сорбента с сеткой

Для определения динамической сорбционной ёмкости и выявления характера изменения нефтеёмкости во времени были проведены измерения при выдержке сорбционного материала в товарной нефти и в машинном масле в течение заданного времени 120 минут и 10 суток. На

основании полученных результатов были построены зависимости нефтеёмкости от времени, что позволило оценить характер кинетических кривых сорбции.

2.2.7 Определение плотности и прочности образцов на истирание

Определение прочности сорбентов проводили согласно ГОСТ 16188–70 с помощью механического барабана. В собранные барабаны насыпали высушенные пробы, после их истирания содержимое просеивали и высыпали на отдельные конвейеры или противни. Прочность просеянного материала определяли как отношение массы навески сорбента после опыта к массе навески до опыта.

Плотность образцов определялась согласно ГОСТ EN 1602–2011 «Метод определения кажущейся плотности», насыпная плотность ГОСТ 16190–70 «Сорбенты. Метод определения насыпной плотности».

2.2.8 Определение динамики растворения вспененных образцов

Для определения кинетики растворения вспененных носителей предварительно взвешенные образцы в держателе помещали в растворитель и выдерживали при интенсивном перемешивании в течение времени, достаточного для получения потери массы, превышающей погрешность весов $\pm 0,0005$ г. После этого образцы извлекали из растворителя, высушивали на воздухе и снова взвешивали. Эту процедуру повторяли несколько раз до получения достоверных данных об изменении массы; последнее значение фиксировали до полного растворения. Растворение образцов происходило при непрерывном измерении pH.

2.3 Приборная база и методы исследования эффективности биосорбентов

2.3.1 Модификация поверхности сорбционного материала

Для закрепления эндотрофных грибов на поверхности пористых материалов был применен метод статической адсорбционной иммобилизации (рисунок 2.5). Ход эксперимента:

1) Подготовка сорбентов: отобранные для исследования сорбенты в навесках по 2,0 г помещали в предварительно стерилизованные чашки Петри. Стерилизацию проводили последовательной обработкой этиловым спиртом и ультрафиолетовым излучением.

2) Подготовка питательной среды: на поверхность сорбента укладывали стерильные фильтры, пропитанные питательной средой.

3) Иммобилизация: в чашки Петри с носителем добавляли жидкую суспензию микровицетов до полного погружения образцов.

4) Инкубация и фиксация: образцы инкубировали в закрытых чашках при комнатной температуре. Визуальный мониторинг обрастания материала гифами грибов проводили на 7-е сутки. Общая продолжительность эксперимента составила 21 день.

5) Завершение обработки: по истечении срока инкубации образцы извлекали и высушивали на воздухе до постоянной массы, после чего помещали в сухие стерильные стеклянные чашки Петри для последующего анализа.

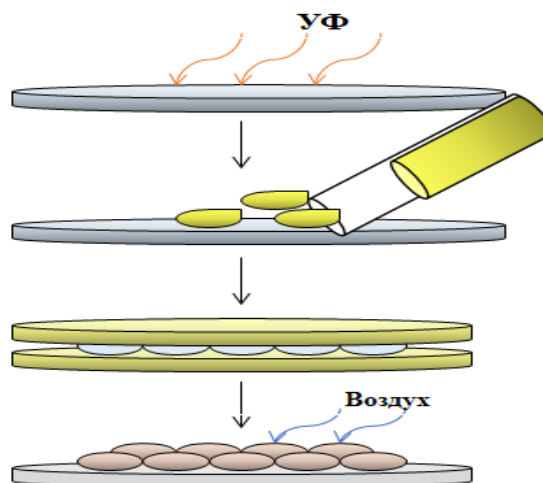


Рисунок 2.5 – Физическая иммобилизация эндотрофных грибов

Исследование состояния поверхности сорбентов до и после закрепления микроорганизмов проводили аналогично описанному в разделе 2.2.5, прочность на истирание согласно разделу 2.2.7, сорбционную емкость согласно разделу 2.2.6.

2.3.2 Определение биоразложения с помощью газовой хроматографии

Для исследования процессов биоразложения фосфатного биосорбента использовали закрытую систему без доступа воздуха, что обусловлено активацией сорбента анаэробными микроорганизмами. В колбы Бунзена вносили навески биосорбента массой 2,5 г, предварительно взвешенные на технических весах, заливали слоем товарной нефти марки REBCO так, чтобы все образцы были полностью покрыты до краёв, и закрывали колбу резиновой пробкой (рисунок 2.6).

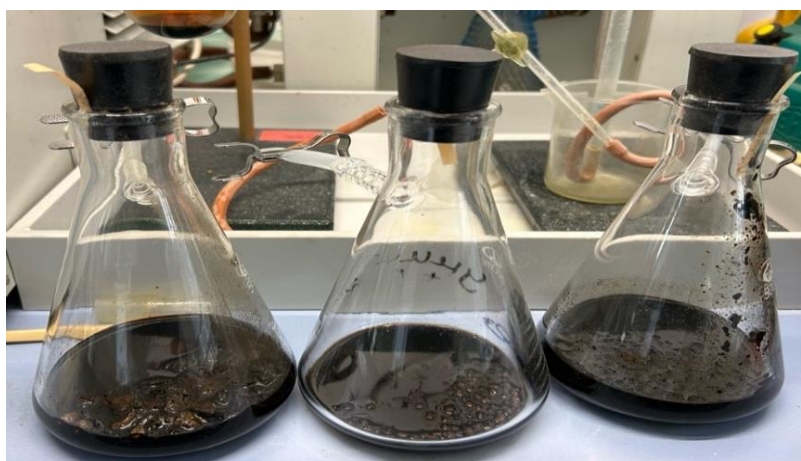


Рисунок 2.6 – Колбы Бунзена с различными биосорбентами в нефти

Контроль работы микроорганизмов по разложению нефтепродуктов осуществляли по возрастанию концентрации газообразных продуктов биоразложения, накапливающихся в газовой фазе над поверхностью нефти. Содержание газообразных продуктов биодеструкции

нефти определяли методом газовой хроматографии на приборе «Кристалл-5000», оснащённом детектором по теплопроводности.

Хроматографическое разделение компонентов газовой смеси проводили на колонке с молекулярными ситами СаА длиной 2 м и диаметром 5 мм. Из колб с образцами биосорбентов и нефтью путём прокола иглой каучукового шланга стеклянным туберкулиновым шприцом на 1 мл отбирали пробы газовой смеси над нефтью объёмом 0,5–1 мл и вводили их в хроматограф. Кинетические зависимости процесса определяли, проводя хроматографическое определение наличия и состава газа в колбах через 1 неделю, 1 месяц, 3 месяца, 6 месяцев и до выхода зависимости на плато. Были также проведены контрольные серии аналогичных опытов: в одной из них использовали сорбент-носитель без биомодификации, в другой – непосредственно среду с микроорганизмами в виде суспензии (без сорбентов-носителей). Для сравнения были также испытаны носители с добавлением арбускулярной микоризы [7, 168] и серийно производимый биосорбент Унисорб–Био [99].

2.3.3 Определение процессов биогенного окисления нефти с помощью ИК-спектроскопии

Для определения процессов биоразложения исходную нефть отбирали для установления начального химического состава из колб Бунзена по методике, описанной в разделе 2.3.1, а затем – после взаимодействия с биосорбентами. Контроль биоразложения осуществляли по данным ИК-спектроскопии, основываясь на сравнительной интенсивности пиков, динамике снижения интенсивности пиков компонентов нефти, что свидетельствует об их окислении [82, 91, 102, 111, 162]. На рисунке 2.7 представлены ИК-спектрофотометр, отобранная нефть и суспензия нефтеокисляющих микроорганизмов.

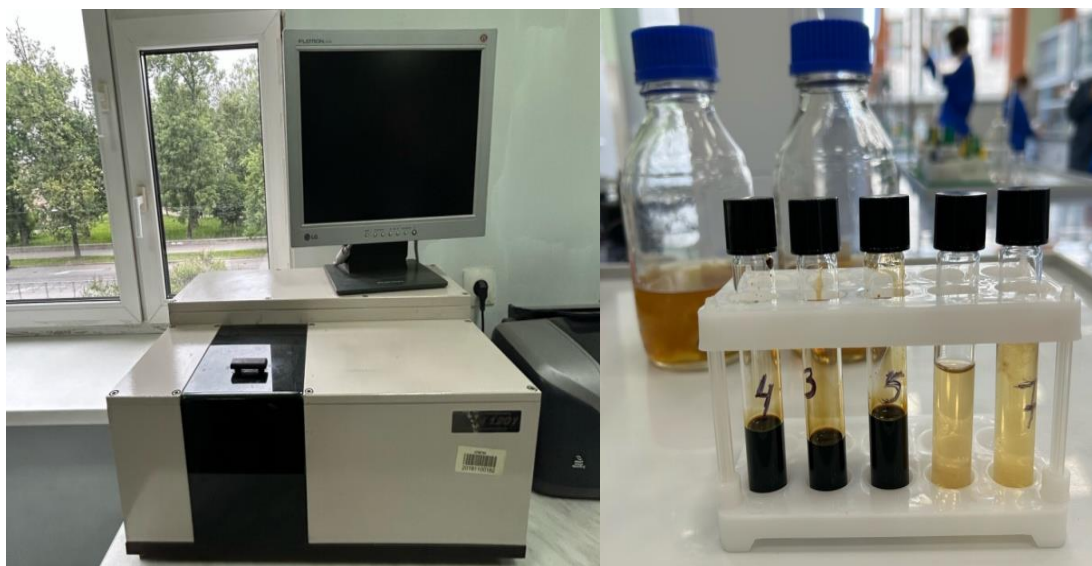


Рисунок 2.7 – Приборное оборудование и исследуемые образцы

2.3.4 Определение остаточной концентрации нефти и нефтепродуктов в почве флуориметрическим методом (эффективность очистки)

Эффективность фосфатных биосорбентов экспериментально определена по массовой концентрации нефтепродуктов в почве согласно ПНД Ф 16.1:2.21–98 «Количественный химический анализ почв» с использованием анализатора жидкости «ФЛЮОРАТ-02». Для эксперимента имитировали разлив нефти в лабораторных условиях «in vitro» с концентрацией загрязнения 2,5; 7 и 10%. По истечении 7 дней после улетучивания лёгких компонентов проводили отбор проб почвы и анализ по упрощенному методу, для чего делали почвенные вытяжки в растворе гексана. Согласно упрощённому методу навеску почвы помещали в коническую колбу, добавляли 10 мл гексана и перемешивали в течение 15 мин на перемешивающем устройстве (рисунок 2.8, а). Полученный экстракт пропускали через фильтр «красная лента» в мерную колбу на 25 см³, оставшуюся почву на фильтре ополаскивали гексаном, после чего фильтраты объединяли. В полученный раствор доливали гексан до метки, перемешивали и измеряли массовую концентрацию нефтепродуктов (рисунок 2.8, б).

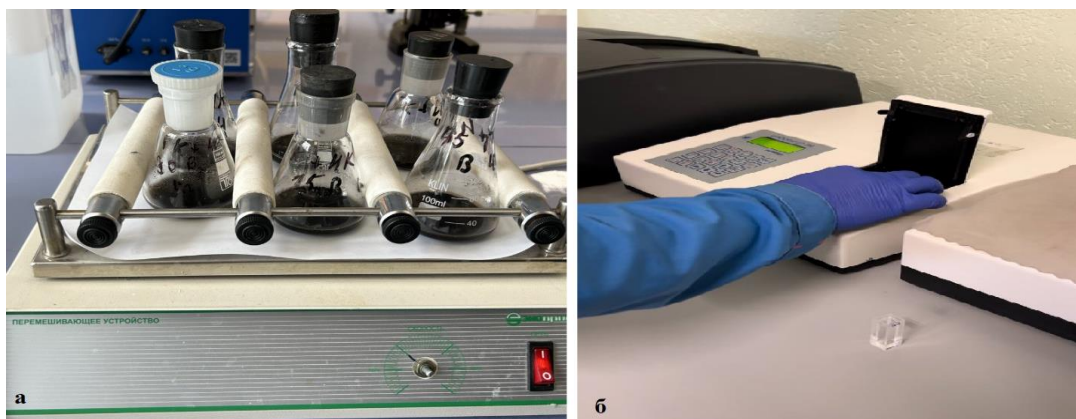


Рисунок 2.8 – Определение остаточной концентрации нефти в почве: а – почвенная вытяжка; б – измерение концентрации фильтрата почвенной вытяжки

Концентрацию нефтепродуктов в пробе почвы X мг/г, вычисляют по формуле [77] (2.2):

$$X = \frac{C_{\text{изм}} \cdot V_{\Gamma} \cdot K}{m}, \quad (2.2)$$

где, $C_{\text{изм}}$ – массовая концентрация НП в гексановом экстракте, измеренная на анализаторе, мг/дм³;

V_{Γ} – суммарный объём гексанового экстракта, дм³ (0,025);

K – разбавление экстракта (неразбавленный $K = 1$);

m – масса навески почвы, г.

В качестве критерия эффективности очистки почвы принята степень удаления загрязнений из очищаемой среды, которая определяется как убыль концентрации загрязнителя в результате очистки, отнесённая к начальной концентрации (2.3):

$$\eta = \frac{C_{\text{вх}} - C_{\text{вых}}}{C_{\text{вх}}} \cdot 100\%, \quad (2.3)$$

где η — эффективность в процентах;

$C_{\text{вх}}$ — начальная концентрация загрязнителя до начала очистки;

$C_{\text{вых}}$ — конечная концентрация загрязнителя после очистки.

2.4 Выводы по 2 главе

1. В качестве сырьевой базы для синтеза носителей были выбраны фосфатные стеклообразные материалы системы $K_2O-(Mg, Ca)O-P_2O_5$, полученные на основе апатит-нефелиновых руд и отходов их обогащения. Данный выбор соответствует принципам ресурсосбережения и экономики замкнутого цикла, позволяя трансформировать техногенные отходы в высокотехнологичные материалы.

2. Ключевым преимуществом материалов на основе вспененных фосфатных стёкол является их биологическая толерантность, поскольку компоненты таких стёкол служат пролонгированным источником макро- и микроэлементов, необходимых для метаболизма нефтеокисляющих микроорганизмов.

3. Разработана технология получения биосорбентов, включающая в себя синтез вспененных носителей и их последующую иммобилизацию эндотрофными грибами. На основании современных физико-химических методов исследования были выбраны оптимальные условия синтеза носителей: предпочтительный диапазон составов шихты и температурно-временные режимы вспенивания. Полученные образцы были всесторонне изучены, определены их важнейшие функциональные характеристики: нефтеёмкость, прочность на истирание, удельная площадь поверхности и распределение пор. Их биоразлагающая активность и эффективность очистки были апробированы в лабораторных условиях и в модельных условиях, приближенных к реальным (промышленным).

ГЛАВА 3 РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ НОСИТЕЛЕЙ И ВЛИЯНИЕ РЕЦЕПТУРНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА ИХ ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА

3.1 Теоретические основы вспенивания и факторы, влияющие на него

Материалы, полученные вспениванием, следует рассматривать как гетерогенную систему, включающую в себя газообразную и твёрдую фазы, в которой газ занимает значительную часть объёма. При затвердевании расплавленной стекломассы (конденсированной фазы) газообразные продукты, образующиеся при разложении вспенивателя, равномерно распределяются по объёму конденсированной фазы. В результате образуется пеностекло – затвердевшая пористая структура.

Регулируя количество добавляемого в стекло вспенивателя в процессе синтеза пористых материалов, можно получать структуры как с закрытыми, так и с открытыми ячейками. В состав шихты, как правило, входит 3–4 компонента, из которых: 1 – стекло или стеклобой; 2 – порообразователи (вспениватели); 3 – модификаторы, улучшающие структуру и устойчивость пены; 4 – связывающие агенты (вода, жидкое стекло и т.д.). Связывающие агенты помогают доводить сухую смесь до определённой консистенции, чтобы её можно было сформовать в гранулы. Помимо этого, связывающие агенты могут являться дополнительными вспенивателями, выход газа которых меньше, чем у основных порообразователей. С помощью процессов вспенивания получают теплоизоляционные материалы на основе стёкол и вспененных полимеров: пенополиуретаны, пенополистиролы, нефтесорбенты, сорбенты-носители и удобрения.

В процессе вспенивания часто наблюдается образование дополнительной твёрдой фазы, представленной остатками непрореагировавшего вспенивателя и продуктами его термического разложения. Как показано на микрофотографии, полученной с помощью оптической микроскопии, рисунок 3.1, в материале наблюдаются частицы кристаллизации (рисунок 3.1, б), а структура поверхности на рисунке 3.1 (а) представляет собой глянец, напоминающий стекло.

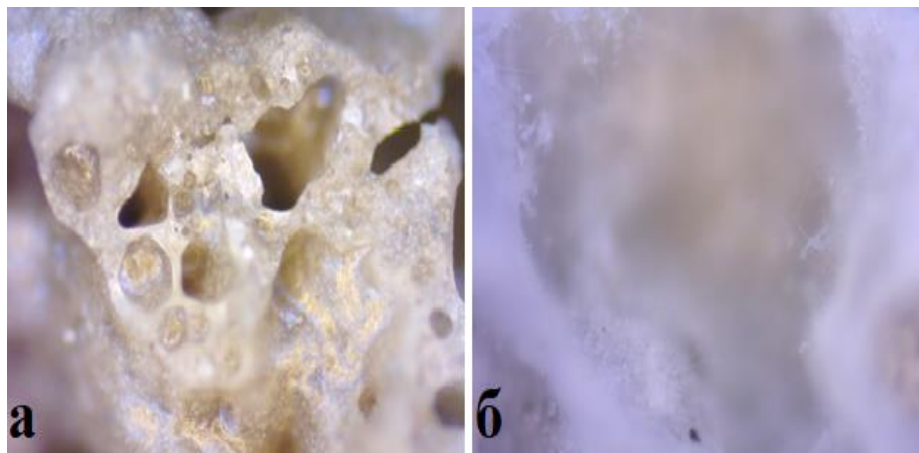


Рисунок 3.1 – Снимок с оптического микроскопа вспененного образца: а) общий вид образца; б) кристаллизация в процессе вспенивания

Известны две основные технологии производства вспененного пеностекла: одностадийная и двухстадийная. В основе данных технологий лежит процесс газообразования, инициируемый введением в стеклянную матрицу газообразующего агента (газификатора, пенообразователя). Технологический процесс вспенивания заключается в следующем: пенообразователь и исходное стекло совместно измельчают до мелкодисперсного порошка, полученную шихту нагревают до температуры, при которой происходит плавление стекла и разложение вспенивателя, выделяющиеся газы формируют множество пузырьков в оболочке из расплавленного стекла. Последующее повышение давления газа приводит к их расширению и коалесценции, в результате чего образуется пена из замкнутых многогранных ячеек, которые охлаждают на воздухе. На стадии охлаждения структура матрицы фиксируется, формируя пористый вспененный материал.

Для получения стабильной и однородной структуры важное значение имеют следующие характеристики: 1) вязкость стекломассы; 2) скорость разложения пенообразователя; 3) однородность шихты. Ряд важных технологических характеристик процесса вспенивания представлен на рисунке 3.2.



Рисунок 3.2 – Технологические характеристики, определяющие качество вспенивания *Характер вспенивателя.* К наиболее распространённым пенообразователям, применяемым в производстве пеностекла, относятся карбонаты, сульфаты, нитриды, карбиды, а также иные источники углерода, такие как технический углерод, графит, уголь и зола. Выбор эффективного вспенивателя из широкого спектра доступных соединений основан на следующих

ключевых критериях: 1) температурная совместимость вспенивателя и используемого стекла; 2) количество выделяющегося газа.

Концентрация вспенивателя. Объёмное расширение стекольной шихты зависит от типа используемого пенообразователя. Согласно экспериментальным данным [158], при введении в шихту 2 масс.% CaCO_3 объёмное расширение составило 45%, тогда как добавление 5 масс.% Na_2CO_3 обеспечило расширение на 90%. Указанная разница обусловлена влиянием оксидов в стекольной матрице после термического разложения карбонатов. Оба оксида CaO и Na_2O оказывают значимое воздействие на свойства расплава, а именно на вязкость и поверхностное натяжение. Однако механизм их влияния различен и определяется склонностью многокомпонентной оксидной системы к фазовому расслаиванию (ликвации). Можно предположить, что введение малых количеств CaO 1–3 масс.% приводит к незначительному фазовому расслаиванию, что способствует формированию системы с относительно низкой вязкостью и высоким поверхностным натяжением, благоприятствующим коалесценции газовых пузырьков и значительному объёмному расширению.

Напротив, добавление Na_2O 2–7 масс.% вызывает более глубокое фазовое расслаивание. Образующийся расплав характеризуется низким поверхностным натяжением, что способствует образованию мелких, но многочисленных пор, и, вероятно, повышенной вязкостью, ограничивающей их рост, что в совокупности объясняет меньшее объёмное расширение.

Дисперсность вспенивателя и стеклопорошка. Исходное стекло требует измельчения и фракционирования с получением частиц размером менее 100 мкм, поскольку более крупные фракции снижают скорость процесса вспенивания. В работе [22] установлена прямая корреляция между размером частиц стеклопорошка и диаметром пор в готовом материале. Исследования микроструктуры пеностёкол на основе натриево-известкового стеклобоя 5 масс.% SiC демонстрируют увеличение среднего размера пор при использовании более крупных фракций. Влияние на скорость вспенивания оказывает также дисперсность пенообразователя. Экспериментально подтверждено [22], что образцы с крупнозернистым SiC 74–78 мкм не проявляют вспенивающей способности при 950 °C, тогда как составы с мелкодисперсным SiC 4–7 мкм активно вспениваются при более низких температурах [169]. Условием получения однородной пористой структуры является высокая дисперсность стеклянного порошка и пенообразователя. При значительном различии в размерах частиц формируется неоднородное распределение пор по размерам. В случае близкой дисперсности компонентов достигается высокая равномерность пористой структуры. С учётом изложенных обстоятельств нами была выбрана оптимальная дисперсность шихты (100 мкм).

Температура термообработки и выдержка в печи. Продолжительность термообработки является фактором, определяющим кажущуюся плотность материала. Наблюдается явная

зависимость плотности вспененного материала от времени экспозиции в печи при различной температуре вспенивания. В начальный период термообработки, совпадающий с фазой активного газовыделения, происходит непрерывное снижение плотности стекломассы до достижения минимального значения. Завершение газовыделения инициирует процесс коалесценции пор, обусловленный действием сил поверхностного натяжения, что приводит к уплотнению структуры и последующему увеличению плотности материала [118]. В связи с этим важным является выбор продолжительности термообработки и извлечение образца из высокотемпературной зоны до начала необратимого процесса спекания и образования спёка. Оптимизация времени термообработки позволяет достичь заданных показателей плотности и сохранить стабильную пористую структуру материала.

Количество выделяющегося газа. Ключевым параметром при разработке составов является молярный выход газа из пенообразователя. Согласно расчётам установлено, что термическое разложение из 100 г CaCO_3 может привести при нормальных условиях к выделению 22,4 л CO_2 , тогда как из Na_2CO_3 образуется 21 л газа. Указанная разница в объёме газообразных продуктов требует корректировки массовой доли пенообразователя при замене компонентов для достижения идентичного уровня газовыделения и заданной пористости. При выборе типа и концентрации пенообразователя и модифицирующих добавок следует учитывать объём выделяющегося газа, а также их влияние на свойства стекломатрицы.

Результат процесса вспенивания во многом зависит от скорости нагрева и скорости охлаждения. *Скорость нагрева* является важным технологическим параметром в процессе синтеза вспененных материалов, так низкая теплопроводность исходной мелкодисперсной шихты, обусловленная наличием воздушных прослоек между частицами, требует применения регулируемого медленного нагрева для обеспечения равномерного температурного распределения в объёме материала. Оптимальная скорость нагрева находится в обратной зависимости от геометрических размеров образца.

В работе [126] установлено, что скорость нагрева 5–10°C/мин не вызывает дефектообразования, а чрезмерная скорость нагрева, более 40°C/мин, приводит к возникновению внутренних напряжений и растрескиванию образца. В то же время чрезмерно медленный нагрев при недостаточных температурах также является недопустимым. В этом случае разложение газообразующего агента может завершиться до перехода стеклянной матрицы в вязкотекучее состояние, что приведёт к преждевременному выделению газа и его улетучиванию, и, как следствие, к неудовлетворительному вспениванию. Помимо скорости нагрева, влияние на однородность получаемого материала оказывает стабильность температурного поля в рабочем объёме печи. Колебания температуры свыше $\pm 5^\circ\text{C}$ приводят к формированию неоднородной

пористой структуры. Таким образом, процесс требует строгого контроля скорости нагрева для синхронизации стадий разложения пенообразователя и плавления стекла.

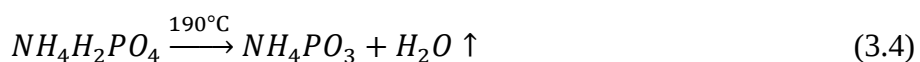
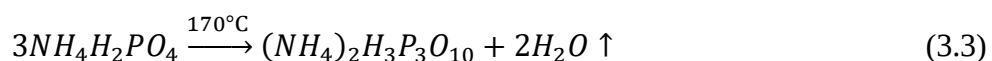
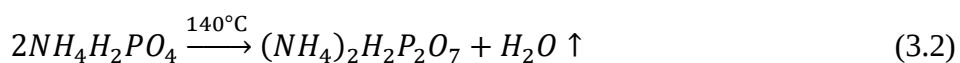
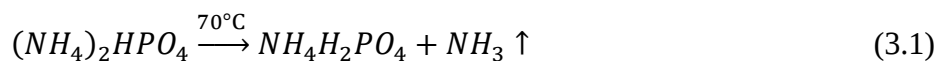
Скорость охлаждения является фактором для стабилизации пористой структуры и снятия термических напряжений. Контролируемое медленное охлаждение необходимо для компенсации усадки материала и минимизации напряжений в межпоровых перегородках. Скорость охлаждения зависит от: 1) химического состава стекла; 2) структурных параметров пеностекла; 3) типа пенообразователя и 4) геометрии изделий.

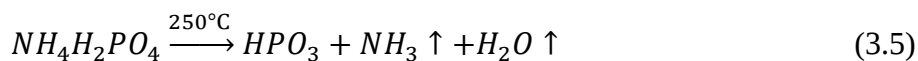
Для материалов с открытой пористостью допустимая скорость охлаждения достигает 2°С/мин, в то время как для материалов с закрытой пористостью требуется снижение скорости до 0,5–0,7°С/мин из-за их более низкой теплопроводности. Соблюдение режимов нагрева и охлаждения обеспечивает синхронизацию стадий газовыделения и пластификации стекломатрицы, что является необходимым условием получения материала с заданными структурно-механическими характеристиками.

3.2 Подбор потенциальных вспенивателей

Несмотря на обширную исследовательскую базу в области получения пеностёкол, преимущественно на основе стеклобоя, процессы вспенивания фосфатных стёкол, представляющих значительный интерес, остаются малоизученными. В настоящее время известно лишь ограниченное количество работ, посвящённых данной тематике. Так, в работе [58] проведено исследование одностадийной и двухстадийной технологий вспенивания фосфатных стёкол с различными вспенивателями и добавками с целью получения пористых удобрений. Согласно результатам работы, можно сделать вывод, что использование глицерина 4–5 масс. % в качестве пенообразователя с добавкой серной кислоты 0,5–1 масс.% необходимо для доокисления углеродных продуктов разложения при двухстадийном процессе, обеспечивающем лучший контроль кристаллизации и спекания материала.

В работах В.Е. Когана, К.Г. Карапетяна и Д.О. Собяниной [59, 62] в качестве вспенивателя применен аммоний фосфорнокислый, разложение которого протекает в несколько стадий. На первой стадии при 70 °С происходит диссоциация по реакции (3.1). Последующее разложение дигидроортофосфата аммония наблюдается при температурах выше 140 °С (3.2–3.5). При этом 90% газовыделения завершается до достижения температуры размягчения стекла ≈400 °С, что достаточно для вспенивания.





Полученный вспененный метафосфат переменного состава, модифицированный консорциумом бактерий, несмотря на доказанную эффективность очистки в почве и воде, имеет целый ряд недостатков, препятствующих широкому распространению данного продукта на российском рынке. В частности, это связано с: 1) низкой нефтеёмкостью до 1 г/г; 2) низкой плавучестью и прочностью на истирание; 3) образованием внешней «корки» на носителе; 4) высокой стоимостью; 5) сложностью подбора консорциума микроорганизмов и их зависимостью от температуры, так как в качестве модификатора применяют бактерии; 6) снижением прочности фосфатной матрицы после иммобилизации микроорганизмов; 7) недостатком данных по биоразложению материалов.

Ранее проведённые экспериментальные исследования позволили сделать вывод о том, что имеющиеся образцы СФВТ и СФГ имеют недостатки и ограничения по применению, поэтому требуется разработка новых экспериментальных составов носителей с необходимыми характеристиками, предъявляемыми к ним [26, 40].

Соответственно, актуальной задачей стало исследование возможности применения альтернативных вспенивателей совместно с изменением температурно-временных режимов с целью дальнейшей модификации поверхности для получения конечного продукта—биосорбента, обладающего более высокими эксплуатационными характеристиками по сравнению с прототипом. Результаты данного исследования отражены в статье [139].

Первоначальный этап подбора вспенивателей включал в себя проведение аналитического обзора литературных источников с целью выявления наиболее широко применяемых вспенивающих добавок при получении вспененных материалов — пеностёкол, а также установление порообразователей, использовавшихся ранее для вспенивания фосфатных нефтесорбентов и биосорбентов. Основной задачей подбора являлась оценка перспективности применения той или иной добавки для вспенивания с фосфатным стеклом.

Выбор конкретного пенообразователя представляет собой многофакторную задачу, требующую поиска компромисса между различными параметрами. Для подбора вспенивателя и модифицирующей добавки был разработан алгоритм выбора (рисунок 3.3) согласно критериям, которые предъявляются к ним: 1) температура разложения близкая к размягчению стекла (500–600 °С); 2) стоимость; 3) количество выделяющегося газа (интенсивность); 4) возможное влияние вспенивателя на свойства материала.

Критерий № 1. Температурная совместимость. Для получения вспененных носителей необходимо, чтобы температура вспенивателя и добавок была близкой к температуре размягчения фосфатного стекла. С этой целью был проведён термический анализ порошкообразной фракции с помощью ДТА (рисунок 3.4).

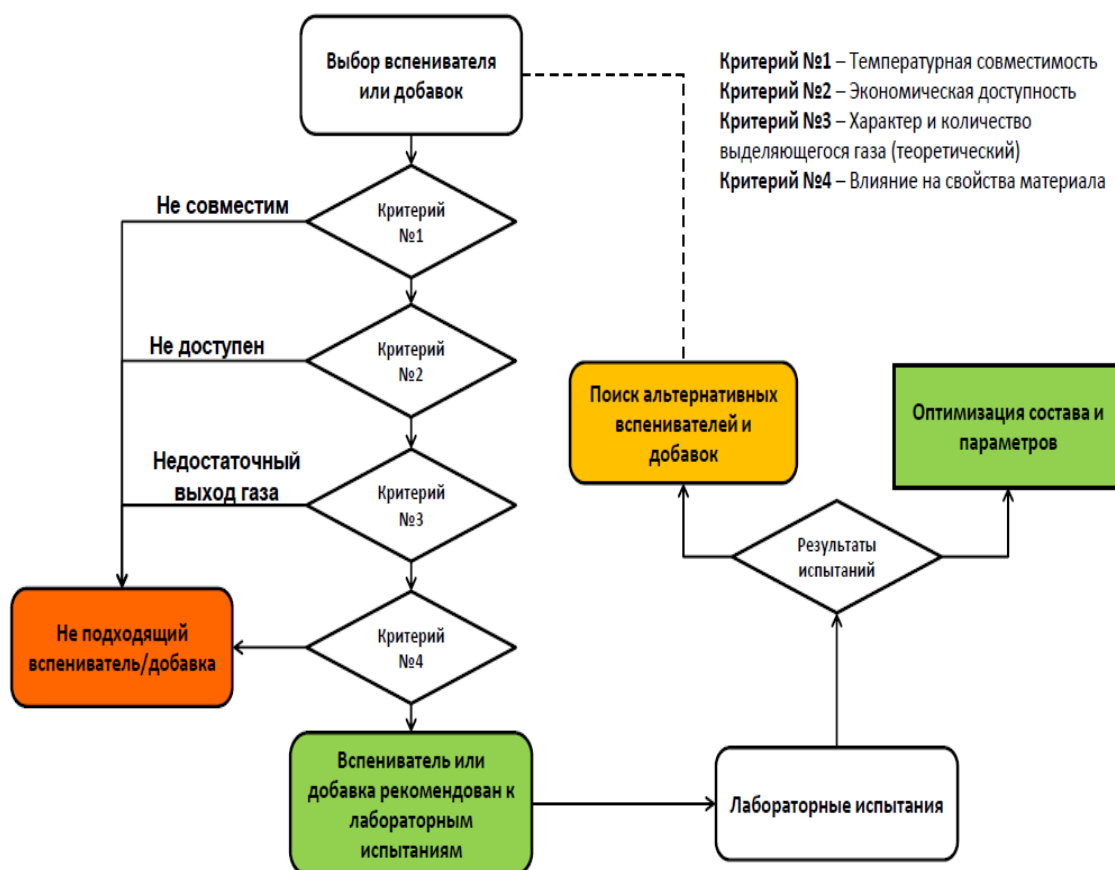


Рисунок 3.3 – Алгоритм выбора вспенивателя и добавок

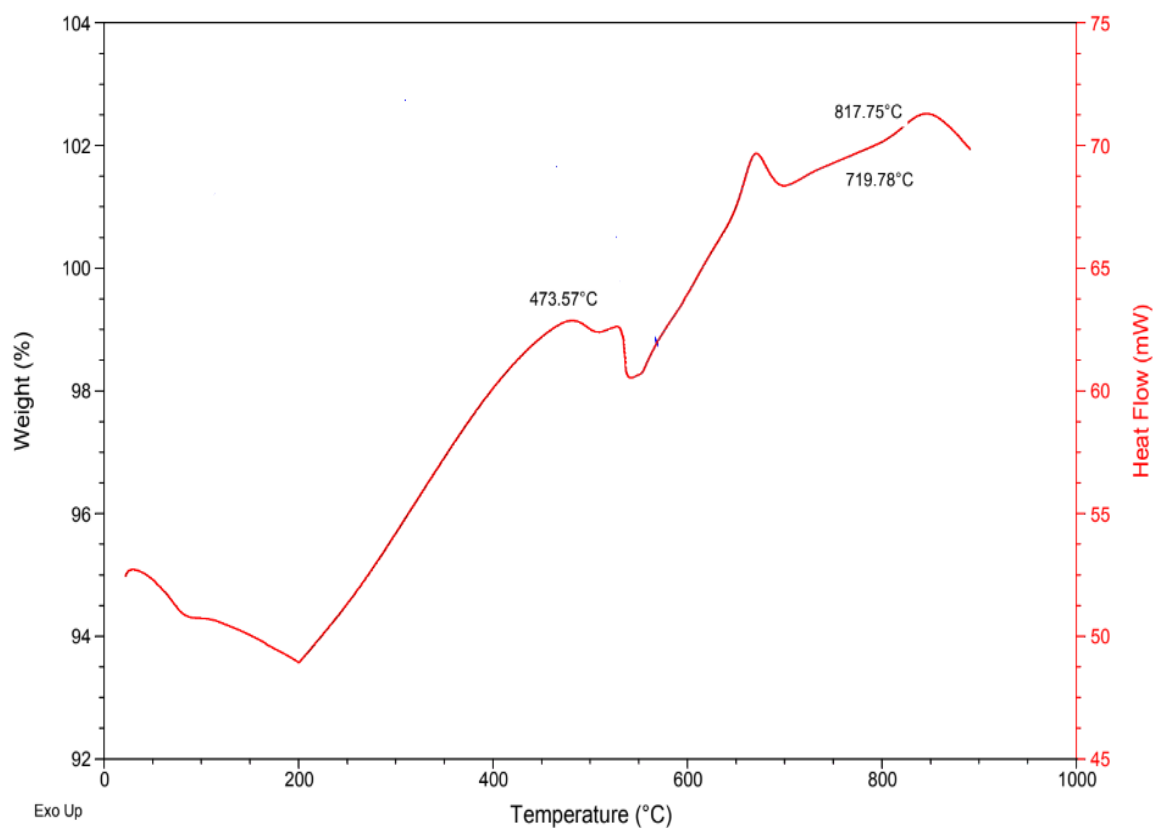


Рисунок 3.4 – ДТА фосфатного стеклопорошка

На графике по кривой ДТА видно, что при температуре 470 ± 5 °С начинается размягчение стекольной матрицы, и при 500–550 °С наблюдается эндотермический пик. Исходя из результатов термического анализа, можно сделать вывод, что вспенивание целесообразно проводить при температуре, близкой к размягчению стекла в температурном интервале, отвечающем его переходу в стеклообразное состояние, то есть ≈ 450 –700 °С. Следовательно, диапазон температур процесса вспенивания 500–600 °С был выбран верно. Далее с ростом температуры от 600 °С наблюдается нагревание стекольной массы и, как результат, при 720 °С появляется экзотермический пик, характеризующий кристаллизацию стекла. До эндотермического пика идёт размягчение стекла (увеличение занимаемого пространства), а после — кристаллизация и уплотнение (уменьшение занимаемого пространства). Потери массы практически не наблюдается. Фазовые превращения стекломассы наглядно представлены на рисунке 3.5.

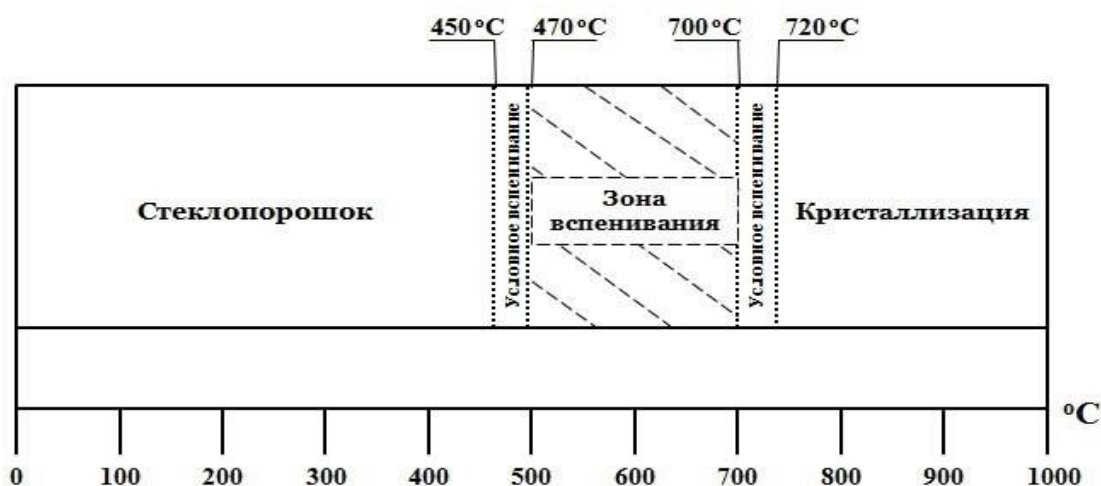


Рисунок 3.5 – Выбор диапазона вспенивания в зависимости от начала его размягчения и кристаллизации

Температурный интервал вспенивания, представленный на рисунке 3.5, является усреднённым. В качестве нижней границы диапазона было условно принято начало размягчения стеклопорошка, наблюдаемое при 450 °С. При этом следует иметь в виду, что некоторые вспениватели могут начать разлагаться раньше. Начало кристаллизации стекла, наблюдаемое при температурах выше 700 °С, обусловило выбор верхней границы интервала вспенивания.

Температурный режим разложения, даже при условном соответствии интервалу размягчения стекломатрицы, не является абсолютным критерием, так как некоторые вспениватели могут успешно применяться и при отклонении от оптимального термического соответствия. Объяснить это можно тем, что при внесении сформованной гранулы в зону нагрева, распространение тепловой энергии внутрь гранулы происходит с конечной скоростью, обусловленной величиной её теплопроводности. Поэтому на начальном этапе подвода тепла происходит плавление стекла на внешней поверхности гранулы, что создаёт оболочку, частично

препятствующую выходу газов из внутренней части гранулы, в силу чего газы, образующиеся при термических реакциях, во внутренней части гранулы не покидают её пределов. Указанное обстоятельство расширяет температурный интервал вспенивания, поскольку газовыделение в толще гранулы может начаться раньше размягчения стекломассы, и это в определённом температурном интервале не будет влиять на результат порообразования. Таким образом, в ряде случаев при подборе температуры вспенивания возможен выход за пределы температурного интервала размягчения стекломассы. Критерием допустимости является совокупность технологических свойств полученного образца пеностекла.

Критерий № 2. Экономическая доступность. Экономическая целесообразность применения того или иного вспенивателя/добавки является важным фактором при промышленном внедрении технологии синтеза вспененных материалов, поскольку от этого зависит: 1) себестоимость продукта; 2) масштабируемость процесса; 3) энергетические затраты; 4) аппаратная совместимость; 5) выход и качество продукта; 6) утилизация и экологические затраты.

Критерий № 3. Количество выделяющегося газа. Характер и количество выделяющегося газа являются важными параметрами выбора, так как это влияет на формирование пористой структуры и свойства материала. Потенциальный вспениватель должен сочетать интенсивное газовыделение с контролируемой кинетикой.

Критерий № 4. Влияние того или иного класса компонентов шихты на свойства вспененного материала. На основании анализа влияния ранее использованных вспенивателей/добавок на свойства полученных образцов возможно, предложить компоненты, близкие по составу и (или) происхождению, которые могли бы потенциально повлиять схожим образом на протекание процесса вспенивания и свойства получаемого материала.

На основе вышеизложенного составлена таблица 3.1, в которой представлен анализ соответствия рассмотренным выше критериям (температуре разложения и экономической доступности) наиболее известных, а также потенциально возможных вспенивателей.

Таблица 3.1 – Известные виды вспенивателей/добавок их температура разложения и стоимость

Класс вспенивателей	Вспениватели	Температура разложения, °С	Стоимость за 1 кг, руб.
Углеродсодержащие соединения (неорганические)	NaHCO_3	50 – 200	45
	Na_2CO_3	1000	77
	K_2CO_3	1200	90
	CaCO_3	825	150

Продолжение таблицы 3.1

	MgCO_3	500	240
Углеродсодержащие соединения (органические)	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	90–130, >290	56
	Торф	150-540	60
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	200-400	15
Азот-выделяющие соединения	NaNO_3	380	270
	KNO_3	400-560	523
	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	500	145
	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{KCl}$	290, 800-900	140
	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	70	155
	$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	>200	80
Кислород-выделяющие соединения	MnO_2	530-585	453
	K_2MnO_4	190-500	1700
Перекисы	H_2O_2	150	170
	Na_2O_2	650	2000
Гидриды	MgH_2	280-287	1000
	TiH_2	300	700
	NaBH_4	500-505	4000
	NaOH	320	11
	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	580	90

Исходя из таблицы 3.1, можно сделать вывод, что наиболее подходящими вспенивателями и модифицирующими добавками по критериям температуры разложения и экономической доступности являются углеродсодержащие и азотвыделяющие соединения. Однако применение неорганических углеродсодержащих соединений, в частности NaHCO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , нецелесообразно, так как, несмотря на их доступность, они имеют либо слишком низкую температуру разложения, либо, наоборот – слишком высокую. Кислородсодержащие соединения, гидриды и перекисы также исключены ввиду их высокой стоимости. В таблице 3.2 приведены реакции термического разложения ряда веществ — потенциальных вспенивателей с указанием выделяемого объёма газовой выделения.

Таблица 3.2 – Потенциальные вспениватели, реакции их разложения и количество выделяющегося газа

№	Вспениватели	Реакция разложения	Количество выделяющегося газа с 100 г вещества, л
1	CaCO ₃	$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ $\text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{CO}_2$ $\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 = \text{CaSiO}_3 + \text{CO}_2$	22,4
2	MgCO ₃	$\text{MgCO}_3 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}_2$ $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{MgCO}_3 \rightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{CO}_2$	26,70
3	Ca(OH) ₂	$\text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$	30,27
4	Ca(NO ₃) ₂	$\text{Ca(NO}_3)_2 \rightarrow \text{Ca(NO}_2)_2 + \text{O}_2$ $\text{Ca(NO}_2)_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{NO}_2 + \text{NO}$	13,65/33,94
5	NaNO ₃	$2\text{NaNO}_3 \rightarrow 2\text{NaNO}_2 + \text{O}_2$ $4\text{NaNO}_2 = 2\text{Na}_2\text{O} + 2\text{N}_2 + 3\text{O}_2$	13,2/32,94
6	KNO ₃	$2\text{KNO}_3 \rightarrow 2\text{KNO}_2 + \text{O}_2$ $4\text{KNO}_2 \rightarrow 2\text{K}_2\text{O} + 2\text{N}_2 + 3\text{O}_2$	11,09/27,70
7	MnO ₂	$4\text{MnO}_2 \rightarrow 2\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$	6,4
8	C ₃ H ₈ O ₃	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_4\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 \rightarrow 3\text{CO} + 4\text{H}_2$ $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{CO} + 2\text{H}_2 + \text{C}$	140
9	NH ₄ H ₂ PO ₄ +NH ₄ NO ₃ +KCl	$2\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 \rightarrow \text{P}_2\text{O}_5 + 2\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 0,5\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	48,7/98
10	K ₂ MnO ₄	$5\text{KMnO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{K}_3\text{MnO}_4 + 3\text{MnO}_2 + \text{O}_2$ $3\text{K}_2\text{MnO}_4 \rightarrow 2\text{K}_3\text{MnO}_4 + \text{MnO}_2 + 2\text{O}_2$	13,5
11	(NH ₂) ₂ CO	$3\text{CO(NH}_2)_2 \rightarrow (\text{HOCN})_3 + 3\text{NH}_3$	37,3

На основании вышеприведённых критериев № 1–4 из всего перечня веществ, представленного в таблице 3.2, для дальнейших исследований отобраны следующие вспениватели: нитроаммофоска, кальциевая селитра, мел, а также добавка глицерина и жидкого стекла.

3.3 Подбор экспериментальных составов

Для качественного и количественного анализа влияния порообразующих и связывающих компонентов на процесс вспенивания разработаны составы вспененных носителей при различных соотношениях. Все образцы подвергались вспениванию при температуре 450–700 °С с выдержкой в печи до 30 минут (постепенно время выдержки снижали), а также в соответствии с выбранным температурно-временным режимом (рисунок 3.6).

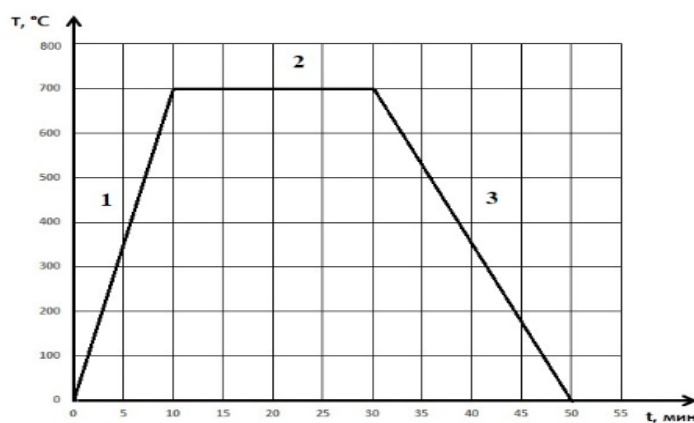


Рисунок 3.6 – Температурно-временной режим синтеза сорбентов-носителей: 1) нагрев; 2) вспенивание; 3) охлаждение – фиксация

По окончании обжига согласно выбранным режимам синтеза носителей (рисунок 3.6) осуществляли визуальный контроль, определяли кажущуюся плотность и прочность на истирание и по совокупности наблюдаемых результатов делали вывод о применимости исследуемого вспенивателя или добавки.

3.3.1 Выбор вспенивателя и соотношение компонентов

Первоначальный выбор карбамида в качестве вспенивателя обусловлен литературными данными, свидетельствующими о его эффективности при получении пористых материалов на основе алюмоборосиликатных стёкол [141]. Однако применимость данного вспенивателя для фосфатных стёкол ранее изучена не была. В ходе эксперимента в состав шихты было введено 30% карбамида с последующей термообработкой по режиму, представленному на рисунке 3.6. Решение о внесении столь большого количества карбамида принято для компенсации сравнительно низкого газовыделения в ходе термической деструкции мочевины. Внесение меньших количеств данного вспенивателя было бы нецелесообразно. Состав с добавлением карбамида представлен в таблице 3.3, полученные образцы на рисунке 3.7.

Таблица 3.3 – Шихтовый состав с добавлением карбамида

	Содержание компонентов, масс.%								
№	1	2	3	4	5	6	7	8	9
СФУ	60,0								
CH ₄ N ₂ O	30,1	30,2	30,3	30,4	30,5	30,6	30,7	30,8	30,9
Вода	9,9	9,8	9,7	9,6	9,5	9,4	9,3	9,2	9,1



Рисунок 3.7 – Полученные образцы с добавлением карбамида

Результаты вспенивания составов на основе мочевины, таблица 3.3, оказались неудовлетворительными. Полученные образцы визуально напоминали цементный камень с минимальной пористостью, и лишь единичные образцы содержали незначительное количество макропор (рисунок 3.7).

Благодаря наблюдаемым химическим свойствам, в качестве вспенивателя в системах с фосфатным стеклом может быть выбрана кальциевая селитра, её термодеструкция сопровождается заметным газовыделением (таблица 3.2), а температура разложения находится в пределах термического интервала размягчения стекольной матрицы. Выбранная концентрация кальциевой селитры в количестве 30% обоснована тем, что более низкие концентрации 10–20% не в состоянии обеспечить достаточный объём газообразования для вспенивания. В то же время более высокие концентрации от 40% и выше могут привести к избыточному газообразованию и впоследствии к заметному снижению механической прочности. Кроме того, продукты разложения селитры – оксиды кальция и азота, должны быть строго дозированы, так как избыток СаО может нарушить баланс компонентов стекла, провоцируя кристаллизацию, а излишки азотных соединений ухудшить однородность материала. Состав с добавлением кальциевой селитры представлен в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Шихтовый состав с добавлением кальциевой селитры

	Содержание компонентов, масс. %								
№	1	2	3	4	5	6	7	8	9
СФУ	60,0								
Ca (NO₃)₂	30,1	30,2	30,3	30,4	30,5	30,6	30,7	30,8	30,9
Вода	9,9	9,8	9,7	9,6	9,5	9,4	9,3	9,2	9,1

Результаты вспенивания составов на основе кальциевой селитры, таблица 3.4., оказались также неудовлетворительными. Полученные образцы визуально напоминали цементный камень с минимальной пористостью, единичные образцы содержали незначительное количество макропор (рисунок 3.8).



Рисунок 3.8 – Полученные образцы с добавлением кальциевой селитры

Условия вспенивания и их результат, представленный для составов с добавлением кальциевой селитры и карбамида дополнительно отражён в сводной таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Условия вспенивания карбамида, кальциевой селитры и их результат

Режим вспенивания	Карбамид – 30%	Кальциевая селитра – 30%
450 °С, 25/30 минут	 № 1–9	 № 1–9
500 °С, 25/30 минут		 № 1–9
550 °С, 25/30 минут		 № 1–9
600 °С, 25/30 минут		 № 1–9
650 °С, 25 минут	 № 1–6  № 7–9	 № 1–5  № 6–9
650 °С, 30 минут		 № 1–9
700 °С, 25 минут	 № 1–6  № 7–9	 № 1–5  № 6–9
700 °С, 30 минут		 № 1–9
Обозначения	 - цементный камень изменение цвета;  - цементный камень изменение цвета;  - крупные поры	

Согласно таблице 3.5, можно сделать вывод, что в обоих случаях образцы получились неудовлетворительными. Термическая обработка при температурах от 450 до 600 °С с выдержкой в печи 25–30 минут не привела к образованию пористых образцов, при этом их механическая прочность оказалась избыточно высокой. Формирование пористой структуры наблюдалось лишь при увеличении температуры и сокращении времени выдержки в печи. Как в опытах с карбамидом, так и с кальциевой селитрой, для получения пористых образцов вспенивание проводили в течение 20 минут в интервале температур от 650 до 700 °С. Образование пор происходило преимущественно при повышенном содержании порообразователя. Увеличение пористости сопровождалось снижением прочностных характеристик, что наиболее выражено наблюдалось для составов на основе кальциевой селитры, так как практически все образцы разрушались при незначительном механическом воздействии.

Таким образом, можно сделать вывод, что хотя карбамид и кальциевая селитра эффективны как вспениватели для силикатных стёкол, для вспенивания фосфатных стёкол они не столь эффективны, так как не обеспечивают формирование развитой пористой структуры, и их применение нецелесообразно при разработке фосфатных носителей.

В ходе исследования были основания предположить, что мел хорошо себя проявит в качестве вспенивателя фосфатных стёкол, так как известно, что окись кальция стабилизирует структуру и повышает прочность [17]. Тем не менее температура разложения мела лежит вне

температурного диапазона вспенивания. При добавлении в шихту 30% мела полученные образцы крошились и разрушались, в связи с чем дальнейших исследований не проводилось. Вероятно, мел в качестве вспенивателя совместим с более тугоплавкими стеклами, такой результат также логичен ввиду температурной несовместимости.

В ходе проведения экспериментов с мелом было принято решение разработать экспериментальный состав комплексной порообразующей смеси, в которой основным вспенивателем является нитроаммофоска, её доля составляет 40%, а мел, вводимый в количестве менее 10 %, выступает в роли модифицирующей добавки. Выбор состава с высоким содержанием НАФ основан на том, что при температуре выше 300 °С нитроаммофоска имеет высокую скорость разложения и эта температура заведомо ниже, чем рекомендуемый диапазон вспенивания. Поэтому с учётом расхода вспенивателя на газовыделение при температурах ниже термического интервала размягчения стекольной матрицы, необходимо вносить большие количества НАФ. Снижение доли мела до 10%, обусловлено тем, что в предыдущем эксперименте при добавлении 30% был получен недостаточно прочный материал. Состав шихты для комплексной порообразующей смеси представлен в таблице 3.6, условия вспенивания и их результат в таблице 3.7, примеры полученных образцов на рисунке 3.9.

Таблица 3.6 – Шихтовый состав с добавлением НАФ и мела

	Содержание компонентов, масс.%								
№	1	2	3	4	5	6	7	8	9
СФУ	50,0								
НАФ	40,1	40,2	40,3	40,4	40,5	40,6	40,7	40,8	40,9
CaCO₃	9,9	9,8	9,7	9,6	9,5	9,4	9,3	9,2	9,1
Вода	8,0								

Таблица 3.7 – Условия вспенивания и их результат при добавлении НАФ и мела

Режим вспенивания	НАФ – 40%, мел – 2%
450 °С, 25/20 минут	 № 1–9
500 °С, 25/20 минут	 № 1–9
500 °С, 25/20 минут	 № 1–9
450 °С, 25/20 минут	 № 1–9
450 °С, 25/20 минут	 № 1–9
500 °С, 25/20 минут	 № 1–9

Продолжение таблицы 3.7

500 °С, 25/20 минут	 № 1–9
550 °С, 25/20 минут	 № 1–9
550 °С, 25/20 минут	 № 1–9
600 °С, 25/20 минут	 № 1–9
650 °С, 25/20 минут	 № 1–9
650 °С, 20 минут	 № 1–9
700 °С, 25 минут	 № 1–9
700 °С, 20 минут	 № 1–9
Обозначения	 – множественные поры, изменение цвета;  – множественные поры, изменение цвета;  – множественные поры, изменение цвета

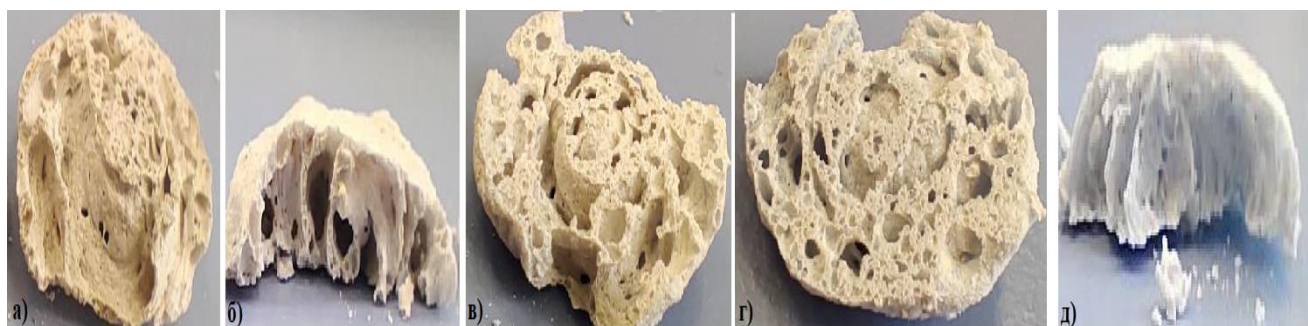


Рисунок 3.9 – Полученные образцы с добавлением мела и нитроаммофоски

Результаты вспенивания составов, содержащих мел и нитроаммофоску, свидетельствуют о формировании пористой структуры практически во всех исследованных режимах вспенивания, таблица 3.7. При этом можно заметить, что увеличение температуры вспенивания и сокращение времени выдержки приводили к осыпанию (появление крошки) образцов рисунок (3.9, д). Данное наблюдение позволяет предположить, что оптимальный температурный режим вспенивания

находится в области 500, 550, 600 °С, при котором механическое разрушение материала или образование явной крошки еще не наблюдается.

Исходя из эксперимента, можно сделать вывод о том, что введение нитроаммофоски эффективно влияет на полученные носители и способствует формированию пористой структуры благодаря высокому газовыделению и условной температурной совместимости. Многокомпонентный состав НАФ обеспечивает многостадийное разложение в широком температурном диапазоне, в котором аммонийная форма выделяет NH_3 и H_2O при низких температурах, предварительно стабилизируя структуру, а нитратная форма генерирует O_2 и NO_x при 200–400 °С, усиливая вспенивание, продукты разложения P_2O_5 и K_2O интегрируются в стекломассу.

В случае с фосфатным стеклом можно сделать вывод, что при введении в состав 40 масс.% нитроаммофоски и снижении времени выдержки формируется пористая структура, однако требуется уточнение и доработка состава с целью упрочнения материалов, что отражено в разделе 3.4.

3.4 Составы с добавлением комплексной порообразующей смеси

Для оптимизации свойств носителей, описанных ранее в разделе 3.3.1, и повышения недостаточной механической прочности материала в состав шихты были дополнительно введены связующие компоненты: глицерин и жидкое стекло. Добавление нитроаммофоски и мела позволяло получить материалы, обладающие пористой структурой, однако полученные материалы имели при этом низкую прочность на истирание. В связи с этим было принято решение заменить мел на глицерин и добавить жидкое стекло для упрочнения гранул. Глицерин является как дополнительным вспенивателем, так и связующим агентом. Жидкое стекло было введено с целью регулирования газовыделения и потери массы у нитроаммофоски.

Для уточнения условий и режимов вспенивания был проведён термический анализ нитроаммофоски (рисунок 3.10). В соответствии с результатами ТГА 68% массы нитроаммофоска теряет при 250 °С и еще 8% разлагается при 460 °С, однако этого количества достаточно для получения пористой структуры.

С целью обоснования выбора нитроаммофоски (ТУ 2186-031-00206486-2013) в качестве вспенивателя на основании стехиометрических уравнений был проведен теоретический расчет газовыделения для состава НАФ 16:16:16. Согласно расчету, теоретическое газовыделение из 100 г составило 38 л при н. у. или 55% от исходной массы. В то же время, данные ТГА показали потерю массы брутто 76%, что, вероятно, обусловлено наличием не указанных в составе НАФ добавок.

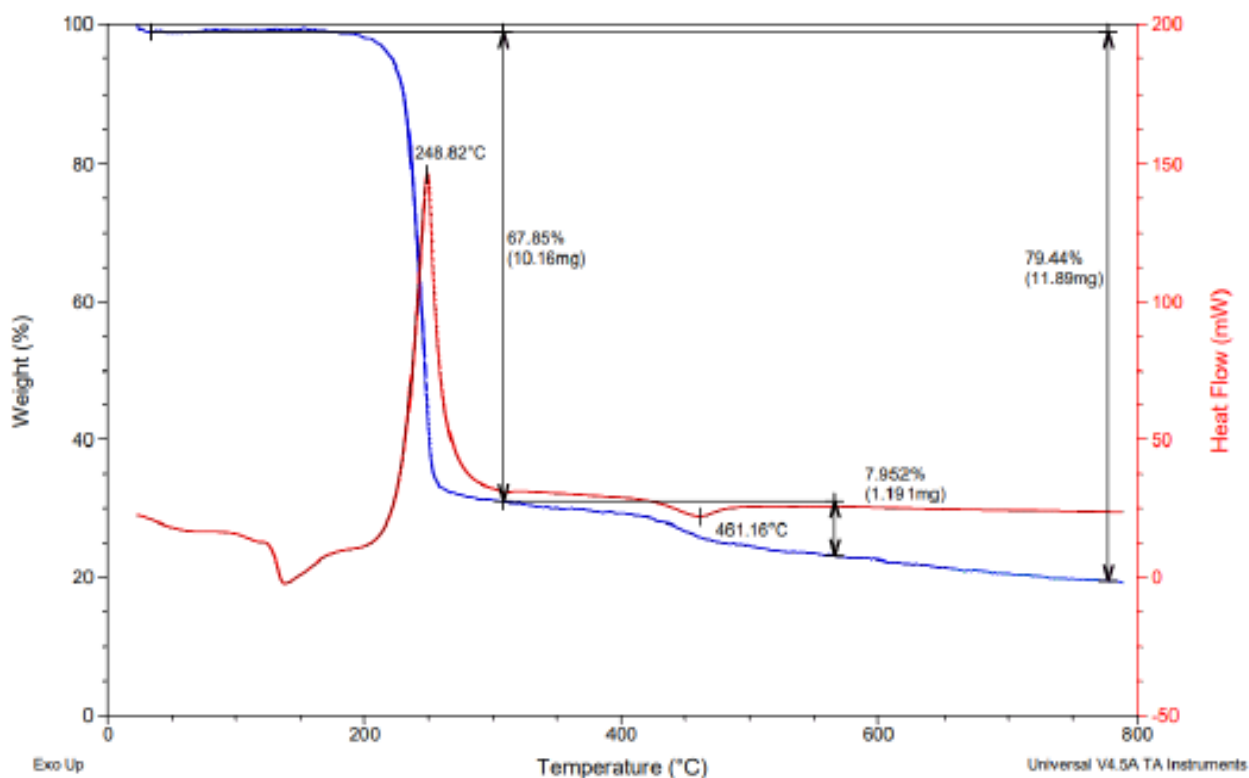


Рисунок 3.10 – ДТА и ТГА нитроаммофоски

Несмотря на то, что начало газовыделения подобранного вспенивателя происходит при $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, а температура размягчения стекломассы составляет $460\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$, на практике наблюдается удовлетворительный результат. Это объясняется рядом обстоятельств. Во-первых, подвод тепла в муфельной печи к вспениваемым образцам — нестационарный процесс, протекающий во времени. Во-вторых, тепловой поток распространяется в толщу образца с конечной скоростью, и в грануле возникает градиент температуры, вследствие чего в различных зонах температурного поля одновременно протекают обе рассматриваемые термические реакции. Газовыделение из центральной части гранулы начинается позже размягчения её поверхностного слоя, что способствует образованию пор. Следует учесть, что газовыделение, происходящее до момента размягчения стекломассы, также вносит свой вклад в формирование структуры вспененного образца, ограничивая степень прилегания частиц в момент, предшествующий размягчению, а также снижая скорость подвода тепла в центр образца, в том числе вследствие эндотермичности процесса разложения вспенивателя.

На основании данных термического анализа были подобраны экспериментальные составы для рецептурного решения № 1. Для того чтобы оценить влияние того или иного компонента на свойства получаемого материала, были исследованы несколько серий с содержанием НАФ от 10 до 30% и варьируемым количеством связующих агентов глицерина и жидкого стекла. Подобранные составы компонентов шихты представлены в таблице 3.8. Выбор температурного интервала вспенивания $450\text{--}700\text{ }^{\circ}\text{C}$ обоснован ранее (рисунок 3.2). Время выдержки постепенно

снижали до 15 минут с учётом того, что связующие агенты (жидкое стекло и глицерин) меняют физико-механические свойства и термическое поведение шихты, и крошения материала удаётся избежать. Условия и результат вспенивания представлены в таблице 3.9. Полученные образцы носителей представлены на рисунке 3.11.

Таблица 3.8 – Шихтовые составы с добавлением НАФ, глицерина и жидкого стекла

Параметр	Содержание компонентов, масс.%								
	Серия 1 – 10								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
СФУ	60								
НАФ	10,1	10,2	10,3	10,4	10,5	10,6	10,7	10,8	10,9
C ₃ H ₈ O ₃	9,9	9,8	9,7	9,6	9,5	9,4	9,3	9,2	9,1
ЖС	10								
Вода	10								
Серия 2 – 20									
СФУ	50								
НАФ	20,1	20,2	20,3	20,4	20,5	20,6	20,7	20,8	20,9
C ₃ H ₈ O ₃	9,9	9,8	9,7	9,6	9,5	9,4	3	9,2	9,2
ЖС	7								
Вода	13								
Серия 3 – 30									
СФУ	40								
НАФ	30,1	30,2	30,3	30,4	30,5	0,6	0,7	30,8	0,9
C ₃ H ₈ O ₃	9,9	9,8	9,7	9,6	9,5	9,4	9,3	9,2	9,1
ЖС	3								
Вода	17								

Таблица 3.9 – Условия вспенивания и их результаты с добавлением НАФ, глицерина и жидкого стекла

Режим вспенивания	НАФ – 10%	НАФ – 20%	НАФ – 30%
450 °С, 15/20 минут		 № 1–9	
500 °С, 15/20 минут		 № 1–9	
550 °С, 15/20 минут		 № 1–9	
600 °С, 15 минут	 № 1–9		 № 1–9
600 °С, 20 минут	 № 1–9		 № 1–9
650 °С, 15 минут	 № 1–9		 № 1–9
650 °С, 20 минут	 № 1–9		
700 °С, 15 минут			
700 °С, 20 минут			

Продолжение таблицы 3.9

Обозначение		– спек, крошка;		– спек, изменение цвета;
		– спек, изменение цвета		



Рисунок 3.11 – Образцы с добавлением 30% НАФ, глицерина и жидкого стекла

Результаты вспенивания составов, содержащих нитроаммофоску, глицерин и жидкое стекло, также оказались неудовлетворительными: практически во всех сериях экспериментов получались спечённые образцы, таблица 3.8, рисунок 3.11. Малые, не столь заметные единичные поры наблюдались лишь при добавлении 30% масс. НАФ при 600, 650 °С и малой степени выдержки в печи 15 минут. Данное наблюдение говорит о том, что добавление жидкого стекла придаёт прочность материалу, однако не приводит к образованию пористой структуры. К тому же полученные образцы не отвечали требованиям по кажущейся плотности. Среднее значение кажущейся плотности образцов составило более $\approx 1,5 \text{ г/см}^3$ (рисунок 3.12), а прочности на истирание $\approx 80\%$ (рисунок 3.13). Для необходимых нам носителей требовались меньшие значения.

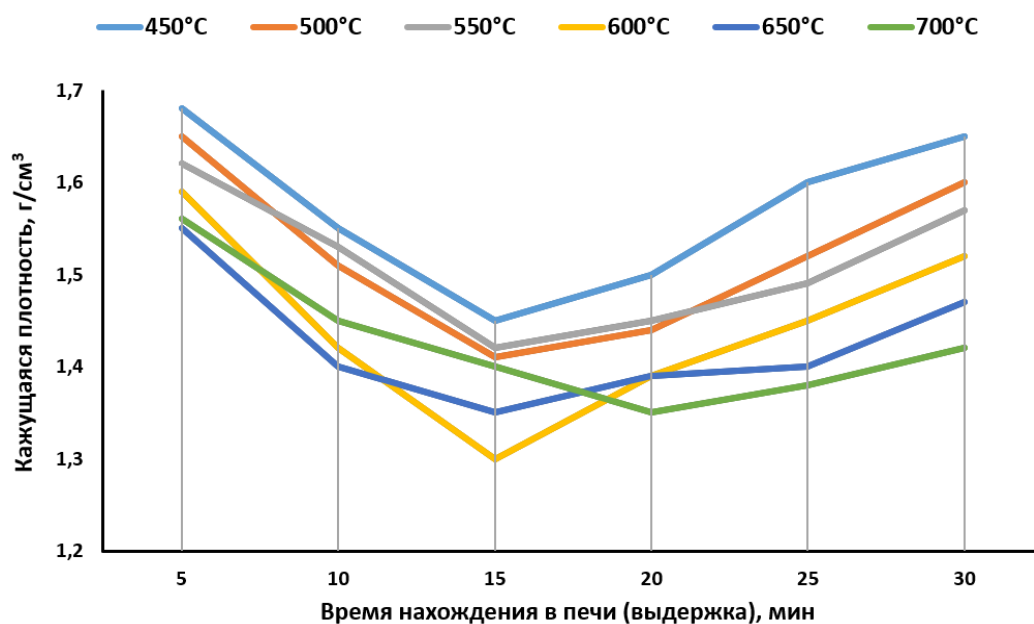


Рисунок 3.12 – Зависимость кажущейся плотности от выдержки в печи при различных температурах (рецептурное решение № 1, серия № 3)

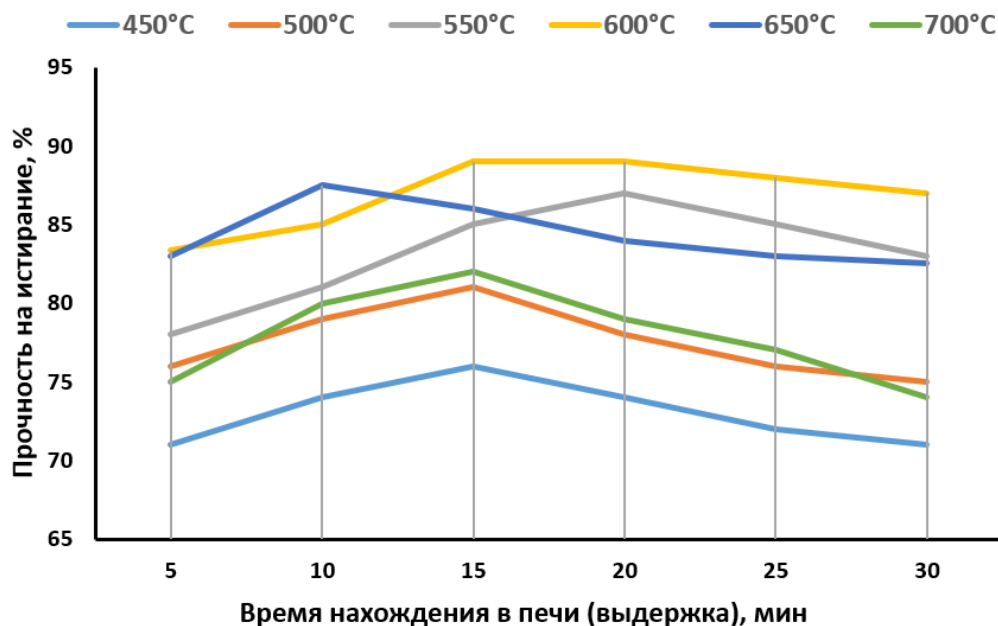


Рисунок 3.13 – Зависимость прочности на истирание от выдержки в печи при различных температурах (рецептурное решение № 1, серия № 3)

Таким образом, установлено, что введение жидкого стекла в состав шихты с НАФ и глицерином не обеспечивает формирование пористой структуры. Экспериментально подтверждено, что даже при малом содержании жидкого стекла происходит ухудшение структуры и свойств носителей, так как формирование пористости не наблюдается, материал характеризуется низкими эксплуатационными характеристиками. В связи с этим составы, содержащие жидкое стекло, были исключены из дальнейших исследований.

Поскольку добавление глицерина, напротив, может способствовать связыванию компонентов и порообразованию, было принято решение продолжить эксперименты с использованием НАФ и глицерина без добавления жидкого стекла (рецептурное решение № 2). Составы для последующего изучения представлены в таблице 3.10. Условия, режим и результаты вспенивания приведены в таблице 3.11. Примеры полученных образцов для серии № 3 показаны на рисунке 3.14.

Таблица 3.10 – Шихтовые составы с добавлением масс.% 10–30 НАФ и глицерина

Параметр	Содержание компонентов, масс.%								
	Серия 1 – 10								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
СФУ	60								
НАФ	10,1	10,2	10,3	10,4	10,5	10,6	10,7	10,8	10,9
$C_3H_8O_3$	20,9	20,8	20,7	20,6	20,5	20,4	20,3	20,2	20,1
Вода	9								
Параметр	Серия 2 – 20								
	50								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
НАФ	20,1	20,2	20,3	20,4	20,5	20,6	20,7	20,8	20,9

Продолжение таблицы 3.10

C ₃ H ₈ O ₃	17,9	17,8	17,7	17,6	17,5	17,4	17,3	17,2	17,1
Вода	12								
Серия 3 – 30									
СФУ	40								
НАФ	30,1	30,2	30,3	30,4	30,5	30,6	30,7	30,8	30,9
C ₃ H ₈ O ₃	14,9	14,8	14,7	14,6	14,5	14,4	14,3	14,2	14,1
Вода	15								

Таблица 3.11 – Режим, условия вспенивания и их результаты при добавлении НАФ 10–30%

Режим вспенивания	НАФ – 10%	НАФ – 20%	НАФ – 30%
450 °С, 15/20 минут	 № 1–9		
500 °С, 15/20 минут	 № 1–9		 № 1–9
550 °С, 15/20 минут	 № 1–9		
600 °С, 15/20 минут	 № 1–9		
600 °С, 15 минут	 № 1–9		
600 °С, 20 минут	 № 1–9		
650 °С, 15 минут	 № 1–9		
650 °С, 20 минут	 № 1–9		 № 1–9
700 °С, 15 минут	 № 1–9		
700 °С, 20 минут	 № 1–9		
Обозначения	 – множественные поры (мезопоры);  – спёк с изменением цвета;  – спёк с изменением цвета;  – множественные поры (микропоры);  – единичные поры, полуспёк с изменением цвета		

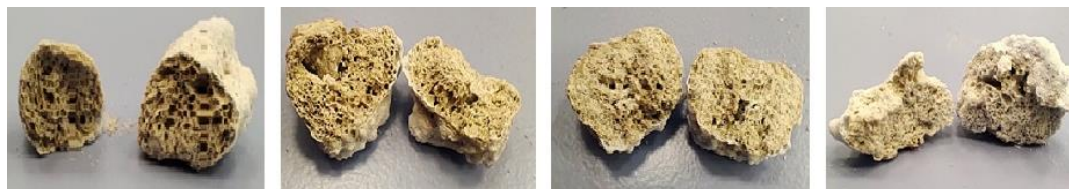


Рисунок 3.14 – Образцы с добавлением 30% НАФ и глицерина

Анализ данных, представленных в таблице 3.10 и на рисунке 3.14, показывает, что введение 10–20% НАФ в сериях № 1, 2, в большинстве случаев приводило к спеканию образцов. В данных сериях крайне редко происходило формирование пор. И напротив, при увеличении

концентрации НАФ до 30% в серии № 3 практически для всех режимов вспенивания наблюдалось формирование пористой структуры. Полученные образцы данной серии удовлетворяют критериям отбора, предъявляемым к материалам для дальнейших исследований по иммобилизации, которые изложены в разделе 1.4.2.

Для количественной и качественной оценки применимости полученных материалов данных составов серии №3 были дополнительно определены значения кажущейся плотности и прочности на истирание. Результаты представлены в графическом виде на рисунках 3.15 и 3.16.

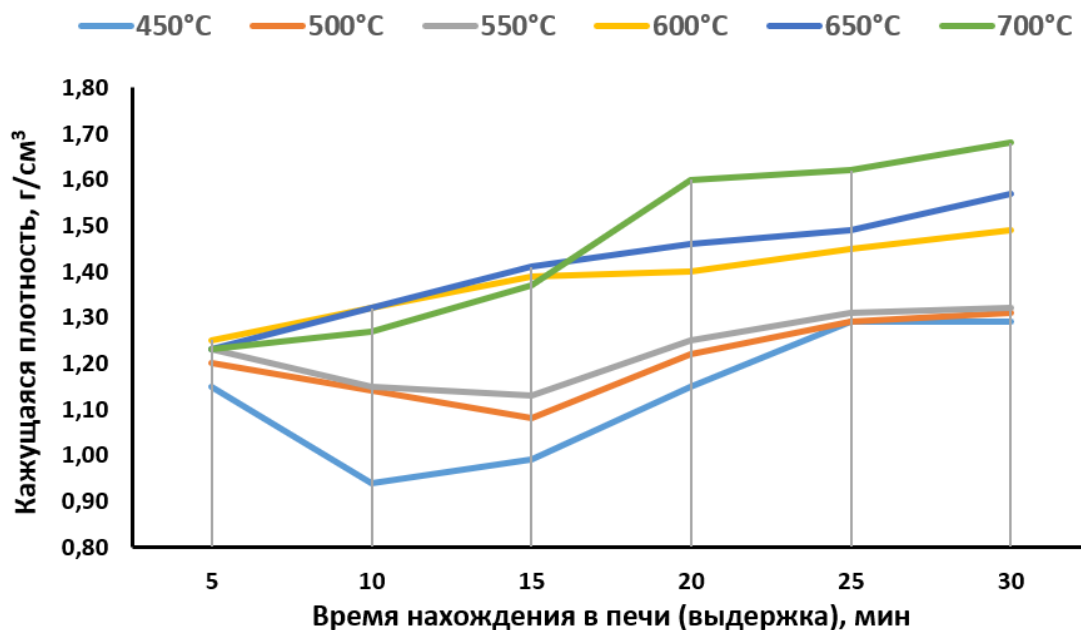


Рисунок 3.15 – Зависимость кажущейся плотности от выдержки в печи при различных температурах (рецептурное решение №2, серия № 3)

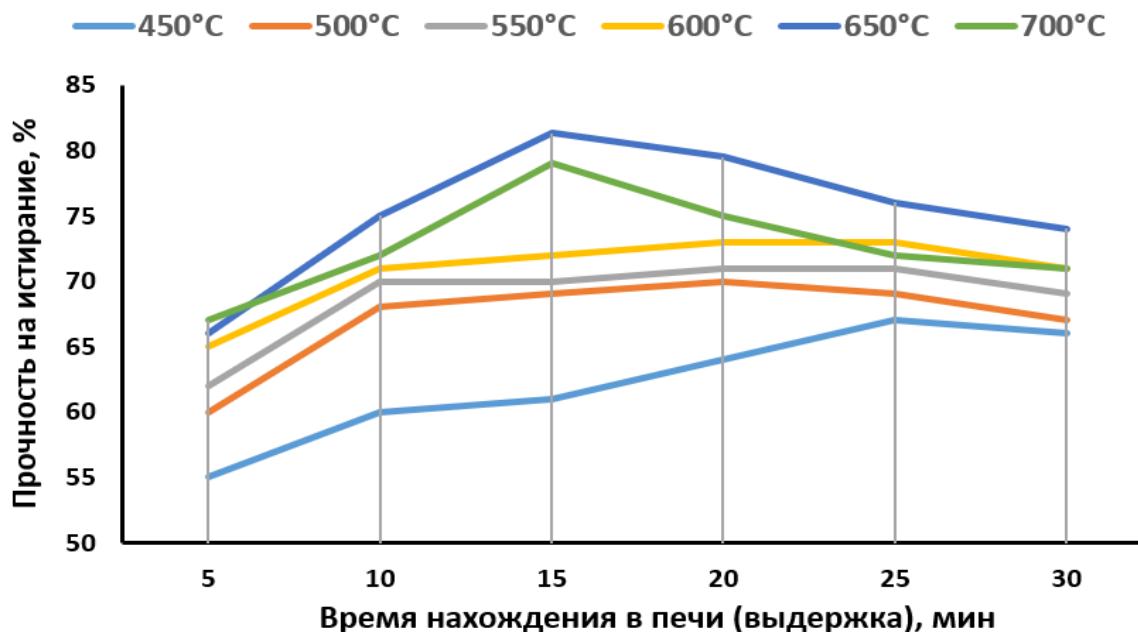


Рисунок 3.16 – Зависимость прочности на истирание от выдержки в печи при различных температурах (рецептурное решение № 2, серия № 3)

Согласно графику, представленному на рисунке 3.15, можно сделать вывод, что при добавлении НАФ, увеличении температуры вспенивания и снижении времени выдержки кажущаяся плотность снижается, особенно это заметно в составах с добавлением 30%. Также по графику зависимости (рисунок 3.16) можно сделать вывод, что добавление НАФ во всех сериях позволяет получить прочные материалы без перехода в спёк.

На основе анализа экспериментальных данных установлено влияние содержания нитроаммофоски НАФ в составе порообразующей смеси на свойства получаемых материалов. Наилучшие результаты по формированию пористой структуры достигнуты для составов с концентрацией НАФ 30% в серии № 3. Детальная оптимизация составов и технологических параметров для данной серии представлена в главе 4.

В ходе исследования выявлено, что вариация составов с малым шагом в пределах одной серии, например в серии № 1 с 10% НАФ не оказывает столь значимого влияния на свойства образцов. Аналогичная зависимость наблюдается для серий с содержанием НАФ 20% и 30%. Это свидетельствует о том, что определяющим фактором, влияющим на структурообразование, является изменение концентрации порообразователя между сериями, а не незначительные колебания рецептуры внутри них.

Существенные изменения свойств, выражающиеся в формировании развитой пористой структуры, зафиксированы только для серии 3–30% НАФ. В данном случае определяющую роль сыграли как высокое содержание порообразователя, так и варьирование режимов вспенивания, что и обусловило наблюдаемые отличия образцов данной серии от остальных.

3.5 Влияние глицерина, жидкого стекла и воды в рецептуре

На подготовительном этапе глицерин улучшает пластические свойства шихты и облегчает формирование гранул. В дальнейшем, в ходе нагрева, глицерин разлагается в интервале температур 200–450 °С, образуя при этом дополнительное количество газа, необходимое для формирования пористой структуры.

Жидкое стекло, полимеризуясь при 100–300 °С, формирует прочный каркас, повышающий прочность. Однако при введении жидкого стекла от 7 до 10% отрицательно влияет на материал, так как вызывает уплотнение без образования пор. Единичные поры наблюдаются лишь при добавлении до 3% жидкого стекла.

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

Вода играет важную роль в приготовлении шихты, формировании гранул, а также в процессе термообработки и образовании пористой структуры. Вода является пластификатором,

обеспечивая однородное распределение компонентов шихты, необходимое для гранулирования. При содержании воды менее 5% смесь остается неувлажнённой, что исключает возможность формирования гранул, а при превышении 15% наблюдается переувлажнение, приводящее к комкованию и нарушению однородности. В процессе термообработки вода постепенно испаряется в интервале 80–250 °С, создавая дополнительные микропоры и способствуя предварительному разрыхлению структуры до начала основного газовыделения вспенивателей. Избыток воды провоцирует быстрое испарение с образованием крупных дефектов и трещин, снижая прочность материала.

3.6 Влияние гранулометрического состава, температуры и выдержки

Для определения влияния степени измельчения компонентов шихты на плотность получаемых вспененных гранул были предварительно измельчены компоненты в конусной дробилке и стеклопорошок AVA, просеянные через сито 100 мкм, после чего был проведён помол смеси в шаровой мельнице с барабаном объёмом 5 литров. Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод, что для получения необходимой кажущейся плотности вспененных гранул необходим тонкий помол менее 100 мкм. Вспенивание смеси порошка AVA и вспенивателя минуя процесс помола не позволит получить однородный носитель, следовательно, для вспенивания важно использовать фракцию до 100 мкм.

Влияние температуры вспенивания и времени выдержки на свойства носителей проявляется через изменение пористости, прочности и термической стабильности структуры. При низкотемпературном вспенивании 450–550 °С формируется мелкопористая структура с высокой механической прочностью на истирание. Средняя температура вспенивания 550–650 °С обеспечивает оптимальный баланс, при котором формируется развитая пористая структура, а прочность на истирание варьируется в пределах 65–70%. Высокотемпературная обработка 650, 700 °С приводит в большинстве случаев к кристаллизации образцов, что также заметно по изменению цвета с относительно пористой структурой и сниженной прочностью на истирание. Для получения образцов с требуемыми физико-механическими свойствами в большинстве случаев предпочтительно выбирать среднюю температуру вспенивания. Отклонения от указанного температурного диапазона носят характер исключений и требуют изменения времени экспозиции гранул в печи.

Время выдержки усиливает эффекты влияния температуры вспенивания: малая выдержка 10–15 мин обеспечивает преимущественно открыто-закрытую пористую структуру и среднюю прочность на истирание, в то время как при увеличении времени 20–30 мин приводит к формированию, главным образом закрытых пор, росту усадки образцов и повышенной прочности на истирание.

Исходя из проведённых экспериментов, для составов в серии № 3 (таблица 3.10) при средней или высокотемпературной обработке оптимальное время вспенивания находится в пределах 10–15 минут. При низкотемпературной обработке требуется большее время выдержки, однако при этом большая часть образцов не соответствует требуемым критериям по пористости и кажущейся плотности.

3.6.1 Растворение вспененных образцов

Динамика растворения вспененных гранул оказывает прямое влияние на процесс их биоразложения, определяя доступность питательных элементов для микроорганизмов-деструкторов и формируя условия для их метаболической активности. Постепенное растворение фосфатной матрицы обеспечивает пролонгированное высвобождение макро- и микроэлементов Р, К, Са, Mg, которые стимулируют рост и активность углеводородокисляющих микроорганизмов. Скорость растворения важна, так как слишком быстрое растворение приводит к резкому повышению концентрации ионов, что может вызывать осмотический шок и подавление активности микроорганизмов, тогда как слишком медленное растворение может ограничить доступность питательных веществ, замедляя биодеструкцию на 25–30%. Зависимость потери массы от времени при растворении вспененных материалов представлена на рисунке 3.17. Данные по кинетике растворения вспененных образцов представлены в таблице 3.12.

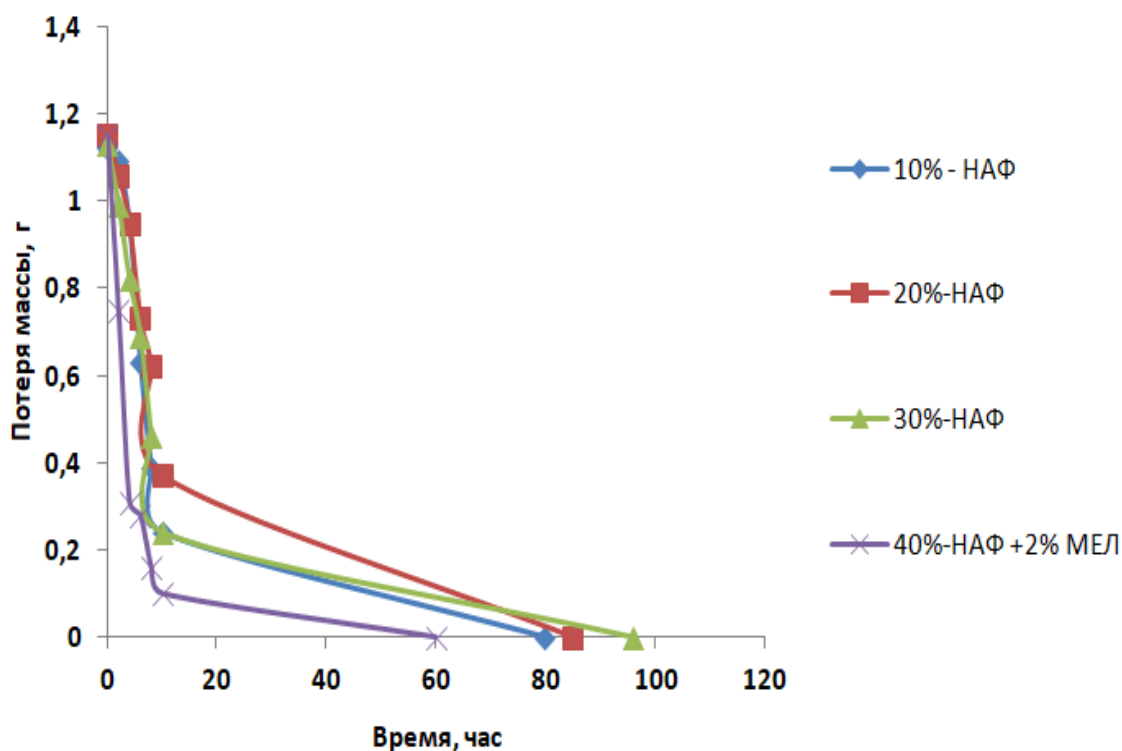


Рисунок 3.17 – Кинетика растворения вспененных гранул сферической формы в 2%-ном водном растворе лимонной кислоты

Таблица 3.12 – Кинетика растворения вспененных образцов на основе НАФ

Время, ч	m _{тек} , г	Время, ч	m _{тек} , г	Время, ч	m _{тек} , г	Время, ч	m _{тек} , г
10% - НАФ и глицерин		20% - НАФ и глицерин		30% - НАФ и глицерин		40% - НАФ и 2 % мела	
0	1,12	0	1,15	0	1,13	0	1,15
2	1,09	2	1,06	2	0,99	2	0,75
4	0,95	4	0,95	4	0,82	4	0,31
6	0,63	6	0,73	6	0,69	6	0,28
8	0,39	8	0,62	8	0,46	8	0,16
10	0,24	10	0,37	10	0,24	10	0,1
max 80	0	max 85	0	max 96	0	max 60	0

Как видно из таблицы 3.12, самую низкую растворимость имеет состав с добавлением 30% НАФ, что может быть связано с более плотной структурой, чем у других образцов. В то же время данный образец гидрофобный и практически непотопляем в течение 10 суток.

Исследуемые образцы имели одинаковую форму и идентичную начальную массу. Все представленные на рисунке 3.17 экспериментальные составы так или иначе растворимы в кислой среде и характеризуются наибольшей потерей массы в начальный период растворения. При этом наименьшей скоростью растворения характеризуются образцы с добавлением 30% НАФ. Исходя из кинетики растворения и химического состава шихты, при разработке носителей для иммобилизации микроорганизмами предпочтение было сделано в пользу рецептуры, содержащей 30% НАФ. Являясь одновременно питательным субстратом и сорбционным материалом, при растворении гранулы такого носителя будут высвобождать все необходимые микроэлементы для улучшения плодородия почвы. Необходимо отметить, что при первичном поглощении нефти скорость растворения, вероятно, снизится.

3.7 Выводы по 3 главе

1. Вспенивание представляет собой сложный физико-химический процесс, зависящий от взаимодействия компонентов шихты, температурно-временных режимов обработки и гранулометрических характеристик исходных компонентов.

2. Установлено, что температурно-временные параметры синтеза при вспенивании в интервале 450–700 °С и выдержке 10–30 минут должны быть строго синхронизированы с кинетикой разложения вспенивателей. Отклонение от оптимальных режимов приводит к существенному ухудшению характеристик конечного продукта: недостаточный прогрев обуславливает низкую пористость материала, перегрев вызывает коалесценцию пор и повышение хрупкости, а избыточная выдержка способствует уплотнению структуры.

3. Экспериментально доказана неэффективность карбамида и кальциевой селитры в качестве вспенивателей для фосфатных систем, что обусловлено температурной

несовместимостью их разложения с процессами структурообразования и негативным влиянием на формирующуюся пористую структуру.

4. Изучены составы на основе комплексной порообразующей смеси, представленные двумя рецептурными вариантами. Установлено, что рецептурное решение № 2 является наиболее предпочтительным для последующей оптимизации состава. Анализ растворимости материалов, в эксперименте с введением 30% НАФ, свидетельствует о пролонгированном характере растворения указанного состава. Данное свойство является необходимым для биосорбентов, поскольку обеспечивает возможность высвобождения питательных веществ после завершения процессов деструкции при низкой скорости растворения.

ГЛАВА 4 ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВОВ ФОСФАТНЫХ НОСИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСНОЙ ПОРООБРАЗУЮЩЕЙ СМЕСИ

4.1 Предпосылки разработки технических операций направленных на получение пористых носителей на основе фосфатных удобрений, нитроаммофоски и глицерина

Результаты исследований по подбору вспенивателей для приготовления шихты со стеклообразным фосфатным материалом (СФУ), описанные в третьей главе, показали, что наиболее подходящим порообразователем является нитроаммофоска. Целесообразно также дополнительное введение глицерина, который является связывающим агентом и вспенивателем одновременно, а также других добавок.

Известно, что нитроаммофоска при термическом разложении разлагается на нитратную форму и аммонийную форму. Основу нитратной формы составляет аммиачная селитра, именно она в данном случае является более сильным окислителем. Фосфатная форма и хлоридная выражены не столь ярко, так как являются менее активными и выделяют меньшее количество газа.

Для дополнительного подтверждения выбора нитроаммофоски как вспенивателя была рассчитана кажущаяся энергия активации. Согласно данным [19, 20], энергия активации чистого вспенивателя находится в диапазоне 120 кДж, наличие примесей хлоридов может снижать энергию активации. При этом применять термин «энергия активации» в случае с вспенивателями нецелесообразно, так как процессы, происходящие при газообразовании и последующем вспенивании материала, невозможно полностью контролировать ввиду постоянного изменения теплопроводности материала. Именно поэтому целесообразно применять термин «кажущаяся энергия активации», однако не для всех материалов, полученных вспениванием рассчитать эту энергию возможно. Например, в работе [97] применяется термин «кажущаяся энергия» и расчёт ведётся по уравнению Аррениуса, так как полимерные материалы были получены в квазистационарном режиме, при котором поддерживалась постоянная температура.

Упрощённым методом расчета выбран экспресс-метод — термоаналитический способ энергии активации термодеструкции для полимерных материалов [68]. Сущность данного способа заключается в нагревании нескольких образцов материала с различной скоростью. В ходе эксперимента регистрируют температурную зависимость потери массы и тепловой поток, обусловленный экзо- и эндотермическими эффектами термодеструкции. Вначале температуру начала деструкции определяют по данным ТГА и по полученным данным рассчитывают значение энергии активации E_1 . Затем температуру начала деструкции определяют по данным ДСК и определяют энергию активации E_2 . За энергию активации термодеструкции E принимают среднюю величину полученных энергий активации (4.1):

$$E = \frac{E_1 + E_2}{2} \quad (4.1)$$

Для определения термодеструкции нитроаммофоски аналогично ранее описанному способу [68] были зарегистрированы значения теплового потока для нитроаммофоски (таблица 4.1) в зависимости от различных скоростей нагрева, представленные на рисунке 4.1.

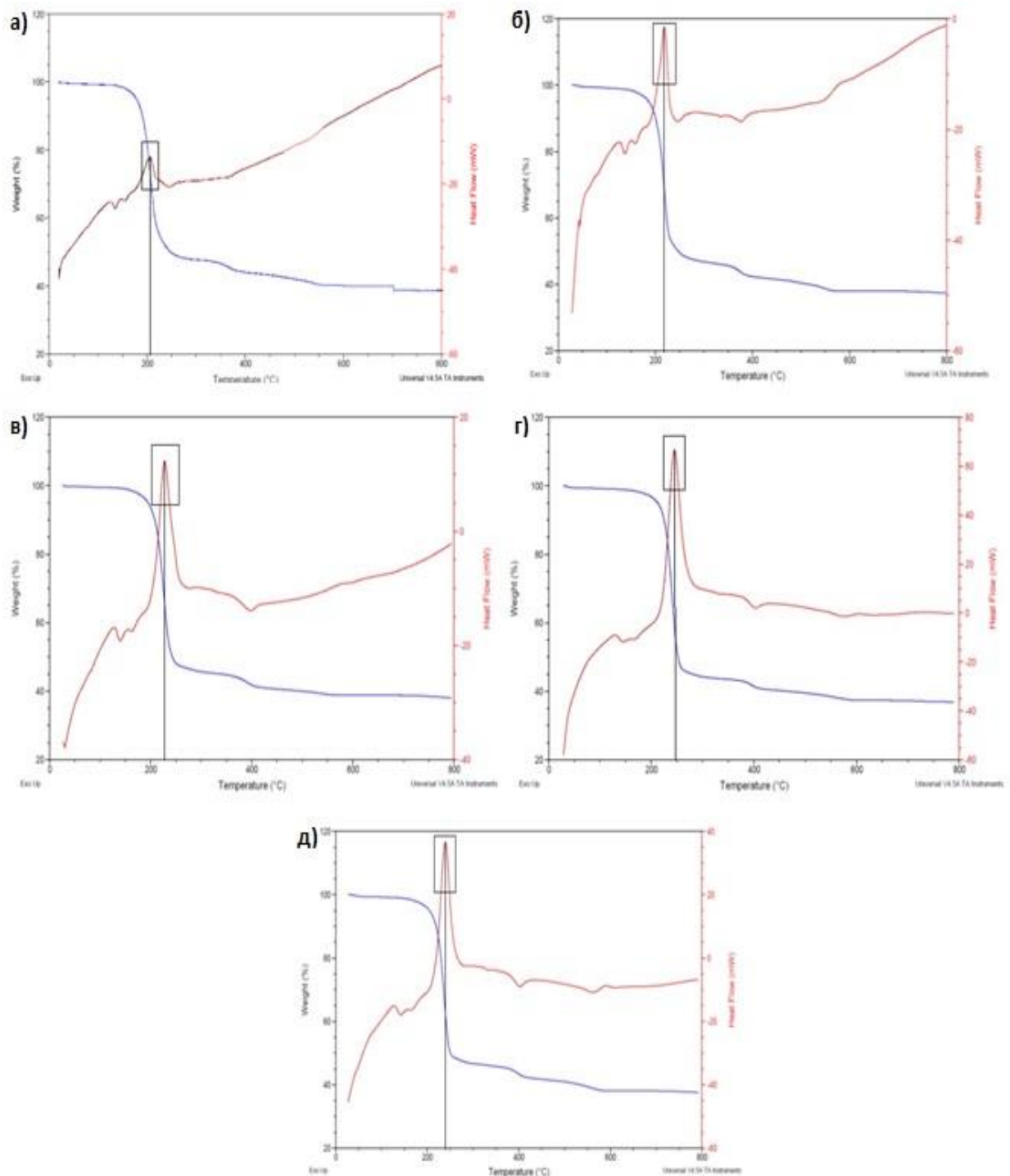


Рисунок 4.1 – Комплексная термограмма нитроаммофоски при различных скоростях нагрева: а) 3°C/мин – 210 °C; б) 5°C/мин – 220 °C; в) 10°C/мин – 225 °C; г) 15°C/мин – 240 °C; д) 20°C/мин – 250 °C

Таблица 4.1 – Значения для расчета термодеструкции материала

№ п/п	β	T_m °C	T_{mi}	$1/T_m (x)$	$\ln(\beta/T^2) (y)$
1	3	210	483	$2,07 \cdot 10^{-3}$	– 11,266
2	5	220	493	$2,03 \cdot 10^{-3}$	– 10,569
3	10	225	498	$2,03 \cdot 10^{-3}$	– 10,119
4	15	240	513	$1,94 \cdot 10^{-3}$	– 9,772
5	20	250	523	$1,91 \cdot 10^{-3}$	– 9,523

На основании данных, представленных в таблице 4.1, рассчитано значение кажущейся энергии активации, составившее ≈ 43 кДж/моль, что свидетельствует об умеренном энергетическом барьере процесса вспенивания. Данный факт подтверждает эффективность применения нитроаммофоски в качестве вспенивателя в сочетании с фосфатным стеклом. Средние значения энергии активации могут указывать на высокую технологическую гибкость системы, что позволит варьировать составы с добавлением нитроаммофоски в широких пределах без существенного изменения энергетических затрат на порообразование.

4.2 Выбор соотношения и компонентов комплексной порообразующей смеси

Выбор соотношения и компонентов вспенивающих добавок комплексной порообразующей смеси на основе стеклообразного фосфатного удобрения, нитроаммофоски и глицерина основан на обеспечении газовыделения в широком температурном диапазоне и формировании стабильной пористой структуры. При добавлении СФУ в количестве 50–60% формируется матрица, обогащённая макро- и микроэлементами. Введение 25–35% нитроаммофоски обеспечивает интенсивное многостадийное газовыделение NH_3 и O_2 . Глицерин является пластификатором и, разлагаясь при 200–450 °C с образованием CO и O_2 , играет роль второго дополнительного вспенивателя. Как было указано ранее, важно точное соблюдение рецептуры. Введение избыточного количества (более 35%) нитроаммофоски вызовет бурное газовыделение, сопровождающееся разрушением структуры носителя, а превышение доли глицерина свыше 10% ведёт к чрезмерной хрупкости. Для формования гранул шихты необходима добавка воды в количестве 8–12%. Испаряясь, вода также вносит свой вклад в процесс порообразования.

Для оптимизации соотношения компонентов были исследованы 22 разработанных состава, содержание СФУ, в которых варьировали в пределах 50–90%, НАФ–25–45%. Так как СФУ является основным компонентом, формирующим каркас матрицы носителя, уменьшение его содержания ниже 50% нецелесообразно, поскольку в этом случае матрица не образуется. При вспенивании НАФ теряет большую часть своей массы, поэтому в шихте, приготовленной для вспенивания, должно содержаться не менее 25 масс.%. Оптимизированные составы представлены в таблице 4.2. Результаты исследования легли в основу разработки патента «Фосфатный сорбент-носитель» [29].

Носители получали следующим образом. СФУ и НАФ предварительно измельчали на шаровой мельнице. Затем в сухом виде смешивали 40,6–59,6% СФУ; 25,4–44,4% НАФ. Далее в сухую смесь СФУ и НАФ добавляли дистиллированную воду и глицерин, после чего перемешивали до однородного состояния и формовали из шихты гранулы. Глицерин добавляли для облегчения формования гранул и улучшения стойкости смеси. Для удаления остаточной влаги гранулы на стальной подложке помещали в сушильный шкаф на 1 час. После этого подложку со сформованными и высушенными гранулами загружали в муфельную печь, предварительно нагретую до заданной температуры от 450 до 700 °С, где в течение 5–20 минут происходило вспенивание. Извлечённые из печи гранулы вместе с подложкой охлаждали на воздухе в течение 1 часа.

Содержание СФУ от 48,9 до 54,3 масс.% и НАФ от 30,7 до 36,1 масс.% позволяет получить развитую пористую структуру с достаточной сорбционной ёмкостью и прочностью. При увеличении доли СФУ свыше 54,9 масс.% и, соответственно, снижении количества НАФ менее 30,1 масс.%, прочность образцов возрастает, однако при этом поры не образуются, что ведёт к снижению его сорбционной ёмкости. Уменьшение содержания СФУ от 48,3 до 47,1 масс.% и некоторое увеличение доли НАФ от 36,7 до 37,9 масс.% также не приводит к существенному улучшению свойств материала. Дальнейшее снижение количества СФУ ниже 46,5 масс.% и увеличение доли НАФ от 38,5 до 44,4 масс.% приводит к ухудшению свойств материала.

Все образцы подвергались вспениванию в диапазоне температур 450–700 °С и выдержкой в печи 5–30 минут. По окончании обжига была проведена оценка их внешнего вида и замеры. В таблице 4.2 представлены варианты составов шихты для приготовления оптимизированных сорбентов-носителей, а также параметры полученных вспененных материалов, а именно их сорбционная ёмкость и прочность на истирание, а также результаты визуального контроля. На основании этих данных были выявлены наиболее перспективные составы. Исходя из приведённого, оптимальным соотношением компонентов шихты следующее является: количество 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 8,2 до 9,2 масс.% (составы № 4–13).

Таким образом, дополнительное введение в состав шихты нитроаммофоски, глицерина и дистиллированной воды в качестве вспенивающей и связующей добавки позволяет повысить прочность получаемых носителей в 1,4–1,8 раза, а сорбционную ёмкость в 1,2 раза.

Таблица 4.2 – Оптимизированные составы вспененных носителей

№	Содержание компонентов, масс. %				Сорбционная ёмкость, г/г	Прочность носителей на истирание, %	Контроль
	СФУ	НАФ	С ₃ H ₈ O ₃	Вода			
1	59,6	25,4	7,5	7,5	0,5	80	Образец сплюснут, плотный, поры отсутствуют

Продолжение таблицы 4.2

2	55,5	29,5	5,0	10,0	0,7	80	Образец спёкса, сплюснут, поры отсутствуют
3	54,9	30,1	5,2	9,8	0,7	78	Образец спёкса, форма неоднородная. Поры отсутствуют
4	54,3	30,7	5,4	9,6	0,7	75	Образец однородный, поверхность пористая, включая, крупные, средние и мелкие поры
5	53,7	31,3	5,6	9,4	0,7	75	
6	53,1	31,9	5,8	9,2	0,9	73	Образец неоднородный, поверхность пористая, включая, крупные, средние и мелкие поры
7	52,5	32,5	6,0	9,0	1,0	70	
8	51,9	33,1	6,2	8,8	0,9	65	
9	51,3	33,7	6,4	8,6	1,0	65	Образец неоднородный, поверхность пористая, включая, крупные, средние и мелкие поры. Многослойный, распределение свободное
10	50,7	34,3	6,6	8,4	0,9	60	Образец неоднородный, поверхность пористая, включая, крупные, средние и мелкие поры. Многослойный, распределение плотное
11	50,1	34,9	6,8	08,2	0,9	60	Образец неоднородный, поверхность пористая, включая, крупные, средние и мелкие поры. Многослойный, распределение свободное

Продолжение таблицы 4.2

12	49,5	35,5	7,0	8,0	0,8	50	Образец однородный, пористая, включая, крупные, средние и мелкие поры. Многослойный, распределение свободное
13	48,9	36,1	7,2	7,8	0,8	45	Образец однородный, поверхность высокопористая. Многослойный, распределение свободное
14	48,3	36,7	7,4	7,6	0,5	41	Образец неоднородный, плотный. Присутствуют единичные поры
15	47,7	37,3	7,6	7,4	0,5	40	
16	47,1	37,9	7,8	7,2	0,6	41	
17	46,5	38,5	8,0	7,0	0,5	40	Образец неоднородный, рыхлый, крошится. Поры отсутствуют
18	45,9	39,1	8,2	6,8	0,5	39	
19	45,3	39,7	8,4	6,6	0,6	39	
20	44,7	40,3	8,6	6,4	0,5	39	
21	44,1	40,9	8,8	6,2	0,5	38	
22	40,6	44,4	6,5	8,5	0,5	36	Образец неоднородный, рыхлый, крошится. Присутствуют единичные поры

4.3 Свойства разработанных сорбентов-носителей

Как было рассмотрено ранее в разделе 4.2, оптимальными свойствами обладают составы со следующим соотношением компонентов шихты: СФУ от 50,1 до 53,1 масс.%, НАФ от 31,9 до 34,9 масс.%, глицерина – от 5,8 до 6,8 масс.% и дистиллированной воды – от 8,2 до 9,2 масс.%. Данный состав шихты позволяет получить материал с развитой структурой, пористостью, повышенной прочностью и нефтепоглощением с целью последующей активации поверхности. Из 22 составов предъявленным требованиям по нефтепоглощению, прочности на истирание и морфологии отвечают только составы 6–11 таблица 4.2.

Все выбранные составы шихты № 6–11 обладают достаточной прочностью, соответственно, образцы могут выдерживать различного рода механические воздействия, в частности, в естественных условиях, например, при рыхлении носителей в почве. Прочность материалов находится в диапазоне 60–73%. Прочность носителей на истирание достаточно высокая, для сравнения образцов вне диапазонов также представлены составы № 1 и № 22 (рисунок 4.2).

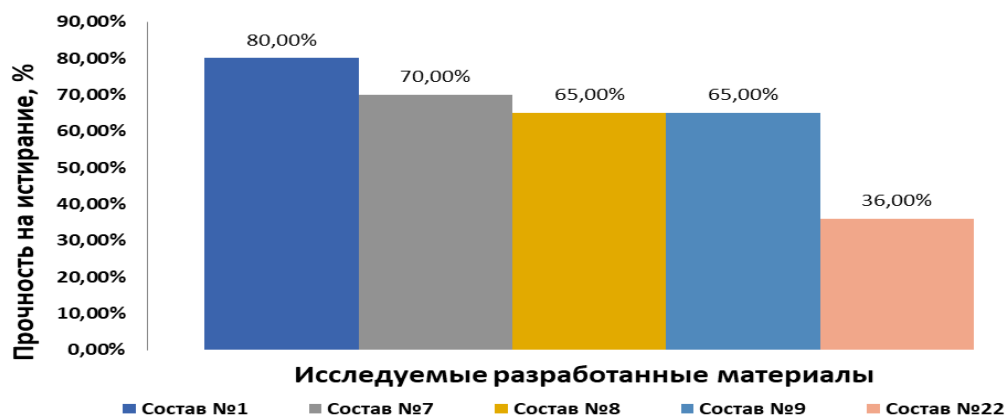


Рисунок 4.2 – Прочность на истирание полученных носителей

Кинетика поглощения нефти и отработанного машинного масла. Характерной особенностью вспененных материалов стеклообразной природы является наличие достаточно острого максимума (пика) на кривой нефтепоглощения в начальный период сорбции. Детально причины появления данного пика рассмотрены в работах профессора В. Е. Когана [47]. Применение в качестве вспенивателя нитроаммофоски приводит к изменению формы (размытию) начального пика на кривой нефтепоглощения и сдвигу его координаты по шкале времени с 15–20 до 40 мин. При этом на 40-й минуте нефтепоглощение составило примерно 1 г/г (рисунок 4.3). Особенности, наблюдаемые в случае с СФУ+НАФ, связаны с различиями в способе подготовки, гранулирования образцов и геометрической форме, что приводит к изменению объёма и геометрии пространства порозности.

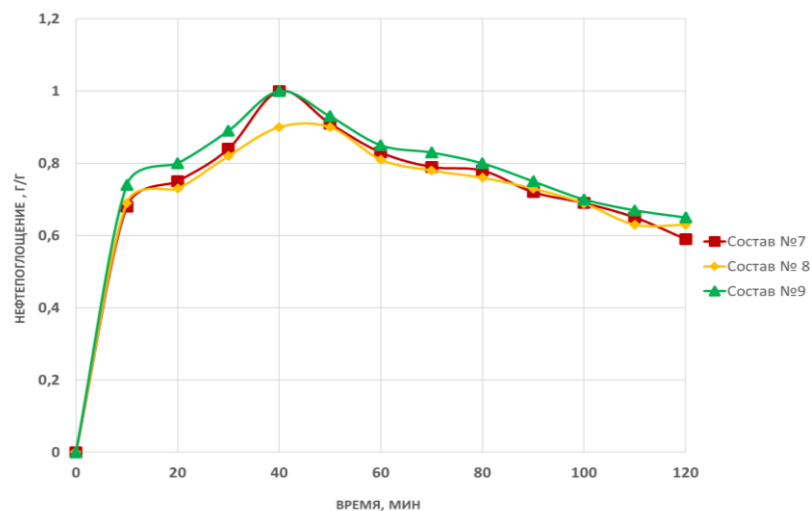


Рисунок 4.3 – Зависимость поглощения нефти от времени в течение 120 минут

В частности, продолжение эксперимента показало, что образец фосфатного стекла, вспененный с нитроаммофоской, удерживал нефть до 6 суток, что может быть связано как со спецификой химизма поверхности фосфатного стекла, так и с особенностью заполнения пор вследствие качественного отличия их структуры от исследованных ранее вспененных стёкол. Благодаря развитой пористой структуре, вспененное фосфатное стекло может быть использовано как в качестве носителя для биологической активации, так и непосредственно для рекультивации почв. Однако для очистки акваторий данный материал может оказаться не столь эффективным. Результаты отобранных носителей по кинетике поглощения нефти для образцов 7–9 представлены на рисунке 4.4.

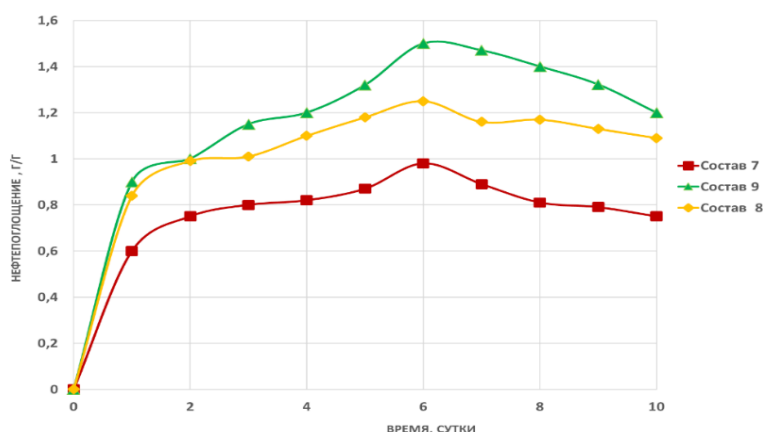


Рисунок 4.4 – Зависимости поглощения нефти от времени в течение 10 суток

Аналогичный опыт был проведён и для определения поглощения более вязких углеводородов, а именно, отработанного машинного масла. На кинетической кривой сорбции машинного масла, приведённой на рисунке 4.5, наблюдается характерное смещение максимума на 40-ю минуту. Причиной этого, вероятно, являются особенности структуры порозности и иное соотношение между вязкостью и размером пор на поверхности пеностекла, что ведёт к некоторому увеличению сорбционной ёмкости и снижению скорости капиллярного поднятия, что, в итоге, увеличивает время установления стационарного режима сорбции в сравнении с наблюдаемым В.Е. Коганом.

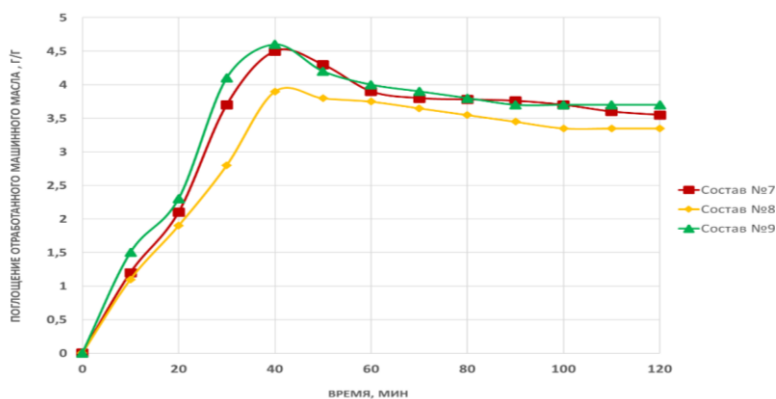


Рисунок 4.5 – Зависимость поглощения отработанного машинного масла от времени

Удельная площадь поверхности, распределение пор и текстурные характеристики.

Для составов №№ 7–9 исследовано распределение пор по размерам. Результаты сведены в таблицу 4.3. Согласно представленным данным, исследуемые образцы характеризуются преимущественно мезопористой структурой и обладают высокой удельной поверхностью для материалов данного класса. Структура образцов представлена на рисунке 4.6.

Таблица 4.3 – Удельная поверхность и распределение пор по размерам исследуемых составов

Составы	Удельная поверхность, м ² /г	Объёмная 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	22,65

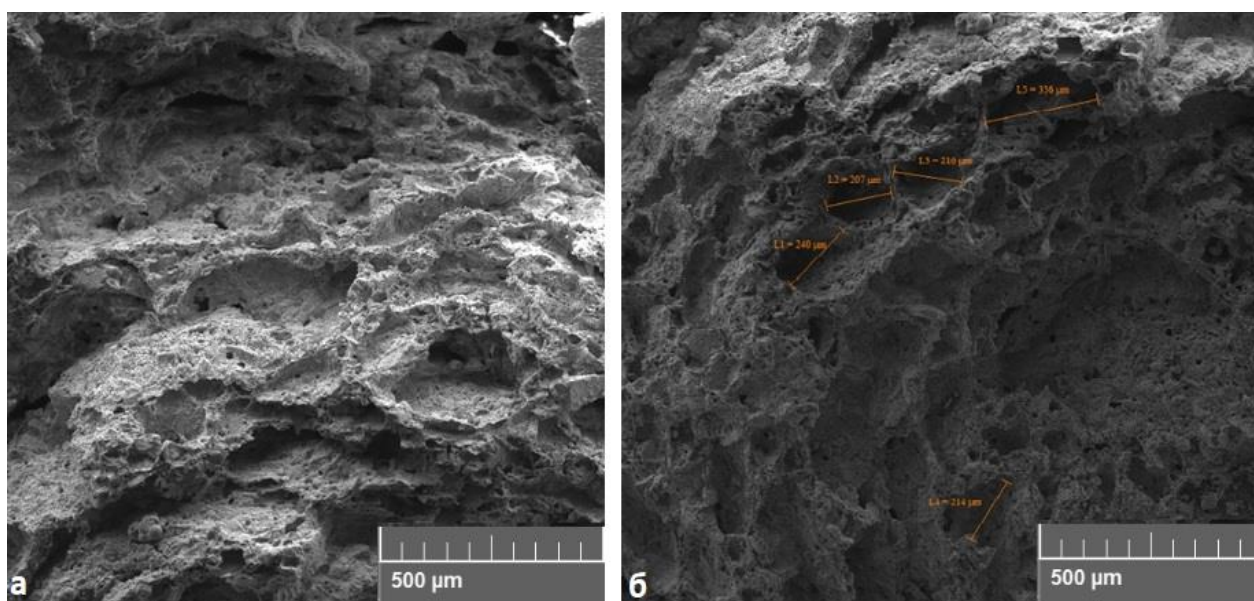


Рисунок 4.6 – Структура СЭМ образца № 9

Исходя из снимков сканирующей электронной микроскопии, представленных на рисунке 4.6, можно сделать вывод о том, что структура носителя рыхлая, поры и межпоровые перегородки имеют вытянутую и продолговатую форму с сообщающимися мельчайшими порами внутри крупных. Таким образом, можно сделать вывод, что носитель подходит для дальнейшей модификации поверхности эндофитных грибами ввиду специфики их заполнения в порах, которые образуют нити. Полученный образец способен к поглощению суспензии эндофитов. Структура оптимизированных составов с добавлением НАФ также имеет существенные различия: визуально заметно, что структура более рыхлая и не имеет чётких межпоровых перегородок, что и требовалось для данных микроорганизмов.

Химический состав носителя. Для определения химического состава выбран образец № 9 ввиду его лучших характеристик по сравнению с другими. Результаты РФА показали, что основными компонентами являются соединения кремния, магния, кальция. Химический состав носителей в пересчёте на оксиды представлен в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Химический состав носителя в пересчете на оксиды

Элементный состав	Массовая доля, %					
	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	MgO	SiO ₂	Прочее
СФУ+НАФ	43	33	17	4,5	1,5	1,0

4.4 Выводы по 4 главе

1. Установлено, что добавление 50–60 масс.% СФУ формирует матричный каркас, нитроаммофоска при добавлении в количествах 25–35% выступает основным порообразователем, а глицерин выполняет роль связующего и вспомогательного вспенивателя. Отклонение рецептуры в сторону увеличения НАФ более 35% приводит к разрушению структуры из-за интенсивного газовыделения, а избыток глицерина более 10% — к хрупкости.

2. Технологический процесс, включающий смешивание компонентов шихты, гранулирование обводнённой смеси, сушку гранул и вспенивание полученных гранул в результате нагрева 500–650 °С, обеспечивает формирование стабильной пористой структуры. Наилучшие результаты показали составы № 6–11, демонстрирующие необходимые свойства, предъявляемые к носителям.

3. Выбор нитроаммофоски в качестве основного вспенивателя подтверждён расчётом кажущейся энергии активации её термического разложения при различных скоростях нагрева. Несмотря на сложность процессов газообразования в непрерывно меняющейся гетерогенной системе, применение экспресс-метода термодеструкции позволило установить, что НАФ выступает в роли основного источника газообразных продуктов. В процессе разложения НАФ выделяются аммиак, кислород и оксиды азота в количестве, достаточном для формирования пористой структуры в широком температурном диапазоне, что делает данный вспениватель эффективным и технологичным.

4. Формирование пористой структуры при термическом синтезе фосфатного пеностекла обусловлено сложными многостадийными физико-химическими процессами, протекающими с участием нитроаммофоски и глицерина. Для получения носителей, пригодных к последующей иммобилизации, процесс вспенивания необходимо проводить в режиме средне- и низкотемпературной обработки, минимизируя время выдержки в печи.

5. Разработанные пористые носители обладают комплексом свойств, определяющих их функциональную пригодность для дальнейшей модификации поверхности. Оптимальными составами можно считать составы № 6–11, а наиболее подходящими для иммобилизации — составы № 7–9, которые демонстрируют развитую структуру, что также подтверждено данными СЭМ и анализом распределения пор. Полученные носители также обладают необходимой

прочностью на истирание 60–73% и достаточной сорбционной ёмкостью для данных материалов по отношению к нефти до 1,5 г/г и машинному маслу до 4,5 г/г.

6. Особенность кинетики поглощения нефти и отработанного машинного масла заключается в смещении максимума адсорбции к 40-й минуте и увеличении продолжительности насыщения нефтью до 6 суток по сравнению с изученными ранее фосфатными носителями, пик адсорбции, которых приходится на 20-й минуту. Данное различие объясняется спецификой микрорельефа и химического строения поверхности адсорбентов. Развитая структура поверхности, на которой имеются для микроорганизмов микронеоднородности, способствуют их закреплению и последующего применения носителей для иммобилизации микроорганизмов на их поверхность с целью получения биосорбентов.

ГЛАВА 5 ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФОСФАТНЫХ СОРБЕНТОВ-НОСИТЕЛЕЙ И БИОСОРБЕНТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

В настоящей главе рассматривается совокупность технологических решений, направленных на снижение затрат, увеличение полноты или производительности процесса, то есть, в частности, интенсификация процессов производства носителей и интенсификация процессов очистки загрязнённых нефтью почв.

На основании результатов исследований были предложены технологические решения для получения сорбентов-носителей и биосорбентов на их основе, обоснованные ранее в разделе 4.3.2, в котором приведена разработка и оптимизация составов. Согласно этому разделу, оптимальными составами для производства эффективных сорбентов-носителей являются составы № 4–13. При этом наилучшими характеристиками обладали экспериментальные образцы состава № 7–9, на основе которых путём активации поверхности суспензией грибов были получены биосорбенты.

При соблюдении рекомендуемых рецептурно-технологических параметров и режимов синтеза, производство данных композиционных материалов может быть масштабировано до средне- и крупнотоннажного производства. Рассматривается комплекс мероприятий по интенсификации процессов, что позволяет упростить производство и повысить эффективность получаемых материалов:

1) Интенсификация технологических процессов получения сорбентов-носителей и биосорбентов на их основе, под которой понимается разработка двух последовательных технологических процессов (схем), для которых рассчитан материальный баланс.

2) Интенсификация очистки нефтезагрязнённых почв, под которой понимается повышение эффективности деструкции нефтяных загрязнений почв путём применения биосорбентов, полученных на основе разработанных носителей.

В данной главе также определена технико-экономическая оценка производства данных материалов, предназначенных для использования при биоремедиации нефтезагрязнённых почв, а именно оценена их себестоимость и конкурентоспособность. Проведена оценка биоразлагающей способности носителей и биосорбентов по интенсивности газовыделения, а также по биогенному окислению нефти. Выполнен сравнительный анализ функциональных характеристик разработанных биосорбентов и прототипа.

5.1 Получение сорбентов-носителей и биосорбентов на их основе

На основе разработанных составов, подробно описанных в разделе 4.3.2, были получены пористые материалы, выполняющие функцию сорбентов-носителей. Указанные носители характеризуются наличием биоактивной поверхности, что обуславливает их применение в качестве матриц для иммобилизации микроорганизмов, готовым продуктом после

иммобилизации являются фосфатные биосорбенты. Обобщённая технологическая схема процесса получения сорбентов-носителей и биосорбентов на их основе представлена на рисунке 5.1.



Рисунок 5.1 – Блок-схема получения носителей и биосорбентов на их основе

Как видно из рисунка 5.1, блок-схема представляет собой совмещение двух технологических процессов, с одной стороны это — получение вспененных фосфатных носителей, а с другой — фосфатных биосорбентов. Технологическая схема получения предлагаемых в работе вспененных фосфатных сорбентов-носителей для биосорбентов представлена на рисунке 5.2.

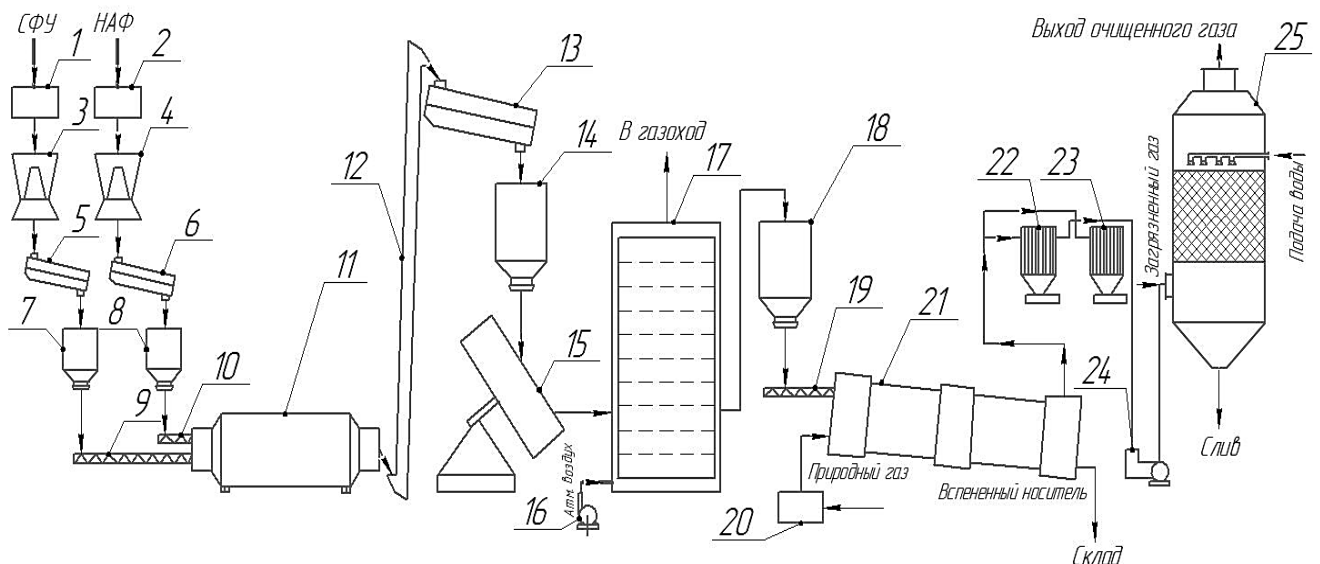


Рисунок 5.2 – Схема получения сорбентов-носителей

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; 27 – скруббер

Как показано на схеме 5.2, исходные компоненты, стеклообразное фосфатное удобрение и вспениватель из ёмкостей хранения 1 и 2, параллельно подаются в конусные дробилки 3 и 4. После измельчения до фракции 100 мкм материал поступает на классификаторы 5, 6, где происходит их просеивание и сепарация. Готовый тонкодисперсный продукт направляют в промежуточные бункеры хранения 7, 8. Из бункеров измельчённые компоненты с помощью питателей подают в шаровую мельницу для окончательного измельчения и смешивания.

Полученную таким образом смесь шихты при помощи элеватора транспортируют в классификатор 13 для контрольного просеивания, после чего ссыпают в расходный бункер 14. Из бункера 14 смесь подают в тарельчатый гранулятор 15. Одновременно в камеру грануляции, где происходит формирование гранул, впрыскивают связующие или модифицирующие добавки (воду, жидкое стекло, глицерин и др.).

Сформованные гранулы поступают в сушильный шкаф 17, где их выдерживают в течение 1 часа при $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Затем высушенные гранулы направляют в бункер-накопитель 18 для вылёживания. Из накопителя гранулы через элеватор 19 поступают в барабанную печь 21 для вспенивания. Для начала термического синтеза (вспенивание) материалов природный газ подают в топку 20 барабанной печи 21. После завершения процесса вспенивания гранулы охлаждают, в результате чего их структура фиксируется, и получаются пористые вспененные материалы. Готовые вспененные носители направляют на склад.

После отведения из зоны вспенивания отходящие газы, содержащие пыль и аммиак, проходят двухступенчатую очистку. Последующее улавливание пыли происходит с помощью двух параллельно установленных рукавных фильтров 22 и 23, затем газы через вентилятор поступают в скруббер 25, где проходят мокрую очистку.

Основные преимущества данной технологической схемы заключаются в том, что она обеспечивает получение качественных вспененных сорбентов-носителей благодаря: 1) контролю гранулометрического состава на стадии подготовки шихты; 2) отдельному дозированию компонентов и впрыска добавок; 3) предварительной сушке, которая сохраняет стабильность гранул и 4) двухступенчатой очистке отходящих газов.

Далее, в соответствии с требованиями, предъявляемыми к биосорбентам, из числа вспененных сорбентов-носителей, рассмотренных в разделе 4.3.2, были отобраны лучшие, на поверхности которых затем была проведена физическая иммобилизация микроорганизмов. Иммобилизация заключается в нанесении на фосфатный сорбент-носитель суспензии микроорганизмов (эндотрофных грибов). Технологическая схема получения фосфатных биосорбентов представлена на рисунке 5.3.

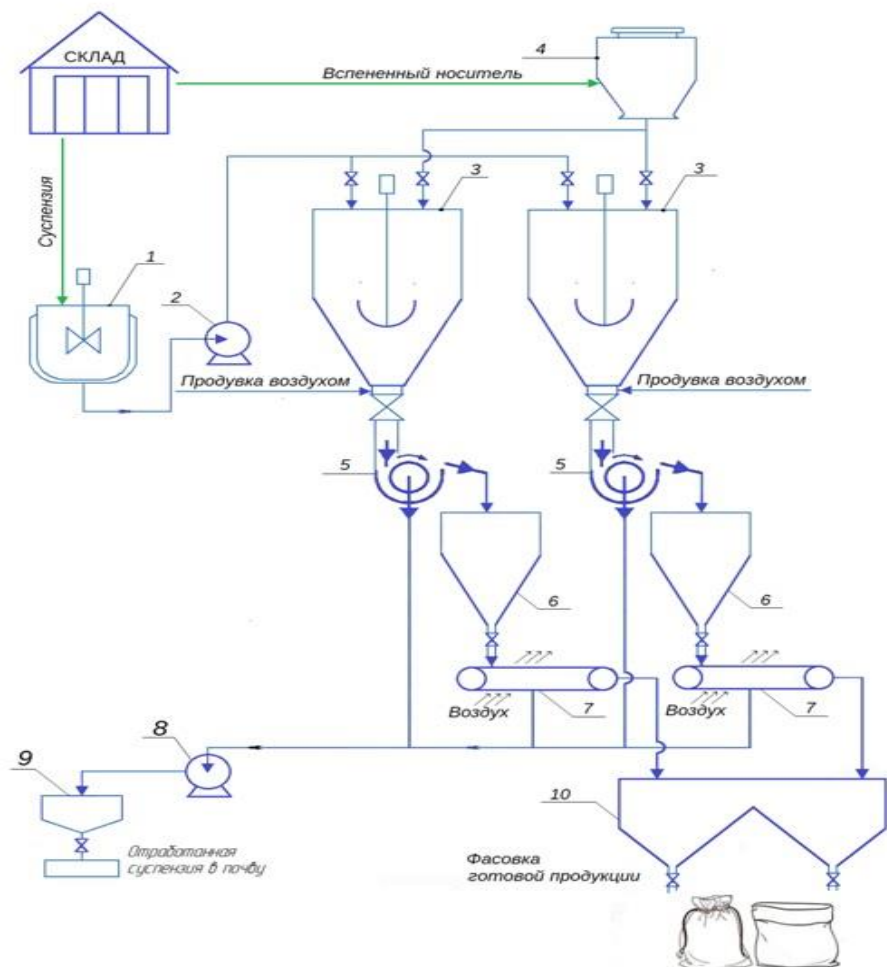


Рисунок 5.3 – Схема получения фосфатных биосорбентов

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

Суспензия эндофитных грибов из ёмкости хранения 1 (рисунок 5.3) подаётся перистальтическим насосом 2 в реактор-декантер периодического действия 3; одновременно из бункера хранения 4 шнековым дозатором также дозируются вспененные носители в реактор-декантер. Носители и суспензия в реакторе смешиваются в соотношении 1:1 и периодически перемешиваются, физическая иммобилизация происходит в течение 14 дней, после чего влажные носители подаются на нутч-фильтр 6 для разделения твердой фазы от жидкой. Влажные носители попадают в бункер-накопитель, где вылёживаются еще 7 дней, после чего подаются на сушку ленточного конвейера 7. Высушенные образцы направляются на склад для фасовки и хранения. Оставшаяся суспензия после нутч-фильтра сливается в сборник отработанной суспензии.

Основные преимущества данной технологической схемы заключаются в том, что излишки используемой суспензии могут быть слиты в почву без ущерба для экосистемы, так как суспензия, являясь биостимулятором почвенной микрофлоры, дополнительно улучшит качество

почвы. Также и сами вспененные носители не представляют угрозы для окружающей среды, так как они изначально являются удобрением пролонгированного действия.

5.1.1. Иммобилизация поверхности носителя микроорганизмами

Одним из наиболее эффективных подходов к рекультивации нефтезагрязнённых почв является совмещение процессов сорбции и биодеструкции, реализуемое с помощью иммобилизации углеводородоокисляющих микроорганизмов на поверхности сорбционных носителей. Сущность данного метода заключается в фиксации грибных или микробных клеток на твёрдой фазе сорбента. При этом сорбционный носитель выполняет несколько функций: а) выступает в качестве нефтесорбента, поглощающего нефтепродукты из почвы, и одновременно б) служит матрицей (питательным субстратом) для жизнедеятельности микроорганизмов. Такой комбинированный подход (биосорбция) позволяет интенсифицировать процессы очистки нефтезагрязнённых почв и ускорить процесс самовосстановления почв. Процесс иммобилизации состоит из следующих ключевых этапов:

- Подготовка носителя (см. раздел 5.1).
- Приготовление суспензии.
- Физическая иммобилизация.
- Сушка, фасовка, упаковка и хранение.

В качестве критериев отбора подходящих микроорганизмов рассматривали их безопасность для окружающей среды, способность к нефтеокислению, простоту получения и использования. Для иммобилизации поверхности носителя выбраны две культуры – *Fusarium equiseti* и *Cylindrocarpon magnusianum*. Данные культуры грибов относятся к эндотрофным грибам и предоставлены директором «Института гражданской защиты» Удмуртского государственного университета Бухариной И.Л., так как именно они продемонстрировали наилучшие показатели выживаемости в загрязнённых средах, в том числе в присутствии тяжёлых металлов [11, 33]. Предоставленные грибы выделены из наиболее загрязнённых почв вблизи месторождений, что делает их наиболее эффективными к загрязнителям, что также указывает на их способность к адаптации и высокой нагрузке.

Оба рассматриваемых гриба *Fusarium equiseti* и *Cylindrocarpon magnusianum* схожи по морфологии, однако каждый из них имеет определённые особенности, существенные для их применения, на основании которых был сделан конкретный вывод относительно применимости гриба для иммобилизации. В частности, известно, что *Fusarium equiseti* является корневым эндофитом и долгое время считался патогенным для растений, однако привлёк к себе внимание способностью выступать в качестве эффективного биомаркера [122]. *Cylindrocarpon magnusianum* относится к симбиотным грибам, который часто встречается у травянистых и древесных растений [112]. По данным [104, 149] этот гриб встречается в местах загрязнения почв

нефтью и может быть использован при восстановлении нефтезагрязнённых ландшафтов. Несмотря на то, что *Fusarium equiseti* проявляет более высокую эффективность в отношении деструкции нефтяных загрязнений, его применение ограничено фитопатогенностью [163].

С учётом изложенного, для исследования был выбран *Cylindrocarpon magnusianum*. Данный микроорганизм, уступая в эффективности нефтедеструкции, обладает важным преимуществом: отсутствием патогенности для растений и способностью стимулировать ассимиляционные процессы, что благоприятно влияет на восстановление почвенной микрофлоры. Проведённые исследования данных грибов с помощью ОМ и СЭМ показали, что их микроструктура имеет нитевидную форму (рисунок 5.4). Это оптимально для иммобилизации на разработанных пористых материалах и является ещё одним аргументом в пользу возможности их применения.

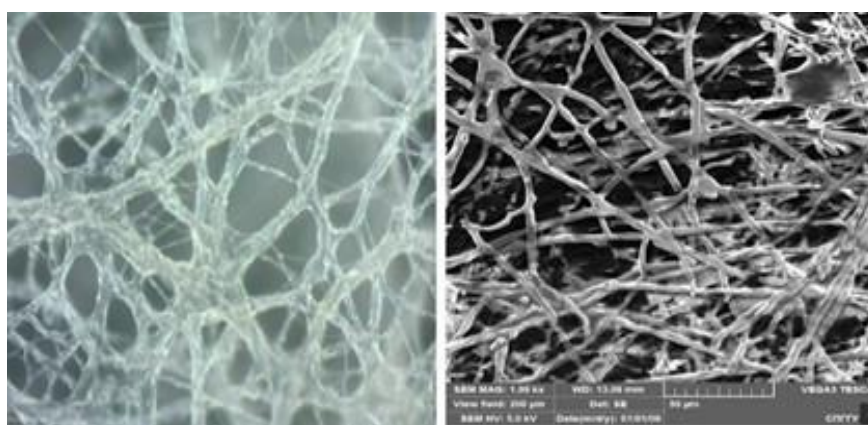


Рисунок 5.4 – Снимки ОМ и СЭМ грибов *Cylindrocarpon magnusianum*

После выбора микроорганизмов для иммобилизации была проведена модификация поверхности вспененных носителей методом физической иммобилизации при температуре 22 ± 2 °С. Для экспериментов использовали предварительно отобранные образцы исходных и разработанных носителей составов № 7–9. Продолжительность иммобилизации составила 21 сутки. Визуальный мониторинг осуществляли на 7, 14 и 21-е сутки с применением оптической микроскопии. Полученные биосорбенты на 21-е сутки эксперимента после высушивания представлены на рисунке 5.5. По истечении 21 суток после высушивания биосорбентов проведена оценка фиксации грибных клеток в порах носителей (рисунок 5.6).

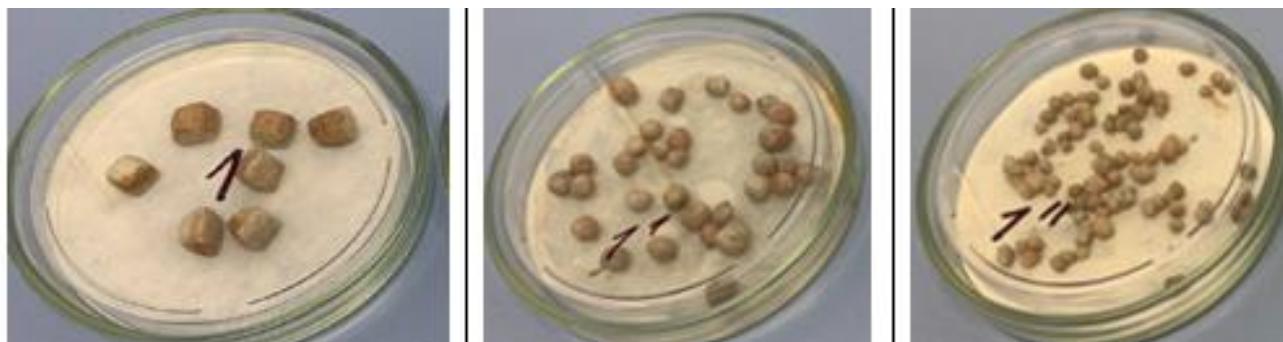


Рисунок 5.5 – Биосорбенты на 21 день эксперимента

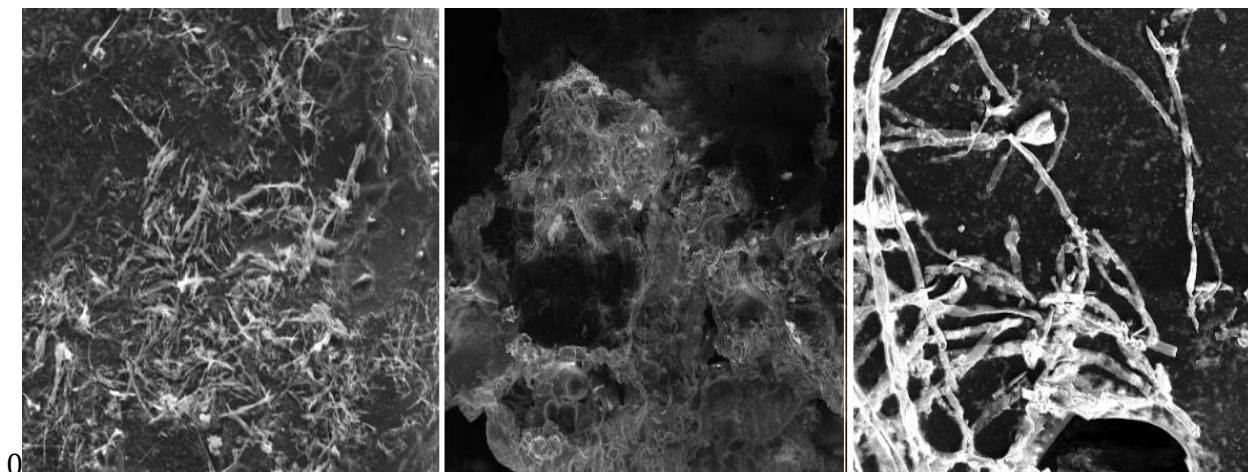


Рисунок 5.6 – Снимки СЭМ гифов эндотрофных грибов в поре биосорбента

Согласно данным микроскопического исследования, представленным на рисунке 5.6, можно сделать вывод, что клетки микроорганизмов успешно зафиксировались в поре сорбента после иммобилизации. Результатом предлагаемых технологий стало получение гранулированных вспененных носителей с последующей иммобилизацией поверхности и получением фосфатных биосорбентов.

5.2 Определение процессов биоразложения и оценка их эффективности

Поскольку ключевым этапом биоремедиации является не только иммобилизация микроорганизмов, но и оценка эффективности их деструктивной активности в промышленных условиях, то в данном разделе рассматриваются результаты экспериментальных исследований по применению разработанных биосорбентов для очистки нефтезагрязнённых почв. Особое внимание уделено биоиндикационным методам оценки степени разложения нефтяных загрязнений, позволяющим установить корреляцию между активностью иммобилизованных микроорганизмов и восстановлением экологических функций почвы.

Главным критерием оценки биоразложения разработанных биосорбентов являлось их газовыделение. С этой целью было проведено исследование газовыделения в замкнутом объёме, результаты эксперимента сведены в таблицу 5.1. Методом газовой хроматографии в случае обоих исследованных модифицированных носителей было зафиксировано наличие CO_2 , а в случае Унисорб-Био — также CH_4 .

Таблица 5.1 – Результаты газохроматографического анализа газообразных продуктов, выделившихся при биоразложении с участием исследуемых материалов

Исследуемый материал	Выделение газа				
	1 неделя	Месяцы			
		1	3	6	плато
Эндотрофные грибы (Cyl. m.)	CO_2	CO_2	-	-	-
Комплексное внесение: Эндотрофные грибы (Cyl. m.)+СФУ+НАФ (не модифицированные)	CO_2	CO_2	-	-	-

Продолжение таблицы 5.1

Комплексное внесение: Эндотрофные грибы (Cyl. m.)+СФУ+ДАФ (не модифицированные)	CO ₂	CO ₂	-	-	-
Арбускулярные грибы (Glomus)	-	-	-	-	-
Комплексное внесение: Арбускулярные грибы (Glomus)+СФУ+НАФ (не модифицированные)	-	-	-	-	-
Комплексное внесение: Арбускулярные грибы (Glomus)+СФУ+ДАФ (не модифицированные)	-	-	-	-	-
СФУ+НАФ (биосорбенты)	CO ₂	CO ₂	CO ₂	CO ₂	-
СФУ+ДАФ (биосорбенты)	CO ₂	CO ₂	CO ₂	CO ₂	-
Унисорб - Био (биосорбент с бактериями)	CO ₂ , CH ₄	CO ₂ , CH ₄	CO ₂ , CH ₄	CO ₂ , CH ₄	-

Анализ таблицы 5.1 позволяет заключить, что разработанные биосорбенты составов СФУ+НАФ и СФУ+ДАФ демонстрируют стабильное выделение CO₂ на протяжении 3–6 месяцев, что подтверждает деструктивную активность иммобилизованных микроорганизмов и эффективность выбранного метода иммобилизации.

Наибольшая интенсивность и продолжительность газовыделения была зафиксирована для биосорбентов «Унисорб-Био», выделявших CO₂ и CH₄ в течение всего периода эксперимента. Присутствие CH₄ указывает на специфику метаболических процессов бактериального консорциума, который не характерен для грибов.

Комплексное внесение не иммобилизованных носителей имеет менее продолжительный эффект, так как выделение CO₂ прекращалось после 1–3 месяцев. Применение арбускулярных грибов не проявило признаков газообразования на протяжении всего эксперимента, что обусловлено их низкой деструктивной активностью в отношении углеводов [39]. Это подтверждает преимущество иммобилизации микроорганизмов на основе эндотрофных грибов на поверхности сорбентов-носителей, обеспечивающих их защиту и пролонгированную активность. Таким образом, можно сделать вывод, что иммобилизация микроорганизмов на фосфатных носителях существенно увеличивает метаболическую активность микроорганизмов.

Еще одним важным маркером биоразложения является биогенное окисление нефти [91]. В таблице 5.2 представлены данные, отражающие изменение биогенного окисления нефти до и после внесения как носителей, так и биосорбентов.

Таблица 5.2 – Биогенное окисление нефти

Исследуемый материал	Изменения
Нефть REBCO	
Эндотрофные грибы (Cylindrocarpum m.)	карбоновые кислоты
Комплексное внесение: Эндотрофные грибы (Cylindrocarpum m.)+СФУ+НАФ (не модифицированные)	карбоновые кислоты
Комплексное внесение: Эндотрофные грибы (Cylindrocarpum m.)+СФУ+ДАФ (не модифицированные)	карбоновые кислоты
Арбускулярные грибы (Glomus)	карбоновые кислоты
Комплексное внесение: Арбускулярные грибы (Glomus)+СФУ+НАФ (не модифицированные)	карбоновые кислоты
Комплексное внесение: Арбускулярные грибы (Glomus)+СФУ+ДАФ (не модифицированные)	карбоновые кислоты (незначительно)
СФУ+НАФ (биосорбенты)	карбоновые кислоты, кетоны
СФУ+ДАФ (биосорбенты)	карбоновые кислоты
Унисорб-Био (биосорбент с бактериями)	карбоновые кислоты, кетоны

Анализ таблицы 5.2 позволяет заключить, что окисление углеводородов наиболее интенсивно происходило в образцах биосорбентов. Наиболее глубокое окисление выявлено для составов СФУ+НАФ и Унисорб-Био, что доказывает высокую эффективность биогенной окислительной деструкции. За 6 месяцев эксперимента зафиксировано выделение карбоновых кислот и кетонов. Полученные данные позволяют предположить, что завершение активной фазы ускоренной рекультивации (разложение 50% исходного количества загрязнителя) может быть достигнуто ориентировочно через 3 года. Интенсификация очистки нефтезагрязнённых почв с помощью разработанных сорбентов-носителей и биосорбентов на их основе обусловлена предварительной сорбцией нефтепродуктов на границе раздела фаз в пространстве порозности материала с развитой лиофильной поверхностью, а также окислительной биодеструкцией.

Важным этапом также являлось определение эффективности очистки почвы в лабораторных и промышленных условиях. Результаты оценки эффективности очистки для исходных носителей, биосорбентов и прототипа до и после модификации представлены в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Сравнительная таблица по оценке эффективности очистки почв носителями и биосорбентами в различных условиях

СФУ+НАФ							
Тип	Лабораторные условия			Тип	Естественные условия		
	Концентрация загрязнения, %		Эффективность, %		Концентрация загрязнения, %		Эффективность, %
	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
9 М – образец с модифицированной поверхностью							
9 – образец без модификации							
СФУ+ДАФ (прототип)							
Тип	Лабораторные условия			Тип	Естественные условия		
	Концентрация загрязнения, %		Эффективность, %		Концентрация загрязнения, %		Эффективность, %
	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							

Сравнительный анализ эффективности носителей и биосорбентов на их основе, а также прототипа в лабораторных и естественных условиях согласно таблице 5.3 позволяет сделать следующие заключения:

- Образцы с модифицированной поверхностью демонстрируют более высокую эффективность очистки по сравнению с немодифицированными носителями.
- Эффективность обоих типов сорбентов в лабораторных условиях значительно превышает показатели, достигнутые в естественных условиях. Данная закономерность свидетельствует о влиянии внешней среды, а также говорит о более раннем загрязнении.

– В лабораторных условиях эффективность модифицированных носителей при меньших концентрациях загрязнения практически идентична с немодифицированными носителями. При этом модифицированные носители проявляют себя лучше при высокой концентрации нефтезагрязнения (от 10% и выше). Низкие показатели эффективности для модифицированных составов СФУ+НАФ, особенно в условиях умеренного загрязнения, могут быть обусловлены развитием окислительного стресса у иммобилизованных микроорганизмов-деструкторов. Биохимическим маркером данного процесса может выступать малондиальдегид (МДА) – конечный продукт перекисного окисления липидов, накапливающийся при повреждении гифов.

Таким образом, можно сделать вывод, что эффективность модифицированных биосорбентов СФУ+НАФ коррелирует с концентрацией нефтяного загрязнения, при этом наблюдаемое, вероятно, обусловлено ролью малондиальдегида. Модификация поверхности выступает ключевым фактором, определяющим повышение эффективности биосорбентов. Максимальная степень очистки достигается при использовании активированных форм в контролируемых условиях среды.

5.3 Материальный баланс технологии получения носителей и биосорбентов

Для эффективной организации процесса получения вспененных носителей и биосорбентов на их основе, был выполнен расчёт материального баланса. Данный расчёт в технологии вспенивания осложнён рядом факторов, в числе которых: 1) нестационарность процесса; 2) неравномерность распределения пористости по объёму гранулы; 3) потери твёрдой и газовой фаз; 4) изменение химического состава; 5) необходимость измерения промежуточных процессов, фиксации и идентификации газов.

Идеальный расчёт материального баланса требует учёта совокупности всех факторов, что труднореализуемо на практике, а в ряде случаев — невозможно. Например, для измерения промежуточных процессов, происходящих при вспенивании, а также для количественной регистрации отходящих газов (потерь) и их идентификации требуется высокотемпературный термический волюмометрический анализ (ТВА), позволяющий изучать кинетику химических реакций, фазовые превращения и изменение объёма выделяющихся газообразных продуктов во времени. Стандартная аппаратура ТВА позволяет анализировать термические превращения минимальных количеств веществ. Вместе с тем, хорошо известно, что результат термических реакций существенно зависит от массы и объёма исследуемого образца. Следовательно, применительно к процессу вспенивания, результат стандартного ТВА будет малоинформативным, так как он не в состоянии дать количественный результат. Классический ТВА не предусматривает анализа отходящих газообразных продуктов. По нашей информации, прибора, позволяющего провести такой анализ, на Северо-Западе Российской Федерации нет.

В связи с невозможностью проведения такого анализа материальный баланс представлен в упрощённом виде. При этом важно отметить, что при масштабировании процесса данное упрощение может привести к погрешности. Соответственно, в настоящем расчёте представлен теоретический материальный баланс.

Технология получения готового продукта (биосорбента) включает в себя две последовательных стадии технологического процесса: а) синтез твёрдого носителя и б) иммобилизация микроорганизмами, подробно описанный в разделе 5.1. В таблице 5.4 представлен общий материальный баланс для первой стадии производства.

Таблица 5.4 – Общий материальный баланс технологии получения сорбентов-носителей для первой стадии производства

Приход			Расход		
Материал	кг	%	Материал	кг	%
СФУ+НАФ		85	Готовый носитель	695,6	58,0
Глицерин	76,8		Газообразные продукты	382,5*	31,9*
Вода	103,2	6,4	Вода	98	8,2
		8,6	Механические потери	24,0	1,9
Итого:	1119,4	100	Итого:	1119,4	100
* Данные, относящиеся к газообразным продуктам, получены расчётным путём					

На первой стадии технологического процесса выход готового носителя составляет 58% от массы исходной шихты, что характерно для процессов вспенивания с использованием вспенивателя и модифицирующих добавок. За счёт разложения порообразователя выделяются газообразные продукты.

Газообразные продукты накапливаются в возникающих в вязкой стекольной матрице закрытых порах, и ввиду роста давления внутри пор и размягчения стеклообразной матрицы при температуре вспенивания объём пор увеличивается, в результате чего происходит 10–15-кратное увеличение объёма образца в целом. В процессе вспенивания часть порообразователя не переходит в газовую фазу и входит в состав стекольной матрицы. Следует особо отметить, что описываемый процесс сопровождается неконтролируемой потерей части образовавшегося газа (CO₂, N₂, пары воды и др.).

На второй стадии технологического процесса происходит непосредственно получение биосорбента. Материальный баланс представлен в таблицах 5.5 и 5.6.

Таблица 5.5 – Материальный баланс технологии получения фосфатных биосорбентов для второй стадии производства, иммобилизация

Приход			Расход		
Материал	кг	%	Материал	кг	%
Носитель Суспензия	559,7	50,0	Влажный фосфатный биосорбент	391,79	35
	559,7	50,0	Суспензия после иммобилизации	727,61	65
Итого:	1199,4	100	Итого:	1199,4	100

Таблица 5.6 – Материальный баланс технологии получения фосфатных биосорбентов для второй стадии производства, сушка

Приход			Расход		
Материал	кг	%	Материал	кг	%
Влажный фосфатный биосорбент	391,79	100	Сухой биосорбент	333,02	80
			Влага	78,35	20
Итого:	391,79	100	Итого:	391,79	100

В результате расчёта материального баланса установлено, что выход готового вспененного носителя на первой стадии производства составляет 58% от массы исходной шихты. Основные потери приходятся на газообразные продукты, образующиеся при разложении порообразователя, испарения воды и механические потери. На второй стадии при иммобилизации и последующей сушке выход сухого биосорбента составляет 80% от массы влажного продукта, основные потери связаны с удалением влаги.

5.4 Показатели рентабельности полученных материалов

Целевыми сегментами рынка биосорбентов на основе вспененного фосфатного стекла являются добыча и транспортировка нефти с целью ликвидации и утилизации разливов нефти и нефтепродуктов с почв и акваторий. Сводные данные для расчета себестоимости гранул носителей и биосорбентов представлена в таблице 5.7.

Таблица 5.7 – Расчет себестоимости получения фосфатных сорбентов-носителей биосорбентов

Статьи расходов	Ед. изм.	Цена за ед. руб.	Расход на ед. т.	Затраты, на 1 т.	Затраты, на 10 кг
1 Сырье и основные материалы					
СФУ	кг	400	615,6	246240	2462,4
НАФ	кг	84	404,4	33969,60	339,69
Глицерин	кг	125	76,8	9600	96,00

Продолжение таблицы 5.7

Вода	кг	7,7	103,2	794,64	7,49
1.1 Сырье для иммобилизации					
Суспензия	кг	80,5	1000	80500	805
Итого: 371104,24					Итого: 3711,04
2 Энергетические расходы					
Топливо	т	3521,6	1,35	4754,16	47,54
Электроэнергия	кВт*ч	5,14	54,825	6763,212	67,63
Итого: 11517,37					Итого: 115,17
3 Производственные расходы					
Зарплата	руб.	-	-	34201,5	342,01
Амортизация	руб.	-	-	880,4	8,80
Итого: 35081,9					Итого: 350,81
Итого себестоимость для сорбентов-носителей: 337203,51					
Итого себестоимость для биосорбентов: 417703,51					

Себестоимость 1 тонны сорбентов-носителей составляет 337203,51 руб. С учетом рентабельности изделий (5.1):

$$\text{Ц} = \text{С}_{\text{ед}} \times (1 + P/100), \quad (5.1)$$

где $\text{С}_{\text{ед}}$ – себестоимость единицы продукции;

P – показатель рентабельности, 25%.

$$\text{Ц} = 337203,51 \times (1 + 25/100) = 421504,39 \text{ руб.}$$

Соответственно, без учета рентабельности себестоимость для 1 кг фосфатных сорбентов-носителей составляет – 421,50 руб., с учетом НДС (22%) рентабельность составит – 514,23 руб.

Себестоимость 1 тонны биосорбентов составляет – 417703,51 руб. С учетом рентабельности изделий, по аналогии с формулой:

$$\text{Ц} = 417703,51 \times (1 + 25/100) = 522129,39 \text{ руб.}$$

Соответственно, без учета рентабельности себестоимость 1 кг фосфатных биосорбентов составляет – 522,12 руб., с учетом НДС (22%) рентабельность составит – 636,98 руб.

Производство фосфатных сорбентов-носителей и биосорбентов на их основе является рентабельным, обеспечивает положительный индекс доходности (менее 6) и имеет приемлемые сроки окупаемости: 3,5 года для сорбентов-носителей и 3 года для биосорбентов соответственно. Показатель срока окупаемости до трёх лет характерен для среднетоннажных производств. Индекс доходности для обоих продуктов менее 6, что указывает на умеренную, но стабильную доходность. При этом необходимо учитывать, что расчёт выполнен для теоретического

материального баланса; при масштабировании процесса возможны отклонения за счёт потерь газа и твёрдой фазы, что может незначительно изменить экономические показатели.

Для оценки эффективности полученного биосорбента дополнительно проведено его сравнение с представленными на рынке аналогичными биосорбентами. Результаты сравнительного анализа цен приведены в таблице 5.8

Таблица 5.8 – Сравнение цен на известные биосорбенты и разработанный материал

Биосорбент	Стоимость за 1 кг
С-Верад БИО [79]	175
Лессорб [2]	706
Унисорб БИО [99]	640
БиоНьюсорб [52]	334
Фосфатный биосорбент	637

Из таблицы 5.8 видно, что стоимость разработанного фосфатного биосорбента занимает промежуточное значение, уступая по ценовой доступности биосорбентам «С-Верад БИО» и «БиоНьюсорб», при этом он превосходит по цене «Лессорб» и «Унисорб Био». С учётом вышеизложенного можно сделать вывод, что при оценке эффективности биосорбентов следует учитывать не только ценовой критерий, но и биоразлагаемость материала, которая в общедоступных источниках для аналогичных продуктов не приводится.

Таким образом, при сопоставимой или более высокой стоимости применение фосфатного биосорбента может позволить достичь более быстрого и экологически безопасного восстановления почв, что подтверждает экономическую и экологическую целесообразность разработанного материала.

5.5 Выводы по 5 главе

1. Проведённые исследования позволили разработать и апробировать комплексную технологию получения биосорбента для очистки нефтезагрязнённых почв. Технологический процесс включает стадии синтеза пористого фосфатного носителя методом вспенивания при 450–700 °С и иммобилизации суспензии углеводородокисляющих грибов *Cylindrocarpum magnusianum*.

2. Установлено, что разработанные составы носителей № 7–9 демонстрируют полное и равномерное обрастание мицелием в течение 14 суток, что подтверждено данными оптической и сканирующей электронной микроскопии. Оценка эффективности показала значительное преимущество модифицированных биосорбентов перед исходными вспененными носителями: в лабораторных условиях эффективность очистки достигала 80%, а в натуральных условиях – 53% для состава № 9М, что на 15–20% превышает показатели немодифицированного прототипа.

3. Полученные биосорбенты эффективно поглощают нефть и успешно разлагают нефтяные загрязнения, превосходя аналоги. Стабильное выделение CO_2 в течение 3–6 месяцев подтверждает пролонгированную метаболическую активность иммобилизованных микроорганизмов. При этом наиболее глубокое окисление углеводов (с образованием карбоновых кислот и кетонов) зафиксировано для биосорбентов СФУ+НАФ.

4. Экономические расчёты показали, что рыночная цена данного фосфатного биосорбента с учетом рентабельности составляет 637 руб./кг. Сравнительный ценовой анализ с существующими аналогами: «С-Верад БИО», «Лессорб», «Унисорб БИО», «БиоНьюсорб» свидетельствует о том, что разработанный биосорбент находится в среднем ценовом сегменте. Несмотря на то, что некоторые коммерческие биосорбенты имеют более низкую стоимость, разработанные фосфатные биосорбенты демонстрируют улучшенные эксплуатационные и экологические характеристики: эффективность очистки, экологическую безопасность, биоразложение и пролонгированное действие, что делает данный материал конкурентоспособным продуктом в области утилизации нефти и нефтепродуктов при аварийных разливах.

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 ЛИТЕРАТУРЫ

1. Александров, Д. В. Эффективность применения биоугля и микоризы в восстановлении нефтезагрязненных почв / Д. В. Александров, Э. В. Нафикова, А. Ф. Шаниязова // Вестник евразийской науки. – 2024. –Т. 16, № 2. esj.today/PDF/07NZVN224.pdf.
2. АМК:Сорбент дисперсный Лессорб-Экстра для сорбции нефти: сайт. –Челябинск, 2012. –URL:<https://www.bashinkom.ru> (дата обращения: обращения: 29.09.2025). –Режим доступа: открытый. – Текст: электронный.
3. Андреев, Н. С. Явления ликвации в стеклах / Н. С. Андреев, О. В. Мазурин, Е. А. Порай-Кошиц, Г. П. Роскова, В. И. Аверьянов [и др.]. Л.: Наука, 1974. –218 с.
4. Аркадьева, З. А. Промышленная микробиология: Учебное пособие для вузов по специальности «Микробиология» и «Биология» / З. А. Аркадьева, А.М. Безбородов, И.Н. Блохина [и др.]. М.: Высшая школа, 1989. – 688 с.
5. Артюх, Е.А. Перспективы применения биосорбентов для очистки водоемов при ликвидации аварийных разливов нефти / Е.А. Артюх, А.С. Мазур, Т.В.Украинцева, Л.В. Костюк // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2014. –№26 (52). – С. 58–66.
6. Байочоров, Р.А. Действия нефти и нефтепродуктов на свойства почв и продуктивность растений / Р.А. Байочоров // E-Scio. – 2020. – №2, 41. – С. 143–148.
7. Башинком: Кормилица микориза башкирская: сайт. –Уфа, 2000. – URL:<https://www.bashinkom.ru> (дата обращения: обращения: 29.09.2025). –Режим доступа: открытый. – Текст: электронный.
8. Белик, Е.С. Интенсификация процесса биоремедиации нефтезагрязненных почв путем применения биосорбента на основе карбонизата избыточного ила: дис... канд. техн. наук: 03.02.08 / Е.С. Белик. – Пермь, 2014. – 167 с.
9. Березин, И.В. Учебное пособие для вузов. Биотехнология 7. Имобилизованные ферменты / И.В. Березин, Н.Л. Клячко, А.В. Левашев. М.: - Высшая школа, 1987. – 159 с.
10. Берзудько, О.В. Обзорная информация. Гидрофобный перлит и его применение для очистки воды от нефтяного загрязнения / О.В. Берзудько [и др.]. М.: ВНИИОЭНГ, 1985. – 53 с.
11. Бухарина, И.Л. Исследование реакции *Fusarium equiseti* и *Cylindrocarpum magnusianum* на разные концентрации нефти и тяжелых металлов в среде / И.Л. Бухарина, Н.А. Исламова, А.А. Исупова // Агрохимический вестник. –2023. –№4. –С. 78–83. DOI: 10.24412/1029–2551-2023-4-013.
12. Васильева, Ж.В. Оценка эффективности сорбентов для реагирования на аварийные разливы нефти в арктической акватории / Ж.В. Васильева, М.В. Васеха, В.С. Тюляев // Записки Горного института. –2023. –Т. 264. –С. 856–864. DOI: 10.31897/PMI.2023.14.

13. Википедия: Биоактивное стекло: сайт. – URL: https://ru.wikipedia.org/wiki/Биоактивное_стекло (дата обращения: 29.09.2025). – Режим доступа: открытый. – Текст: электронный.
14. 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.
15. Гафиуллина, А.А. Электровакуумные стекла молибденовой группы — перспективная материаловедческая основа создания нефтесорбентов и новых путей их получения / А. А. Гафиуллина, В. Е. Коган, П. В. Згонник, Т. С. Шахпаронова // Международный научно-исследовательский журнал. –2015. –№2–1 (33). –С. 9–10.
16. Геннадиев, А.Н. Нефть и окружающая среда / А.Н. Геннадиев // Вестник московского университета. Серия 5. География. –2009. –№6. – С. 30–39.
17. Гольцман, Б.М. Исследование возможности использования мела как интенсификатора вспенивания при синтезе пеностекольных материалов / Б.М. Гольцман, В. С. Геращенко, Н. Ю. Комунжиева, Л.А. Яценко // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки. –2019. –№3 (203). –С. 82–86. DOI: 10.17213/0321-2653-2019-3-82-86.
18. Гольцман, Б.М. Синтез и вспенивание фосфатных стекломатриц для комплексных микроудобрений / Б.М. Гольцман, Е.А. Яценко // Теоретические основы химической технологии. –2021. –Т.55, №1. –С.116-125. DOI: 10.31857/S0040357121010073.
19. Горбовский, К.Г. Исследование продуктов термического разложения азотно-фосфорно-калийных удобрений на основе нитрата аммония методом рентгенофазового анализа / К.Г. Горбовский, А.С. Рыжова, А.М. Норов, Д.А. Пагалешкин, В.Н. Калинина // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. –2018. –Т.61, №1. –С.72-77. DOI: 10.6060/tcct.20186101.5578.
20. Горбовский, К.Г. Исследование кинетики термического разложения NPK-удобрений на основе нитрата аммония / К.Г. Горбовский, А.И. Казаков, А.М. Норов, Д.А. Пагалешкин, А.И. Михайличенко // Труды Кольского научного центра РАН. – 2019. –№ 1 (3). – С. 297–312. DOI: 10.25702/KSC.2307–5252.2019.10.1.64-71
21. Грищенко, Д.Н. Синтез биоактивного В-содержащего стекла и стеклокерамических материалов путем пиролиза жидкой органической фазы / Д. Н. Грищенко, М. А. Медков, Е. К. Папынов [и др.] // Журнал неорганической химии. – 2020. – Т. 65, № 3. – С. 403–412. – DOI 10.31857/S0044457X20030058.

22. Гольцман, Б.М. Анализ вспенивающей активности различных видов порообразователей при синтезе пеностекла / Б.М. Гольцман // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. –2020. –Т.331, №12. – С.173-179.
23. Губайдуллин, М. Г. О миграции нефтезагрязнений в деятельном слое и возможность их проникновения в многолетнемерзлые породы / М. Г. Губайдуллин, Т. А. Турובה // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Науки о Земле. –2023. – №23(2). – С.97-102. DOI: 10.18500/1819-7663-2023-23-2-97-102.
24. Дмитриева, Е.Д. Детоксицирующая способность гуминовых кислот торфов по отношению к нефтепродуктам в почвенной экосистеме / Е.Д. Дмитриева, М.М. Герцен, А.А. Дремова / Химия растительного сырья. –2022. –№2. С.261-269. DOI: 10.14258/jcprtm.2022029684.
25. Дмитрюк, А.В. Явление сегрегации активатора и пего спектроскопические следствия / А.В. Дмитрюк, Г.О. Карапетян, Л.В. Максимов // Журнал прикладной спектроскопии. – 1975. – Т. 22, № 1. – С. 153–182.
26. **Дорош, И. В.** Фосфатные сорбенты для очистки нефтезагрязнённых почв и акваторий / И. В. Дорош, Т. С. Шахпаронова // Нефть и газ - 2024 : Тезисы докладов 78-й 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.
27. Дяденко, М.В. Исследование биоактивности и физико-химических свойств стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ / М.В. Дяденко, В.Г. Лугин, И.И. Курило, А.В. Поспелов // Механика и технологии. Научный журнал. – 2023. –№1(79). – С.161-174. DOI: 10.55956/BCPH4627.
28. Заболотских, В.В. Экспериментальное получение новых нефтесорбентов из полимерных отходов / В.В. Заболотских, А.В. Васильев, Л.Н. Плетнева // Известия Самарского научного центра РАН. –2018. –Т. 20. –№6–2. –С. 225–236.
29. Заявка на изобретение №2025106947 от 24.03.2025 г. «Фосфатный сорбент-носитель». Авторы: **И.В. Дорош**, К.Г. Карапетян К.Г., П.В. Згонник. Заявитель/правообладатель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II».
30. Зубкова, О.С. Разработка состава и исследование свойств сорбента на основе сапонита / О.С. Зубкова, И.Н. Пягай, К.А. Панкратьева, М.А. Торопчина // Записки Горного института. –2023. –Т. 259. – С. 21–29. DOI: 10.31897/PMI.2023.1
31. Издательский дом первое сентября: Апатит-нефелиновые месторождения Хибин: сайт. – Москва, 2002. – URL: <https://geo.1sept.ru> (дата обращения: обращения: 29.09.2025). – Режим доступа: открытый. – Текст: электронный.

32. Инфомайн: Обзор рынка сорбентов (поглотителей) для ликвидации разливов нефтепродуктов в России (4 издание): сайт. – Москва, 2024. – URL: <https://infomine.ru> (дата обращения: 29.09.2025). – Режим доступа: демоверсия отчета. – Текст: электронный.
33. Исламова, Н.А. Пределы толерантности *Fusarium equiseti* и *Cylindrocarpum magnusianum* и использование инокуляции растений при создании устойчивых искусственных экосистем: дис...канд. биол. наук:1.5.15 / Н.А. Исламова // Владимир. – 2022. – 166 с.
34. Исмаилов, Н.М. Самоочищающая способность почв от нефти и нефтепродуктов в зависимости от структуры углеводов / Н.М. Исмаилов, А.С. Гасимова // Аридные экосистемы. Отраслевые проблемы освоение засушливых земель. –2016. Т.22, –№4 (69). – С. 73–80.
35. Кальсин, Н. А. Природные нефтесорбенты растительного происхождения и их эффективность (обзор зарубежных работ) / Н. А. Кальсин, Э. С. Насырова, К. Е. Бондарь, Э. В. Нафикова // Вестник евразийской науки. – 2024. –Т. 16. – № 2. esj.today/PDF/44NZVN224.pdf.
36. Каменщиков, Ф.А. Нефтяные сорбенты / Ф.А. Каменщиков, Е.И. Богомольный. М.:Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2005. – 268 с. 0
37. 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.
38. 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. DOI 10.25699/SSSB.2023.50.4.012.
39. 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. DOI:10.25699/SSSB.2022.44.4.016.
40. 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, А. Д. Коршунов, А. И. Перица // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335, № 8. – С. 227–240. DOI: 10.18799/24131830/2024/8/4484.
41. Карапетян, К. Г. Технология удобрений и биосорбентов на основе фосфатных стекол: Дис... докт. тех. наук:05.17.01 / К. Г. Карапетян. – СПб, 2020. – 330 с.

42. Коган В.Е. Нефтесорбенты из пеностекла и кинетика нефтепоглощения / В.Е. Коган, П.В. Згонник, Д.О. Ковина // Теория и практика современной науки: материалы IX Международной научно-практической конференции, г. Москва, 26 – 27 марта 2013 г. / Науч.-инф. издат. центр «Институт стратегических исследований». – М. Спецкнига, 2013 – С. 36–41.
43. Коган, В.Е. Использование пеностекла и полимерных материалов в качестве эффективных нефтесорбентов / В.Е. Коган, П.В. Згонник, Д.О. Ковина, В.А. Черняев // Стекло и керамика. – 2013. – № 12. – С. 3–7.
44. Коган, В.Е. Миграция носителей заряда в стеклах с различной природой проводимости: Дис... докт. хим. наук: 02.00.04 /В.Е. Коган. – СПб, 1991. – 441 с.
45. Коган, В.Е. Нефтесорбенты на основе стекол системы и кинетика поглощения ими нефти и нефтепродуктов / Коган В.Е., Шахпаронова Т.С., Ковина Д.О. // Международный научно-исследовательский журнал. –2015. – №11–3 (42). –С.50-53.
46. Коган, В.Е. Стеклообразные пеноматериалы неорганической и органической природы и перспективы очистки окружающей среды от загрязнений нефтью и нефтепродуктами / В.Е. Коган // Записки Горного института. – 2016. –Т.218. –С. 331–338.
47. 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. – 2014. – № 4 (63). Ч. I. – С. 33–36.
48. Коган, В.Е. Характер кинетических кривых нефтепоглощения стеклообразными сорбентами органической природы как функция структурных особенностей используемого полимера / В.Е. Коган, П.В. Згонник, Т.С. Шахпаронова, Суворова З.В. // Международный научно-исследовательский журнал. –2017. –Т.6, №60 (Ч.2). –С. 88–93.
49. Коган, В.Е. Химия как основа для решения экологических проблем / В.Е Коган, Т.С. Шахпаронова // Записки Горного института. – 2017. – Т. 224. – С. 223–228 doi:10.18454/pmi.2017.2.223.
50. Коршунова, Т. Ю. Микроорганизмы в ликвидации последствий нефтяного загрязнения (обзор) / Т.Ю. Коршунова, С. П. Четвериков, М. Д. Бакаева, Е. В. Кузина, Г. Ф. Рафикова, Д. В. Четверикова [и др.] // Прикладная биохимия и микробиология. –2019. –Т.55, №4. –С. 338–349.
51. 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.

52. ЛАРН 32:Сорбент для биоразложения «БиоНьюсорб»: сайт. – Москва, 2009. –URL: [https:// larn77.ru](https://larn77.ru) (дата обращения: обращения: 29.09.2025). –Режим доступа: открытый. – Текст: электронный.
53. Лысак, И.А. Гидрофобные сорбенты на основе ультратонких полимерных волокон для улавливания нефтепродуктов / И.А. Лысак, Г.В. Лысак // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2023. – Т. 334. – № 12. – С. 143–151. DOI: 10.18799/24131830/2023/12/4311.
54. Мюллер, Р.Л. Строение твердых стекол по данным электропроводности / Р.Л. Мюллер // Известия АН СССР. Серия физическая. – 1940. – Т. 4. – № 4. – С. 607–615.
55. Мюллер, Р.Л. Химические особенности полиморфных стеклообразующих веществ и природа стеклообразования / Р.Л. Мюллер. – М.Л.: 1980. – С. 61–71.
56. Немилов, С.В. Валентно-конфигурационная теория вязкого течения переохлажденных стеклообразующих жидкостей и ее экспериментальное обоснование / С.В. Немилов // Физика и химия стекла. – 1978. – Т. 4, № 2. – С. 129–148.
57. Немилов, С.В. Оптическое материаловедение: Оптические стекла. Учебное пособие, курс лекций / С.В. Немилов. – СПб.: СПбГУ ИТМО, 2011. – 175 с.
58. Новиков Ю.В. Исследование процессов синтеза вспененных стеклофосфатных удобрений / Ю.В. Новиков, Е.А. Яценко // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки. – 2024. –№ 4. –С. 100–106. <http://dx.doi.org/10.17213/1560-3644-2024-4-100-106>.
59. Патент 2181701 Российская Федерация, МПК C02F 3/34, C1P39/00, B09C 1/10, C12N 1/20, C12R 1/425, C12N 1/20, C12R 1/38. Биопрепарат «АВАЛОН» для очистки объектов окружающей среды от нефти и нефтепродуктов, способ его получения. Заявка № 2000115602/13, заявл. 20.06.2000: опубл. 27.04.2002 / И.Ю. Лимбах, Г.О. Карапетян, К.Г. Карапетян, И.И. Новикова, И.В. Бойкова [и др.]; заявитель/патентообладатель: И.Ю. Лимбах, Г.О. Карапетян, К.Г. Карапетян, И.И. Новикова, И.В. Бойкова, И.Н. Писарев, В.А. Леднев. – 7 с.
60. Патент № 2197322 C1 Российская Федерация, МПК B01J 20/30, 20/26 Способ получения сорбента. Заявка № 2002107023/12, заявл. 20.03.2002: опубл. 27.01.2003 / В.В. Олейник, Л. Д. Нагорный, В.М. Мелкозеров; заявитель/патентообладатель ООО «Газстройинвест». – 8 с.
61. Патент № 2206552 C1 Российская Федерация, МПК C05B 19/00, C05D 1/00, C05C 9/02, C05G 1/00. Комплексное стеклянное удобрение пролонгированного действия и способ его получения. Заявка №2001135966 / 12, заявл. 21.12.2001: опубл. 20.06.2003 / И.Ю. Лимбах, К.Г. Карапетян, Г.О. Карапетян, С.В. Кузнецов, А.Ф. Докукина, З.А. Смирнов; заявитель/патентообладатель И.Ю. Лимбах, К.Г. Карапетян, Г.О. Карапетян. – 5 с.

62. Патент № 2248255 Российская Федерация, МПК В09С 1/10, А01 В79/00, С12С 13/00. Биопрепарат «БИАВА» для рекультивации почв, способ его получения. Заявка № 2003127826/12; заявл. 05.09.03; опубл. 20.03.05 / И.Ю. Лимбах, Г.О. Карапетян, К. Г. Карапетян, И.И. Новикова, И.В. Бойкова; заявитель/патентообладатель: И.Ю. Лимбах, Г.О. Карапетян, К.Г. Карапетян. – 10 с.

63. Патент № 2311237 Российская Федерация, МПК В09С 1/10, С12N 1/26. Способ микробиологической очистки нефтяных шламов и загрязненного нефтепродуктами грунта (варианты). Заявка № 2006114976/13, заявл. 02.05.2006: опубл. 27.11.2007 / Э.В. Карасева, А.А. Самков, Н.Н. Волченко, С.Г. Карасев, А.А. Худокормов; заявитель/патентообладатель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Кубанский государственный университет». – 10 с.

64. Патент № 2318736 С1 Российская Федерация, С02F 3/34, С12N 1/26, С12R 1/00, С12R 1/06, С12R 1/72, С12R 1/73, С12R 1/84. Биосорбент для очистки водоемов от нефтепродуктов на основе штаммов бактерий и дрожжевых грибов. Заявка № 2006104082 / 13, заявл. 10.02.2006: опубл. 20.09.2007 / Ф.М. Хабибуллина, И.Б. Арчегова, А.А. Шубаков, И.И. Шарапова [и др.]; заявитель/патентообладатель Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук – 5 с.

65. Патент № 2422587 С1 Российская Федерация, МПК Е02В 15/04 (2006.01), С02F 3/32, С02F 3/34, С12N 1/26. Комплексный биосорбент на основе штаммов бактерий и грибов для очистки водных сред от нефти и нефтепродуктов в присутствии микроводорослей. Заявка № 2009147686/03, заявл. 21.12.2009: опубл. 27.06.2011 / И.Э. Шарапова, М.Ю. Маркарова, А.В. Гарабаджиу; заявитель/патентообладатель Учреждение Российской академии наук Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения РАН. – 7 с.

66. Патент № 2487752 С1 Российская Федерация, МПК В01J 20/22, С02F 3/34, С12N 1/206, С12N 1/01, С12R 1/72. Биосорбент для очистки воды от углеводородных загрязнений и способ его получения. Заявка № 2011101100/10, заявл. 12.01.2011: опубл. 20.07.2012 / С.В. Коняев, Н.Б. Пыстина, Е.Л. Листов, И.В. Балакирев, А.С. Никишова; заявитель/патентообладатель ООО «Научно-исследовательский институт природных газов и газовых технологий – Газпром ВНИИГАЗ». – 10 с.

67. Патент № 2615526 С1 Российская Федерация, МПК В01J 20/24, В01J 20/20, В01J 20/30. Сорбент-активатор для очистки нефтезагрязненных почв и грунтов и способ его получения. Заявка № 2016103939, заявл. 08.02.2016: опубл. 05.04.2017 / В.А. Докичев, Д.Р. Латыпова, А.Г. Бадамшин, Р.Н. Бахтизин, С.Н., Греков, Р.И. Алимбеков; заявитель/патентообладатель ООО «Сириус». – 7с.

68. Патент № 2627552 С1 Российская Федерация, МПК G01N 25/02, G01N 25/58, G01N 33/44. Термоаналитический способ определения энергии активации термодеструкции полимерного материала. Заявка № 2016139189, заявл. 05.10.2016: опубл. 08.08.2017 / Г.А. Потемкин, Т. А. Морозова, Т.В. Коршунова, А.А. Дорофеев; заявитель/патентообладатель «Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики». – 11 с.

69. Патент № 2628692 С1 Российская Федерация, МПК C02F 3/34, B09C 1/10, C12N 11/14, C12N 1/26, C12R 1/01. Биосорбент для очистки почвы и воды от нефти и нефтепродуктов. Заявка № 2015142416, заявл. 06.10.2015: опубл. 10.04.2017 / С.А. Рожкова, И.А. Черняева, О.Л. Солтон, А.В. Николаева [и др.]; заявитель/патентообладатель ПАО «Транснефть», АО «Транснефть – Верхняя Волга, ООО «НИИ Транснефть». – 7 с.

70. Патент № 2722206 С1 Российская Федерация, МПК C12N 15/11. Способ приготовления и внесения грибного биопрепарата для повышения устойчивости растений. Заявка №2019112511, заявл. 19.07.2019: опубл. 28.05.2020 / И.Л. Бухарина, Н.А. Исламова; заявитель/патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Удмуртский государственный университет». – 14 с.

71. Патент № 2737728 С1 Российская Федерация, МПК B01J 20/10, B01J 20/30; СПК B01J 20/10; B01J 20/30. Состав сорбента и способ его получения. Заявка № 2020118279, заявл. 05.12.2023: опубл. 03.06.2020 / О.В. Казьмина, В. И. Семенова, К. В. Скирдин; заявитель/патентообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет». – 5 с.

72. Патент № 2816706 С1 Российская Федерация, МПК B09C 1/10, B01J 20/00, C12N 1/20; СПК B09C 1/10, B01J 20/00, C12N 1/20. Нефтебиосорбент для очистки и восстановления нефтезагрязненных земель. Заявка № 2023132330, заявл. 08.12.2023: опубл. 03.04.2024 / Л.А. Ерофеевская, С. И. Сивцев, А.А. Вит, А.Л. Салтыкова, Е. А. Далбаева; заявитель/патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр Якутский научный центр Сибирского отделения РАН». – 16 с.

73. Патент № 2832772 С1 Российская Федерация, МПК C12N 1/20, C12N 1/14; C02F 3/34; B09C 1/10; СПК C12N 1/20, C12N 1/14, C02F 3/34; B09C 1/10. Биомодифицированный материал для очистки водных сред и почвы от тяжелых металлов и радионуклидов. Заявка № 2023131852, заявл. 05.12.2023: опубл. 09.01.2025 / И.Э. Шарапова, Н. Г. Рачкова; заявитель/патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Федеральный исследовательский центр «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук». – 7 с.

74. Перегудов, Ю.С. Магнитные нефтяные сорбенты на основе техногенных и природных неорганических материалов / Ю.С. Перегудов // Экология и промышленность России. –2021. –№25(2). –С. 34–40. DOI: 10.18412/1816–0395-2021-2-34-40.

75. Пиковский, Ю. И. Проблема диагностики и нормирования загрязнения почв нефтью и нефтепродуктами / Ю. И. Пиковский, А. Н. Геннадиев, С. С. Чернянский, Г. Н. Сахаров // Почвоведение. – 2003. – №9. – С. 1132–1140.

76. Пилецкая, О.А. Ферментативная активность черноземовидной почвы при загрязнении нефтью и дизельным топливом/ О.А. Пилецкая // Агрохимия. – 2024. –№12. –С. 72–80. DOI:10.31857/S0002188124120107.

77. ПНД Ф 16.1:2.2.22-98. Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в минеральных, органогенных, органоминеральных почвах и донных отложениях методом ИК-спектроскопии. –М., 2005. – 21 с

78. Пospelова, И.Г. Термические методы удаления нефти и нефтепродуктов из почвы / И.Г. Пospelова, И.В. Возмищев, В.Н. Кузьмин // Нефтяная провинция. –2021. – №2(26). – С.154-162.

79. Приоритет: С-Верад Био: сайт. – Киреевск, 2002. –URL: <https://sverad.ru> (дата обращения: 29.09.2025). –Режим доступа: открытый. – Текст: электронный.

80. 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.

81. Родина, Н.С. Совершенствование оценки антропогенного воздействия на окружающую среду разливов нефти от затонувших судов: дис... канд. техн. наук: 2.10.2 / Н.С. Родина. – Н. Новгород, 2025. – 153 с.

82. Рябцева, Н. Д. Изучение каталитических процессов микробного окисления нефтяных углеводородов / Н. Д. Рябцева, В.С. Никитина, М. И Абдуллин, Р. Ф. Багаутдинов, А. А. Кадилов // Вестник Башкирского университета. –2016. –Т.21, №2. –С. 308–313.

83. Салтыкова, С. Н. Сорбция ионов никеля зольными остатками горючих сланцев Ленинградского месторождения / С. Н. Салтыкова, К. Г. Карапетян, А. Д. Коршунов, И. В. Дорош // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2024. – Т. 24, № 6. – С. 1003–1014. DOI:10.17308/sorpchrom.2024.24/12587.

84. Синицын, А.П. Имобилизованные клетки микроорганизмов / А.П. Синицын, Е.И. Райнина, В.И. Лозинский, С.Д. Спасов. М.: Изд-во МГУ, 1994. –С. 288.

85. Собянина, Д.О. Неорганический нефтесорбент на основе фосфатного пеностекла системы $K_2O - (Mg, Ca)O - P_2O_5$: дис... канд. техн. наук: 05.17.01 / Д.О. Собянина. – СПб, 2022. – 133 с.
86. Собянина, Д.О. Неорганический нефтесорбент на основе фосфатного пеностекла системы $K_2O - (Mg, Ca)O - P_2O_5$: автореферат дис. канд. техн. наук: 05.07.01 / Д.О. Собянина // Санкт-Петербург. – 2012. – 20 с.
87. Созина, И.Д. Микробиологическая ремедиация нефтезагрязненных почв / И.Д. Созина, А.С. Данилов // Записки Горного института. – 2023. – Т. 260. – С. 297–312. DOI: 10.31897/PMI.2023.8.
88. Солнцева, Н.П. Общие закономерности трансформации почв в районах добычи нефти (формы проявления, основные процессы, модели) / Н.П. Солнцева. М.: Наука, 1988. –С. 23–42.
89. Тимергазина, И. Ф. К проблеме биологического окисления нефти и нефтепродуктов углеводородокисляющими микроорганизмами / И. Ф. М, Л. С. Переходова // Нефтегазовая геология. Теория и практика. – 2012. – Т. 7, № 1. – С. 15.
90. Тишин, А.С. Сравнение зарубежного и отечественного опыта в очистке почв и грунтов, загрязненных нефтепродуктами / А.С. Тишин, Ю.Р. Тишина // Международный научно-исследовательский журнал. –2021. –№10 (112), Ч.1. –С. 106–112. DOI:10.23670/IRJ.2021.112.10.018.
91. Филатов, Д. А. Процессы биогенного разложения химических соединений, входящих в состав нефтей в окружающей среде: экологические аспекты / Д. А. Филатов, В. С. Овсянникова // Экологический вестник России. – 2020. – № 1. – С. 28–31.
92. Фонарева, К.А. Сорбция нефтепродуктов олиэтилентерефталатным волокном и его регенерация центробежным способом: дис... канд. техн. наук: 05.17.08 / К.А. Фонарева. – Уфа, 2017. – 158 с.
93. Фролов, Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю.Г. Фролов. – М.: ООО ТИД «Альянс», 2004. – 484 с.
94. Ходжаева, Г. К. Оценка риска аварийности нефтепроводных систем в аспекте геодинамических процессов: Монография / Г.К. Ходжаева. – Нижневартовск: Изд-во Нижневарт. гос. ун-та, 2016. – 132 с.
95. Хорошави, Л.Б. Лазерные фосфатные стекла / Л.Б. Хорошави. – М.: Наука, 1980. – 352 с.
96. Цыбульская, О.Н. Неорганические сорбенты для очистки воды от нефтепродуктов на основе минерального и техногенного сырья: получение, применение, регенерация / О.Н.

Цыбульская, Т.В. Ксеник, А.А. Юдаков, А.В. Перфильев // Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук. – 2024. – №6. – С. 104–126.

97. Черняев, В.А. Кинетика поглощения нефти и нефтепродуктов сорбентами на основе пенополиуретанов: дис... канд. техн. наук: 02.00.04 / В.А. Черняев. – СПб, 2017. – 160 с.

98. Чжунмин, Я. Лазерные фосфатные стекла / Я. Чжунмин. – М.: Наука, 1980. – 352 с.

99. Экосорб: Сорбент Унисорб-Био: сайт. – Красноярск, 2009. – URL: <https://ecosorb.ru> (дата обращения: 29.09.2025). – Режим доступа: открытый. – Текст: электронный.

100. Яценко, Е.А. Разработка составов легкоплавких фосфатных стекломалевых покрытий для алюминия на основе композиций в системе $R_2O - TiO_2 - Al_2O_3 - B_2O_3 - P_2O_5$ / Е.А. Яценко // Физика и химия стекла. – 2011. – Т. 37. – № 1. – С. 390–392.

101. Abodunrin O. D. A review on borate bioactive glasses (BBG): effect of doping elements, degradation, and applications / O. D. Abodunrin, K. El Mabrouk, M. Bricha // Journal of Materials Chemistry B. –2023. –V. 5. DOI: 10.1039/d2tb02505a.

102. Adnan, B. Al-H. Principles of microbial degradation of petroleum hydrocarbons in the environment / B. Al-H. Adnan, M.A. Dragh, S. Li, A. Alhujaily, H.A. Abbood, X. Zhang, F. Ma // Egyptian journal of aquatic research. –2018. –V. 44, №2. –P.71-76. DOI: 10.1016/j.ejar.2018.06.001.

103. Akram, M. Antibacterial properties of bioactive glasses // M. Akram, R. Hussain // Clinical applications of biomaterials. –2017. DOI:10.1007/978-3-319-56059-5_11.

104. Al Dhabaan, F. A. Mycoremediation of crude oil contaminated soil by specific fungi isolated from Dhahran in Saudi Arabia / F. A. Al Dhabaan // Saudi journal of biological sciences. – 2021. –V.28, №1. – pp. 73-77. DOI: 10.1016/j.sjbs.2020.08.033.

105. Ambaye, T. G. Remediation of soil polluted with petroleum hydrocarbons and its reuse for agriculture: Recent progress, challenges, and perspectives / T. G. Ambaye, A. Chebbi, F. Formicola, S. Prasad, H. Gomez [etc.] // Chemosphere. –2022. – V. 293. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.133572.

106. Bayer G. Foaming of borosilicate glasses by chemical reactions in the temperature range 950–1150°C / G. Bayer // Journal non-crystal solids. – 1980. – V. 38–39, Part 2. – P. 855.

107. Bhaduri, D. A review on effective soil health bio-indicators for ecosystem restoration and sustainability / D. Bhaduri, D. Sihi, A. Bhowmik, B. C. Verma, S. Munda, B. Dari // Frontiers in microbiology. –2022. V.13. DOI: 10.3389/fmicb.2022.938481.

108. Bonnet, M. Bacterial culture through selective and non-selective conditions: the evolution of culture media in clinical microbiology / M. Bonnet, J.C. Lagier, D. Raoult, S. Khelaifia // New microbes and new infections. –2019. –V.34. DOI: 10.1016/j.nmni.2019.100622

109. Borrajo, J.P. Influence of the network modifier content on the bioactivity of silicate glasses / J.P. Borrajo, S. Liste, J. Serra, P. González, S. Chiussi [etc.] // Key engineering materials. – 2003. –V. 254-256. –pp. 23-26. DOI:/10.4028/www.scientific.net/kem.254-256.23
110. Brow, R.K. Review: The structure of simple phosphate glasses / P.K. Brow // Journal of non-crystalline solids. –2000. – V. 263–264. –P. 1-28, DOI:10.1016/S0022-3093(99)00620-1.
111. Bryanskaya, A.V. Theoretical and practical issues of hydrocarbon biological oxidation by microorganisms / A.V. Bryanskaya, Y.E. Uvarova, N.M. Slynko // Russian journal of genetics: Applied research. –2015. –V. 5. –P. 383–393. DOI: 10.1134/S2079059715040036.
112. Bukharina, I.L. Effect of inoculating the root system of plants with endophyte *Cylindrocarpum magnusianum* on plant performance when exposed to heavy metal salts / I.L. Bukharina, N.A. Islamova, M.A. Lebedeva // Russian agricultural science. – 2021. –V. 47. –pp. 42–47. DOI:10.3103/S1068367421010067.
113. Choudhary, B.P. Phosphate glasses: Synthesis, properties and applications / B.P. Choudhary, N.B. Singh // Advances in glass research. Advances in material research and technology. – 2023. –pp.79-112. DOI: 10.1007/978-3-031-20266-7_3
114. Dabizha, O.N. Mechanochemical modification of zeolite rocks with polyacrylamide for the preparation of oil sorbents / O.N. Dabizha, T.V. Khamova, O.A. Shilova // Inorganic materials. – 2023. –V. 59. –P. 1127–1139. DOI: 10.31857/S0002337X23100032.
115. Demey, H. Boron removal from aqueous solutions by using a novel alginate-based sorbent: comparison with Al_2O_3 particles / H. Demey // Polymers. –2019. –V.11, № 9.
116. Denisova, O.V. Carbon materials for immobilization of biologically active substances / O.V. Denisova, I. I. Rastvorova // Key engineering materials. –2020. –№1. –pp.52-57. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.836.52.
117. Dognini, C. Mechanical and acoustical properties of mycelium-based composites from spent mushroom substrates / C. Dognini, M.de B. Bonis, J. Pecchia, L.E. Depero, B. Gürsoy // Discover materials. –2026. –V.6, №73. DOI:10.1007/s43939-026-00552-3.
118. Dolatto, R.G. Aromatic hydrocarbons extracted by headspace and microextraction methods in water-soluble fractions from crude oil, fuels and lubricants / R.G. Dolatto, G.D. Pont, H.S. Vela // Analytical sciences. – 2023. – V. 39. – P. 573-587.
119. El Gheriany, A.I. Oil spill sorption capacity of raw and thermally modified orange peel waste / A.I. El Gheriany, F.A. El Saqa, Amer A.A. El Razek, M. Hussein / Alexandria engineering journal. – 2020. – V. 59. – P. 925–932. DOI: 10.1016/j.aej.2020.03.024.
120. El-Hanafy, A. A. Characterization of native fungi responsible for degrading crude oil from the coastal area of Yanbu, Saudi Arabia / A. A. El-Hanafy, E. M. Anwar [etc.] // Biotechnology

and biotechnological equipment. –2017. –V.31, №1. –pp. 105–111. DOI:10.1080/13102818.2016.1249407.

121. Ellakwa, T.E. Reviewing and exploring boron oxide's role in bioactive glasses: a synthesis of modeling and applications / T.E. Ellakwa, A. Ellakwa, A.S. Abu-Khadra [etc.] // *Journal of the Australian ceramic society*. –2025. –V.61. –pp. 719-735. DOI:10.1007/s41779-024-01103-w.

122. Feng, Q. *Fusarium equiseti*-inoculation altered rhizosphere soil microbial community, potentially driving perennial ryegrass growth and salt tolerance / Q. Feng, S. Cao, S. Liao // *Science of the total environment*. –2023. –V.873. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2023.162153

123. Fernandes, H. R. Bioactive glasses and glass-ceramics for healthcare applications in bone regeneration and tissue engineering / H. R. Fernandes, A. Gaddam, A. Rebelo, D. Brazete, G.E. Stan [etc.] // *Materials*. –2018. –V.11, №12. DOI: 10.3390/ma11122530.

124. Ganesan, M. Bioremediation by oil degrading marine bacteria: An overview of supplements and pathways in key processes / M. Ganesan, R. Mani, S. Sai, M.K. Awasthi, R. Rajagopal [etc.] // *Chemosphere*. –2022. –V. 303 (Pt.1). DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.134956.

125. Gaur, V. K Sustainable strategies for combating hydrocarbon pollution: Special emphasis on mobil oil bioremediation / V. K. Gaur, K. Gautam, P. Sharma, P. Gupta, S. Dwivedi [etc.] // *Science of the total environment*. –V. 832. –2022. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.155083.

126. Gong, X. Recycling waste incineration fly ash to prepare foam glass as building insulation material / X. Gong, T. Shi, Z. Zhong // *Journal of material cycles waste management*. – 2023. – V. 25. – P. 3584–3592. DOI:10.1007/s10163-023-01781-x.

127. Gote, M.G. Advanced synthetic and bio-based sorbents for oil spill clean-up: a review of novel trends / M.G. Gote, H.H. Dhila, S.R. Muley // *Nature environment and pollution technology. An international quarterly scientific journal*. –2023. –V.22, №1. –pp.39-61. DOI: 10.46488/NEPT.2023.v22i01.004

128. Hailan, S.M. Removal of oil spills from aqueous systems by polymer sorbents / S.M. Hailan, I. Krupa, G. McKay // *International journal of environmental science and technology*. –2025. – V.22. –P. 3833–3854. DOI: 10.1007/s13762-024-05959-0.

129. Hakeim, O.A., Investigation of Egyptian *Chorisia* spp. fiber as a natural sorbent for oil spill cleanup / O.A. Hakeim, F. Abdelghaffar, K.L. El-Gabry // *Environmental technology & Innovation*. – 2022. – V. 25. DOI: 10.1016/j.eti.2021.102134.

130. Hammouda, S. Recent advances in developing cellulosic sorbent materials for oil spill cleanup: a state-of-the-art review / S. Hammouda, Z. Chen, C. An, K. Lee // *Journal of cleaner production*. – 2021. – V. 311. DOI: 10.1016/j.jclepro.2021.127630.

131. Hasanov, G. Theoretical substantiation of process of rectification of oil-polluted soil / G. Hasanov, F. Abdulaev, I. Latifov // International conference of environment: Survival and sustainability. –2007. –pp. 3433–3442.
132. Hasanov, G.S. Optimization of the cleaning process of oil-contaminated soils using DEO / G.S. Hasanov, A.I. Babayev, E.A. Guseinova, K.M. Ismailova, R.G. Hasanov // 16th International conference on applications of fuzzy systems, soft computing and artificial intelligence tools ICAFS-2023. Lecture notes in networks and systems. –2025. –V.1142. –P.363-371. DOI: 10.1007/978-3-031-72506-7_48.
133. Heidari, M.K. Superhydrophobic and super-oleophilic natural sponge sorbent for crude oil/water separation / M.K. Heidari, M. Fouladi, H.A. Sooreh, O. Tavakoli // Journal of water process engineering. –2022. –V. 48. DOI: 10.1016/j.jwpe.2022.102783.
134. Hench, L. L. Biocompatibility of silicates for medical use / L. L. Hench, J. Wilson // Ciba foundation symposium on chemistry and biology of pteridines. –1986. –V.121. –pp. 231-246. DOI:10.1002/9780470513323.ch14.
135. Hu, C. Sodium alginate microspheres loaded with purple phosphorus-based immobilized microorganisms for oilfield wastewater purification and heavy oil viscosity reduction / C. Hu, L. Yang, Z. Du, M. Wang, Z. Xi // International journal of biological macromolecules. –2025. –V.306 (Pt.3). DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2025.141642.
136. Hujová, M. Influence of fining agents on glass melting: A review, Part 1 / M. Hujová, M. Vernerová // Ceramics-Silikáty. –2017. –№61 (2). –P. 119-126.
137. Jouin, J. Insulating phosphoric acid-based geopolymer foams with water and high temperature resistance / J.N.N. Fekoua, L. Ouamara, E. Piole, A. Gharzouni // Construction and building materials. – 2023. – V. 398. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2023.132406.
138. Karapetyan, K. G. Foamed glassy phosphate materials for biosorbents / K. G. Karapetyan, O. V. Denisova // Materials Science Forum. –2021. –V.1040. –pp.41-46. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.1040.41.
139. 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. – № 3. – pp. 49–55. DOI 10.17580/or.2025.03.09.
140. Kim, H. Highly efficient and recyclable polyolefin-based magnetic sorbent for oils and organic solvents spill cleanup / H. Kim, H. G. Zhang, M. Wu, J. Guo, C. Nam // Journal of hazardous materials. – 2021. – V. 419. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.126485.
141. 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. – 2014. – V. 70, №11 – 12, – P. 425 – 428.

142. Kovačević, A. Non-woven sorbent based on recycled jute fibers for efficient oil spill clean-up: from production to biodegradation / A. Kovačević, M. Radoičić, D. Marković, M. Ponjavić, J. Nikodinovic-Runic, M. Radetić // *Environmental technology and innovation*. –2023. – V. 31. DOI: 10.1016/j.eti.2023.103170.
143. Kuppan, N. A comprehensive review of sustainable bioremediation techniques: Eco friendly solutions for waste and pollution management / N. Kuppan, M. Padman, M. Mahadeva, S. Srinivasan, R. Devarajan // *Waste management bulletin*. –2024. –V.2, №3. – P. 154-171. DOI: 10.1016/j.wmb.2024.07.005.
144. Lifshits, S. Effect of oil pollution on the ecological condition of soils and bottom sediments of the arctic region (Yakutia) / S. Lifshits, Y. Glyaznetsova, L. Erofeevskaya, O. Chalaya, I. Zueva // *Environmental pollution*. –2021. –V. 288. DOI: 10.1016/j.envpol.2021.117680
145. Mancuso, E. Sensitivity of novel silicate and borate-based glass structures on *in vitro* bioactivity and degradation behavior / E. Mancuso, O. Bretcanu, M. Marshall, K.W. Dalgarno // *Ceramics international*. –2017. –V.43, №15. –pp.12651-12657. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.06.146.
146. Marzouk, M.A. Preparation and characterization of nano glass–ceramics from CeO₂-doped Li₂O-SiO₂ system for dental applications / M.A. Marzouk, H.A. Elbatal, F.H. Elbatal [etc] // *Silicon*. –2024. –V.16. –pp. 1881–1892. DOI:10.1007/s12633-023-02819-3
147. Matilda, M.I. Bioremediation of oil spill: concept, methods and applications / M.I. Matilda, H.S. Samuel // *Discover chemistry*. –2024. –V.1, № 42. DOI: 10.1007/s44371-024-00038-2.
148. Michalak, I. State of the art for the biosorption process—A review / I. Michalak, K. Chojnacka, A. Witek-Krowiak // *Applied biochemistry and biotechnology*. –2013. –V. 170. –pp.1389–1416. DOI:10.1007/s12010-013-0269-0
149. Mohammadi-Sichani, M.M. Bioremediation of soil contaminated crude oil by Agaricomycetes / M.M. Mohammadi-Sichani, M.M. Assadi, A. Farazmand [etc] // *Journal of environmental health science and engineering*. –2017. – V. 15, 8. DOI:10.1186/s40201-016-0263-x
150. Muñoz, F. Phosphate Glasses / F. Muñoz, J. Rocherullé, I. Ahmed, L. Hu // *Springer handbook of glass*. –2019. –pp.553-594. DOI: 10.1007/978-3-319-93728-1_16.
151. Mysen, B. Silicate glass and melts. Properties and structure / B. Mysen, P. Richet // *Developments in geochemistry* 10. –2005. –P.525
152. Osman, A.I. Methods to prepare biosorbents and magnetic sorbents for water treatment: A review / A.I. Osman, E.M.A. El-Monaem, A.M. Elgarahy [etc] // *Environmental chemistry letters*. – 2023. –V.21. –pp. 2337–2398. DOI: 10.1007/s10311-023-01603-4.
153. Ossai, I.C. Remediation of soil and water contaminated with petroleum hydrocarbon: A review / I.C. Ossai, A. Ahmed, A. Hassan, F.S. Hamid // *Environmental technology and innovation*. – 2020. –V.17. DOI: 10.1016/j.eti.2019.100526.

154. Pantulap, U. Bioactive glasses incorporating less-common ions to improve biological and physical properties / U. Pantulap, M. Arango-Ospina, A.R. Boccaccini // *Journal of materials science: Materials in medicine*. –2022. –V.33, №3. DOI:10.1007/s10856-021-06626-3
155. Pasumarthi, R., Biodegradation of crude oil by *Pseudomonas aeruginosa* and *Escherichia fergusonii* isolated from the Goan coast / R. Pasumarthi, S. Chandrasekaran, S. Mutnuri // *Marine pollution bulletin*. –V. 76, №1–2. –2013. –P. 276-282 DOI: 10.1016/j.marpolbul.2013.08.026.
156. 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 pollution*. – 2014. – № 225. – P. 1959-1971.
157. Sarpong, K. The development of molecularly imprinted polymers in the clean-up of water pollutants: A review / K. Sarpong, W. Xu, W. Huang, W. Yang // *American journal of analytical chemistry*. –2019. –V.10. –P.202-226. DOI: 10.4236/ajac.2019.105017.
158. Scarinci, G. Glass foams. Chapter 2.7 / G. Scarinci, G. Brusatin, E. Bernardo // *Cellular ceramics: structure, manufacturing, properties and applications*. – 2005. – P. 158-176. ISBN: 9783527313204.
159. Shah, F. A. Fluoride-containing bioactive glasses: Glass design, structure, bioactivity, cellular interactions, and recent developments / F. A. Shah // *Material science engineering. C, Materials biological application*. –2016. DOI: 10.1016/j.msec.2015.08.064.
160. Shapkin, N.P. Hybrid composite materials based on natural layered silicates / N.P. Shapkin, I.G. Khal'chenko, A.E. Panasencko [etc.] // *Inorganic materials*. –2018. –V.54. –pp. 965–969. DOI:10.1134/S0020168518090145.
161. Stocks, S.R. The mineral–collagen interface in bone / S.R. Stock // *Calcified tissue international*. –2015. –V.97. –pp. 262–280. DOI: 10.1007/s00223-015-9984-6
162. Tarabukin, D.V. Biosorbents based on esterified starch carrying immobilized oil-degrading microorganisms / D.V. Tarabukin, M.A. Torlopov, T.N. Shchemelinina // *Journal of biotechnology*. –2017. –V. 260. –P. 31–37. DOI: 10.1016/j.jbiotec.2017.08.024.
163. Tziros, G.T. *Fusarium equiseti* as an emerging foliar pathogen of lettuce in greece: identification and development of a real-time PCR for quantification of inoculum in soil samples / G.T. Tziros, A. Samaras, G.S. Karaoglanidis // *Pathogens*. –2022. –V.11. DOI:10.3390/pathogens11111357
164. Uloaku, M.I. A systematic review on the effectiveness of remediation methods for oil contaminated soils / M.I. Uloaku, J. A. Samuel, A.O. Ifelebuegu // *Environmental advances*. –2022. –V. 9. DOI: 10.1016/j.envadv.2022.100319.
165. Vaiani, L. Ceramic materials for biomedical applications: An Overview on properties and fabrication processes / L. Vaiani, A. Boccaccio, A.E. Uva [etc] // *Journal of functional biomaterials*. – 2023. –V.14, №3. DOI: 10.3390/jfb14030146.

166. Vasilyeva, G.K. Remediation of soils polluted by oil industries / G.K. Vasilyeva, E.R. Strikeover, J.J. Ortega-Calvo // *Soil remediation science and technology. The Handbook of environmental chemistry.* – 2024. – V.130. – P. 191-234. DOI:10.1007/698_2024_1080
167. Vidal, R. R. Oil removal from crude oil-in-saline water emulsions using chitosan as biosorbent / R. R. Vidal, J. Desbrières, R. Borsali, E. Guibal // *Separation science and technology.* – 2020. – V. 55, №5. – pp. 835–847. DOI:10.1080/01496395.2019.1575879
168. Vieira, C.K. Arbuscular mycorrhizal fungal highways – What, how and why? / C.K. Vieira, M. N. Marascalchi, M., Rozmoš, O. Benada, V. Belova, J. Jansa // *Soil biology and biochemistry.* – 2025. – V. 202. DOI: 10.1016/j.soilbio.2024.109702.
169. Wang, S. Characterization of porous cordierite ceramics prepared from fly ash and natural minerals / S. Wang, H. Wang, Z. Chen, R. Ji, L. Liu, X. Wang // *Ceramics international.* – 2019.
170. Wyszowska, J. Revitalization of soil contaminated by petroleum products using materials that improve the physicochemical and biochemical properties of the soil / J. Wyszowska, A. Borowik, M. Zaborowska, J. Kucharski // *Molecules.* – 2024. – V. 29, №24. DOI:10.3390/molecules29245838.
171. Xue, Y. Experimental investigation on electromagnetic induction thermal desorption for remediation of petroleum hydrocarbons contaminated soil / Y. Xue, L. Chen, L. Xiang, Y. Zhou, T. Wang // *Journal of environmental management.* – 2023. – V.328. DOI: 10.1016/j.jenvman.2022.117200
172. 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, №11 – 12. – P. 390-392.
173. Yutong, L. An architectural exfoliated-graphene carbon aerogel with superhydrophobicity and efficient selectivity / L. Yutong, W. Huiqing, L. Yun // *Materials & Design.* – 2019. – V. 184. DOI: 10.1016/j.matdes.2019.108134.
174. Zhang, L. Arbuscular mycorrhizal fungi conducting the hyphosphere bacterial orchestra / L. Zhang, J. Zhou, T.S. George, E. Limpens, G. Feng // *Trends in plant science.* – 2022. – V.27, №4. – P. 402-411. DOI: 10.1016/j.tplants.2021.10.008.
175. Zhang, L. Efficient removal of selenate in water by cationic poly(allyltrimethylammonium) grafted chitosan and biochar composite / L. Zhang, C. Jiang Sunny, G. Yuntao // *Environmental research.* – 2021. – V. 194. DOI: 10.1016/j.envres.2020.11066

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Акт внедрения

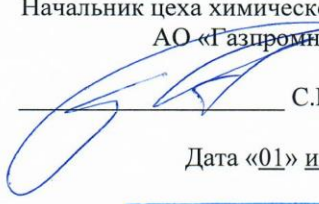


АО «ГАЗПРОМНЕФТЬ-ННГ»

629807, Российская Федерация, Тюменская обл., ЯНАО, г. Ноябрьск, ул. Ленина, д. 59/87, Тел.+ 7 (3496) 37-62-22, E-mail: NNG_UKK@yamal.gazprom-neft.ru, Сайт: <https://nng.gazprom-neft.ru>
ИНН 8905000428, КПП 890501001, ОГРН 1028900703963, ОКПО 05778425

УТВЕРЖДАЮ

Начальник цеха химического анализа
АО «Газпромнефть-ННГ»


С.Б. Бакланов

Дата «01» июня 2025 г.

АО «Газпромнефть-ННГ»
Цех химического анализа

АКТ

о внедрении результатов
кандидатской диссертации
Дорош Инны Васильевны

по научной специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ

Рабочая комиссия АО «Газпромнефть-ННГ» в составе:

Председатель: С.Б. Бакланов – начальник ЦХА;

Члены комиссии: Колодин С.Н. – технолог ЦЭБ, Валеева А.М. – ведущий инженер ЦХА

составили настоящий акт о том, что результаты диссертации на тему «**Технология получения сорбентов-носителей на основе стеклообразных фосфатных удобрений для интенсификации очистки нефтезагрязнённых почв**», представленной на соискание ученой степени кандидата наук, использованы при синтезе стекла с различными вспенивателями и модифицирующими добавками, с последующей активацией их поверхности нефтедеструкторами при разработке:

1. Новой линейки фосфатных нефтесорбентов и сорбентов-носителей для ликвидации аварийных разливов нефтепродуктов на объектах добычи, транспортировки и переработки нефти в особо сложных климатических условиях и агрессивных средах.

2. Рекомендаций по применению полученных сорбентов и сорбентов-носителей в качестве метода утилизации отходов химической лаборатории, а также в качестве фильтров на очистных сооружениях.

3. Рекомендаций по внедрению новых методик оценки эффективности нефтесорбентов и сорбентов-носителей с помощью методов химического анализа.

Использование указанных результатов позволит расширить область применения фосфатных сорбционных материалов, как в качестве нефтесорбентов, так и в качестве биосорбентов без необходимости их сбора после сорбции.

Председатель комиссии

Начальник ЦХА

Бакланов С.Б.

Члены комиссии:

Технолог ЦЭБ

Колодин С.Н.

Ведущий инженер ЦХА

Валеева А.М.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б **Заявка на изобретение**

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

24.03.2025	W25017797	2025106947
<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		
☐ (86) (регистрационный номер международной заявки и (дата международной подачи, установленные получаемым ведомством) ☐ (87) (номер и дата международной публикации международной заявки) ☐ (96) (номер европейской заявки и дата ее подачи) ☐ (97) (номер и дата публикации европейской заявки)	АДРЕС ДЛЯ ПЕРЕПИСКИ (почтовый адрес, факс или электронная почта) 199106, Россия, 199106, г. Санкт-Петербург, В.О., 21 линия, д. 2, Патентно-лицензионный отдел (199106, Rossiya, 199106, g. Sankt-Peterburg, V.O., 21 liniya, d. 2) Телефон: 3288484 Факс: Адрес электронной почты: patent@spmi.ru АДРЕС ДЛЯ СЕКРЕТНОЙ ПЕРЕПИСКИ (закладывается при подаче заявки на секретное изобретение)	
ЗАЯВЛЕНИЕ о выдаче патента 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 ФОСФАТНЫЙ СОРЕБЕНТ – НОСИТЕЛЬ		
(71) ЗАЯВИТЕЛЬ (фамилия, имя, отчество (последнее – при наличии) физического лица или наименование юридического лица (ссылка на учредительному документу), место жительства или место нахождения, название страны и почтовый индекс) федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II» (federalnoe gosudarstvennoe biudzhethnoe obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego obrazovaniia «Sankt-Peterburgskii gornyi universitet imperatritsy Ekateriny II») 199106, Россия, 199106, г. Санкт-Петербург, В.О., 21 линия, д. 2 (199106, Rossiya, 199106, g. Sankt-Peterburg, V.O., 21 liniya, d. 2)		ИДЕНТИФИКАТОРЫ ЗАЯВИТЕЛЯ ОГРН 1 02 78 00 50759 1 КПП ИНН СНИЛС ДОКУМЕНТ (вид, серия, номер) КОД СТРАНЫ (если он установлен) RU
☒ изобретение создано за счет средств федерального бюджета Заявитель является: ☐ государственным заказчиком ☐ муниципальным заказчиком исполнитель работ (указать наименование) ☒ исполнителем работ по: ☒ государственному контракту ☐ муниципальному контракту ☐ соглашению о предоставлении субсидии ☐ гранту ☒ государственному заданию ☐ инициативному заданию заказчик работ (указать наименование) Министерство науки высшего образования РФ		

Общее количество документов в листах	31	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 В
Рынок биосорбентов

Таблица В.1 – Информация о рынке биосорбентов

Наименование	Основа	Назначение	Сорбционная емкость	Температура, °С	Цена	Производитель	Период биоразложения	Срок
Верт-С БИО	-вспученный вермикулит -бактерии	почва	7 кг на 1 кг	–40 до +50	-	МИДАВ	-	не ограничен
Профсорб ЭКО	мох	почва/вода	8 г/г	–50 до +60	-	Терраэкология	-	не ограничен
Профсорб УЛЬТРА	вспученный вермикулит	почва/вода	8 г/г	–50 до +60	49 р. за 1 кг	Терраэкология	-	не ограничен
Лессорб-Экстра	-сфагновый мох -бактерии	почва/вода	8–15 г/г	-50 до +60	70,6 р. за 7 кг	Лессороб	-	не ограничен
Унисорб Био	-вспененный карбамид -бактерии	почва/вода	5,9 кг на 1 кг	-5 до +40	54 р. за 10 кг	ЭКОСОРБ РФ	-	биоактивность 1 год
Ag-Sorb	целлюлоза	почва/вода	7,5–9,5 г/г	-50 до +60	80 р. за 1 кг	Естественные технологии	6 месяцев	не ограничен
Spill-Sorb	торф	почва/вода	5,9 кг на 1 кг	-50 до +60	1050 р. за 1 кг	Т-Е	-	не ограничен
Ньюсорб	торф	вода	4,6–9 г/г	-50 до +60	278 р. за 1 кг	ЛАРН-32	-	не ограничен

Продолжение таблицы В.1

БиоНьюсорб	-торф -бактерии	почва/вода	4,6–9 г/г	-50 до +60	334 р. за 1 кг	ЛАРН-32	90 сут.	нет информации
Норд	торф	вода	8–10 г/г	-50 до +60	233 р. за 1 кг	Северное море	-	не ограничен
Прототип сорбент- носитель / биосорбент	-вспененное удобрение -консорциум бактерий	почва/вода	0,9–1 г/г	-5 до +60	-	-	Не модифициро ванный ≈10 лет Модифицир ованный за ≈6-7 лет	3 года
Разрабатываем ый сорбент – носитель / биосорбент	-вспененное удобрение - эндотрофные грибы, стимуляторы	почва/вода	1,2–4,5 г/г	-30 до +60	514 р. за 1 кг 637 р. за 1 кг	-	Немодифици рованный ≈10 лет Модифицир ованный за ≈3-4 года	>3 лет