

УДК 544.723.21

DOI: 10.18799/24131830/2024/8/4484

Шифр специальности ВАК: 2.6; 2.6.7

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. Перина

Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II, Россия, г. Санкт-Петербург

[✉]Karapetyan_KG@pers.spmi.ru

Аннотация. Актуальность. Обусловлена необходимостью очистить почву и акватории, загрязненные отходами нефтяной и химической промышленности. Физико-химические методы являются одними из эффективных способов очистки при условии своевременного применения сорбентов для сбора загрязнений с поверхности акваторий и ландшафтов. Сорбционный метод является наиболее эффективным и экономически выгодным при сравнительно небольших масштабах загрязнения. Несмотря на многообразие существующих сорбентов, в большинстве случаев при ликвидации аварийных разливов, прежде всего, руководствуются экономической выгодой и значением нефтеёмкости сорбента. Однако редко обращают во внимания такие существенные критерии, как: 1) основное назначение (тип загрязняемой поверхности и характер загрязнения); 2) физико-химические свойства, включая структурные характеристики и кислотно-основные центры адсорбции; 3) особенности процессов нефтепоглощения либо адсорбции других загрязнителей. При учёте данных факторов появляется возможность разрабатывать и улучшать рецептуру сорбентов на основе фосфатных пеностёкол. Введение различных модифицирующих добавок в состав материала, вероятно, расширит их область использования. **Цель.** Отработка рецептурно-технологических особенностей получения новых фосфатных сорбентов применительно к их целевому назначению: для сбора разливов нефти и нефтепродуктов с почв либо с водных поверхностей. **Методы.** Гравиметрические, микроскопические спектроскопические, статистические и сравнительные методы. **Результаты и выводы.** Проведено сравнение сорбентов № 1 и 2 по физико-химическим свойствам, морфологии и эффективности очистки. На основании проведённых нами лабораторных исследований сделан вывод, что сорбент № 1 лучше подходит для сорбции с водных поверхностей, а сорбент № 2 – для очистки почв. Оба сорбента обладают потенциалом, позволяющим улучшить их технологические свойства. Это позволяет дорабатывать рецептуру данных материалов с последующей апробацией в лабораторных и в натуральных условиях, например, на местах разлива нефтепродуктов. Для этого можно изменить состав материала, используя иной вспениватель, применяя модифицирующие добавки и варьируя температурный режим обжига. Разработка новых составов и методов вспенивания сорбента позволит подобрать оптимальные характеристики для каждого типа загрязнения. Также предложено создание фосфатного биосорбента, получаемого путём иммобилизации грибов и бактерий на поверхность высокопористого носителя. В таком случае после сорбции загрязнения адсорбированные вещества подвергнутся биодеструкции с образованием безопасных продуктов, а сорбент выполнит роль удобрения.

Ключевые слова: сбор, очистка, утилизация, физико-химические свойства, фосфатный нефтесорбент, поверхность, загрязнители, рецептура, биосорбент, иммобилизация

Для цитирования: 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. Перина // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 8. – С. 227–240. DOI: 10.18799/24131830/2024/8/4484

UDC 544.723.21

DOI: 10.18799/24131830/2024/8/4484

Sorbents based on foamed phosphate glass for collecting petroleum oil products from contaminated soils and water surfaces

K.G. Karapetyan[✉], I.V. Dorosh, P.V. Zgonnik, A.D. Korshunov, A.I. Perina

Empress Catherine II Saint Petersburg Mining University, St. Petersburg, Russian Federation

[✉]Karapetyan_KG@pers.spmi.ru

Abstract. *Relevance.* The need to clean from pollution soils and water areas contaminated with oil and chemical industry wastes. Physico-chemical methods are one of the effective ways of cleaning, provided that sorbents are applied in time to collect contaminants from the surface of water areas and landscapes. Sorption is the most efficient and cost-effective method for relatively small scale pollution. Despite the variety of existing sorbents, in most cases when cleaning up accidental spills, first of all, economic benefits and oil capacity value of the sorbent are guided. However, such essential criteria as: 1) main purpose (type of polluted surface and nature of pollution); 2) physical and chemical properties, including structural characteristics and acid-base adsorption centers; 3) peculiarities of oil or other pollutants adsorption. Taking into account these factors, it is possible to develop and improve the formulation of sorbents based on phosphate foams. Introduction of various modifying additives into material composition is likely to expand their field of application. ***Aim.*** Development of formulation and technological features of obtaining new phosphate sorbents in relation to their intended purpose: for collecting oil and petroleum product spills from soil or water surfaces. ***Methods.*** Gravimetric, microscopic spectroscopic, statistical and comparative methods. ***Results and conclusions.*** The authors have compared sorbents no. 1 and 2 in terms of physical and chemical properties, morphology and cleaning efficiency. Based on our laboratory studies, we concluded that sorbent no. 1 is better suited for sorption from aqueous surfaces and sorbent no. 2 is better suited for soil cleaning. Both sorbents have the potential to improve their technological properties. This allows refining the formulation of these materials with further testing in laboratory and field conditions, for example, at oil spill sites. For this purpose, it is possible to change the material composition using a different foaming agent, applying modifying additives and varying the temperature mode of firing. Development of new compositions and methods of sorbent foaming will make it possible to select optimal characteristics for each type of contamination. The author proposed as well to create phosphate biosorbent obtained by immobilization of fungi and bacteria on the surface of highly porous carrier. In this case, after sorption of pollution, adsorbed substances will undergo biodegradation with the formation of safe products, and the sorbent will perform the role of fertilizer.

Keywords: collection, purification, utilization, physicochemical properties, phosphate oil sorbent, surface, contaminants, formulation, biosorbent, immobilization

For citation: Karapetyan K.G., Dorosh I.V., Zgonnik P.V., Korshunov A.D., Perina A.I. Sorbents based on foamed phosphate glass for collecting petroleum oil products from contaminated soils and water surfaces. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 8, pp. 227–240. DOI: 10.18799/24131830/2024/8/4484

Введение

Основными областями применения нефти является энергетика и нефтехимический синтез. В большинстве развитых стран нефть является основным источником энергии и применяется как сырьё для производства топлива. Другой, не менее важной, областью применения нефти является нефтехимия. На основе нефтепродуктов получают большинство растворителей, смазочных масел, пластмасс, композиционных материалов, связующих для лакокрасочной промышленности, косметических препаратов и многих других видов продукции. Самыми крупными производителями нефти являются: Россия, Саудовская Аравия, США, Иран и Ирак. Добыча, транспортировка и переработка (ДТП) нефти, является важным сектором мировой экономики, в котором

задействованы многие страны. В то же время при добыче, транспортировке и переработке нефти неизбежно происходит систематическое загрязнение окружающей среды углеводородами, что существенно увеличивает антропогенную нагрузку. Высокий уровень ДТП приводит к повышенному износу оборудования, что одновременно с влиянием человеческого фактора увеличивает риски аварий, приводящих к загрязнению природных ландшафтов и акваторий [1]. Это влечёт за собой деградацию земель, уже не способных к самовосстановлению из-за чрезмерных антропогенных нагрузок. Количество загрязнённых земель в процессе ДТП превышает количество восстановленных (рекультивированных). Перечень крупнейших аварий, приведённый в хронологическом порядке, показывает масштаб проблемы.

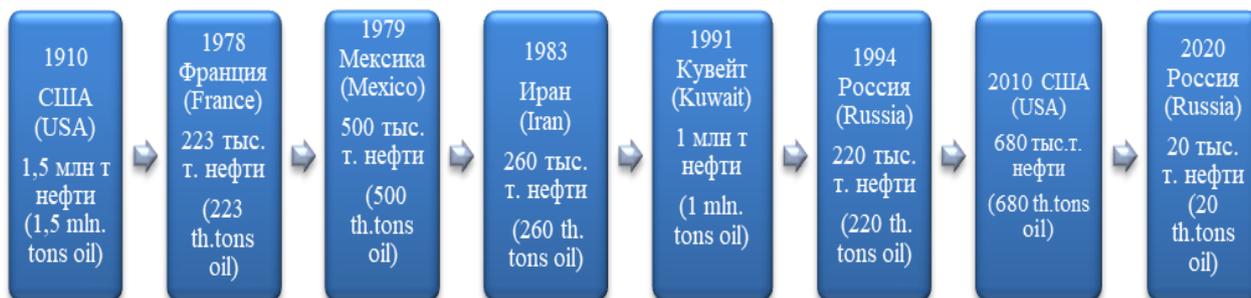


Рис. 1. Хронология масштабных разливов нефти в мире [составлено авторами]
Fig. 1. Chronology of the largest oil spills in the world [compiled by the authors]

На рис. 1 приведена хронология крупнейших случаев разливов нефти.

В результате аварийных разливов нефтепродуктов происходит деградация земель, гибель флоры, фауны, истощение водных ресурсов и многие другие негативные последствия [2]. Самовосстановление загрязнённых ландшафтов может занять многие десятки лет [3, 4]. Поэтому разработка методов и средств по сбору загрязнений различной природы с грунтов и водных поверхностей является важной составляющей частью устойчивого развития минерально-сырьевого комплекса [5, 6]. Существуют несколько методов удаления нефтепродуктов с загрязнённых поверхностей: механический, химический, биологический, термический. Эти методы целесообразно использовать совместно: например, физико-химический и биологический метод. Физико-химические методы, в свою очередь, подразделяются на «чисто» химические, приводящие к осаждению нефти с водных поверхностей либо разрушению нефтяных плёнок, и сорбционные, основанные на поглощении нефти теми или иными пористыми адсорбентами. Химические методы базируются на применении диспергентов, которые в большинстве своём являются высокотоксичными и наносят вред водным организмам, кроме того, нередко они вызывают вторичные загрязнения [7]. В силу указанных обстоятельств сорбционные технологии являются наиболее предпочтительными. В настоящее время используются сорбционные материалы органического [8–10], неорганического [11], синтетического [12] и биологического происхождения [13], каждый из которых имеет свои достоинства и недостатки. Отходы некоторых производств могут использоваться как материал для изготовления сорбентов [14–16]. К последним интересным разработкам в этой области относятся биоугли, которые косвенно можно считать биологическими сорбционными материалами, так как получают их из сельскохозяйственных отходов термическим воздействием – пиролизом [17]. Биоуголь имеет схожие характеристики с активированным углём, однако ему присущ недостаток, характер-

ный для большинства материалов, заключающийся во вторичном загрязнении и накоплении полиароматических соединений в почве [18].

Биологический метод обеспечивает не только сбор, но и более или менее полную переработку собранных загрязнений с использованием различных микроорганизмов, таких как грибы, водоросли, бактерии. Совместное применение сорбционных и биологических методов способствует ускорению процесса очистки и упрощает сбор, обеспечивая утилизацию отработанных сорбционных материалов за счёт биодеструкции и растворения адсорбента [19]. Даже при широком многообразии сорбционных материалов сохраняется проблема их оптимального подбора. В большинстве случаев редко учитывают характер загрязнённой поверхности, приписывая какому-либо одному конкретному сорбенту так называемую «универсальность» – возможность использования одного и того же сорбента как для водных поверхностей, так и для почв. Наиболее эффективными будут сорбенты, имеющие целевое назначение либо для очистки почв, либо для водных поверхностей (ВП). Некоторые авторы считают, что такие «универсальные» сорбционные материалы существуют [20, 21]. Для того, чтобы сделать корректные выводы относительно границ применения того или иного сорбционного материала, необходимо с одной стороны иметь представления о его физико-химических свойствах, а с другой – располагать результатами его реальной апробации. Большинство разрабатываемых сорбентов апробируется в лабораторных условиях и не доходят до производства в промышленных масштабах.

Проведённый анализ патентов показывает, что по запросу «очистка водных акваторий от нефтепродуктов» зарегистрировано 243 патента, из них: 1) 215 в России; 2) 13 патентов в Patent cooperation treaty (PCT); 3) 9 в Евразийском патентном ведомстве; 4) 5 в Казахстане; 5) 3 в СССР. Наибольшее количество изобретений наблюдается в 2017 и 2019 гг. [22]. При этом по запросу «очистка почв от нефтепродуктов» зарегистрирован 1231 патент, из них: 1) 962 в России; 2) 45 патентов в PCT;

3) 98 в Евразийском патентном ведомстве; 4) 122 в Казахстане; 5) 4 в СССР. Исходя из этих данных, можно сделать вывод о том, что количество зарегистрированных патентов по запросу «очистка почв от нефтепродуктов» превосходит количество патентов по запросу «очистка водных акваторий» [22].

Между количеством патентов, выдаваемых поисковыми системами по двум указанным запросам, наблюдается разница почти в 5 раз. Это может быть обусловлено тем, что количество аварийных разливов нефти в почву, происходящих на 2017–2019 гг. в РФ, намного больше, чем разливы нефти на водных поверхностях. Рост количества аварийных нефтеразливов требует разработки и внедрения усовершенствованных методов ликвидации с последующей рекультивации. Рекультивация, восстановление загрязнённых земель, – это трудоёмкий процесс, который не ограничивается лишь сорбцией нефтепродуктов с загрязняемой поверхности и состоит из технологического и биологического этапа. Предполагается, что сорбция нефтепродуктов с почв имеет немалое количество особенностей, усложняющих выбор материала. Во-первых, следует учитывать сложный геохимический состав почв. Во-вторых, процесс подготовки к рекультивации требует определённого времени. В-третьих, для корректного выбора технологии необходимо обладать всесторонними знаниями в области химии, биологии, биохимии, геохимии и геоэкологии.

Сложность подбора сорбентов усложняется отсутствием единой базы. Под единой базой следует понимать базу данных (БД) всех имеющихся на рынке нефтесорбентов. Наличие общей БД позволило бы проводить многофакторное сравнение сорбентов между собой, тем самым оптимизировать выбор и прогнозировать эффективность в зависимости от заявленных критериев, влияющих на процесс сорбции [23, 24].

Таким образом, подбор сорбента для сбора углеводородов не ограничивается одними лишь экономическими критериями. Пристального внимания требует определение типа загрязняемой поверхности и факторов, которые бы обеспечивали высокую эффективность очистки. Так, например, для очистки ВП будут важны критерии фазового состояния нефтепродуктов и толщина плёнки на поверхности. В случае с грунтами наблюдается более сложная картина. Помимо сорбции на загрязнённой поверхности происходит проникновение загрязняющих веществ в толщу почвогрунта через открытую порозность частиц почвы. Загрязнения также проникают в открытые поры горных пород и грунтов. Геохимический состав почв каждой загрязнённой территории уникален, что резко усложняет методику подбора подходящего адсорбента. Важным фактором также является застарелость загрязнённой

почвы. Свежие загрязнения, возникшие не ранее чем 3–5 месяцев назад, содержат гораздо больше летучих углеводородов, которые с течением времени испаряются. После этого применение физико-химических методов очистки становится нерентабельным либо, в принципе, невозможным. Например, застарелые загрязнения почв тяжёлыми углеводородами (нефтешламы) уже практически невозможно очистить с помощью физико-химических методов. Большое многообразие грунтов и почв обуславливают актуальность продолжения исследований в области совершенствования сорбционных технологий очистки ландшафтов.

Перспективными для изучения являются материалы на основе пеностёкол, традиционно используемые в качестве теплоизоляции [25]. Известен ряд пористых материалов на основе синтезированных полимерных волокон и различных отходов, имеющих высокий потенциал для очистки нефтесодержащих вод [26–28]. Процесс получения вспененных материалов является технологически сложным, так как необходимо учитывать физико-химические особенности разложения порообразователя и его взаимодействия со стекломассой [29].

На данный момент в Российской Федерации подобными материалами занимается несколько университетов, в числе которых Санкт-Петербургский горный университет и Южно-Российский государственный политехнический университет (ЮРГПУ). Ученые из ЮРГПУ занимаются силикатными стёклами, исследованием их структуры, улучшением свойств и синтезом теплоизоляционных материалов на основе шлаковых отходов [30, 31]. Применение пеностёкол в качестве нефтесорбентов на основе метафосфатов впервые начали разрабатывать в Санкт-Петербургском горном университете, эффективность данных сорбентов может достигать более 95 % даже после нескольких циклов сорбции. Регенерацию материала можно провести, продувая слой сорбента горячим паром или осуществляя низкотемпературное каталитическое дожигание, при этом структура пор сорбента остаётся практически неизменной. Минимальные потери ёмкости обусловлены накоплением минеральных составляющих загрязнения в порах сорбента.

Принцип поглощения нефти сорбентом стеклообразной природы основан на поглощении углеводородов определёнными областями поверхности адсорбента. В результате этого углеводороды и растворённые в них частицы нефтяной дисперсной фазы задерживаются в порах сорбционного материала, а также в пространстве порозности между его гранулами. В первом приближении описываемый процесс напоминает сбор гидрофобной жидкости обычной губкой, предназначенной для бытового применения. Фосфатный сорбент, поглотивший углеводородное пятно, представлен на рис. 2.



Рис. 2. Поглощение нефтяной пленки фосфатным сорбентом [32]
Fig. 2. Absorption of oil film by phosphate sorbent [32]

Возвращаясь к аналогии с губкой, отметим, что обычные губки не могут удерживать заметные количества поглощённого вещества, в отличие от модифицированных. Модифицированные губки люфа, обработанные воском и графитом, получают в результате термической обработки, после чего достигается краевой угол смачивания до 158° , тем самым проявляется супергидрофобность [33]. При низкой гидрофобности неорганические сорбенты часто тонут после поглощения и могут вторично загрязнять место разлива. Для решения этой проблемы фосфатные сорбенты обрабатывают гидрофобизаторами на основе кремнийорганических соединений, при этом нефтепоглощение обработанных материалов снижается почти в два раза. Однако такой сорбент может быть практически непотопляемым (более 40 дней). Супергидрофобным можно считать сорбент, который сохраняет свою плавучесть больше 72 часов. Сорбент, не обработанный гидрофобизатором, будет иметь лучшие характеристики по нефтепоглощению, но с большей долей вероятности он потонет через 6–9 часов.

В ходе отработки рецептурно-технологических параметров фосфатных сорбентов возможно получение материалов с различными комплексами свойств с целью дальнейшего подбора сорбента, оптимального по своим характеристикам для решения той или иной конкретной задачи. Исходя из этого, в данной работе были исследованы сорбенты близкого химического состава, имеющие, однако, различия в физико-химических особенностях строения поверхности и сорбционных характеристиках. Было проведено сравнение двух схожих по составу фосфатных нефтесорбентов. Данная работа является ещё одним шагом в направлении выработки научно обоснованных критериев классификации сорбентов, что позволит упростить выбор сорбента с заданными характеристиками. Таким образом,

данное исследование демонстрирует комплексный подход к решению поставленных задач, а именно отработки рецептурно-технологического состава и подбора критериев выбора сорбента для решения конкретных экологических задач.

Объекты и методика исследования

Для исследования выбраны два фосфатных сорбента: № 1 СФВТ – стеклообразный фосфатный с выгорающей добавкой торфа, и № 2 СФГ – стеклообразный фосфатный (без добавки торфа) с гидрофобизатором. В обоих случаях состав шихты был следующим: фосфатное стекло – 98 мас. %; аммоний фосфорнокислый двузамещённый – 2 мас. % (вспениватель). При приготовлении образца в шихту дополнительно добавляли торф в расчёте 4 г на 100 г стекла. Указанные сорбенты разработаны специалистами Санкт-Петербургского горного университета. За основу материала взято стеклянное удобрение пролонгированного действия системы $K_2O-(Mg, Ca)O-P_2O_5$. Процесс получения сорбентов состоит из следующих этапов:

- 1) измельчение компонентов на шаровой мельнице;
- 2) просеивание через сито с помощью виброгрохота;
- 3) спекание в муфельной печи при $600^\circ C$.

Для определения ряда физико-химических показателей сравнивали следующие параметры: кажущую плотность, насыпную плотность, истинную плотность, плавучесть, нефтепоглощение, прочность, удельную площадь поверхности, пористость. Также определяли элементный состав и кислотно-основные центры адсорбции.

Кажущую плотность, насыпную плотность и плавучесть образцов определяли по ГОСТ EN1602-2011 и ГОСТ 16190-70 соответственно. Исследуемый образец измеряли с погрешностью $\pm 0,5$. Далее по результатам трёх измерений определяли плотность как отношение массы изделия к его объёму.

После определения плотности образец помещали в пикнометр, высушивали до постоянной массы и определяли насыпную плотность как отношение массы сорбента к занимаемому объёму.

Плавуемость (водопоглощение) образцов определяли по ГОСТ 33627-2015, проведя динамические испытания на адсорбируемость воды. В целях улучшения гидрофобности сорбента его обрабатывали в растворе силана.

Определение прочности сорбентов проводили согласно ГОСТ 16188-70 с помощью механического барабана. В собранные барабаны насыпали высушенные пробы сорбента, 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.

Удельная площадь поверхности сорбента – это показатель, который характеризует способность сорбента удерживать молекулы адсорбата на своей поверхности. Помимо удельной площади поверхности сорбента важную роль играет микрорельеф поверхности, размер пор и характер пористости, а также локальные неоднородности химического состава и физико-химического облика поверхности. Это позволяет сорбенту эффективно улавливать и удерживать загрязнители или другие вещества. В силу особенностей образца определить удельную площадь сорбента, пористость и распределение пор на основе стандартной процедуры с использованием анализатора Nova Quantachrome 1000 не удалось. Поэтому пористость оценили на основе измерения *истинной плотности (ИП)*. ИП определялась пикнометрическим методом по ГОСТ 51641-2000. Сухой пикнометр взвешивали на весах, после чего его заполняли спиртом до отметки и выдерживали 30 минут в термостате при 25 °С. После выдерживания доливали спирт до отметки и взвешивали заполненный пикнометр. В высушенный пикнометр помещали 1,5 г исследуемого материала и заполняли на одну треть объёма пикнометра смачивающей жидкостью, перемешивая и кипятя в течение получаса на песчаной бане. Далее пикнометр охлаждали, в него доливали спирт на 2 мм ниже метки, после выдерживали в термостате при 25 °С. После выдержки по каплям доводили уровень спирта до метки и взвешивали пикнометр.

Возвращаясь к параметрам нефтесорбента, необходимо отметить, что особенности строения его пор определяет способность поглощать нефтепродукты. Пористость обусловлена наличием в материале множества мелких отверстий, каналов или полостей, в которых может содержаться жидкость или газ. Стеклообразные сорбенты (пеностёкла) представляют собой губчатую систему и содержат поры и полости различной формы и переменного

сечения: закрытые – в толще сорбента, и открытые – на поверхности [34, 35].

Структурные особенности сорбента определены с помощью сканирующей электронной микроскопии на приборе Tescan Vega 3. Исследование структурных особенностей сорбента играет важную роль в определении его физико-химических свойств. Понимание морфологических особенностей материала позволяет определить: 1) способность к поглощению и удерживанию веществ на поверхности сорбента в зависимости от размера пор; 2) оптимальные параметры пористой структуры и поверхностные свойства; 3) термостабильность и химический состав [36].

Оценка нефтепоглощения (эффективность очистки сорбента в воде) проведена согласно методу Каменщикова. Для этого было подготовлено несколько корзинок из медной сетки, массу которых взвешивали до и после выдержки в нефти. Для опытов использовали нефть марки REBCO (Russian Export Blend Crude Oil). После этого в корзинку вносили 5 г сорбционного материала, каждый раз проводя взвешивание после выдержки и сушки. По окончании эксперимента определяли остаточную концентрацию нефти в воде на анализаторе жидкостей Флюорат-2М. На основании полученных результатов были построены кинетические кривые нефтепоглощения.

Химический состав определяли с помощью рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) на приборе Shimadzu EDX-7000P. Состав сорбента отражает наличие и соотношение различных химических элементов в его структуре, данный параметр определяет способность сорбента к адсорбции или поглощению определенных веществ из окружающей среды. Знание элементного состава сорбента позволяет оценить его эффективность и применимость для конкретных задач очистки или разделения веществ.

Анализ кислотно-основных центров. Адсорбция является довольно сложным физико-химическим процессом, в котором участвуют активные центры поверхности сорбента и атомы молекул адсорбата. Вероятно, адсорбция сопровождается также кислотно-основными взаимодействиями по Льюису. Согласно теории Льюиса, кислотами являются соединения, способные принять электронную пару, основаниями – электрондоноры. Расположение кислотно-основных центров неоднородно, так как любое твёрдое тело характеризуется химической микронеднородностью поверхности. Наличие неоднородностей приводит к появлению областей с различным характером лиофильности на поверхности материала. Определение состава и содержания образованных центров позволяет судить о том, какие именно активные группы адсорбирует и удерживает различные вещества сорбент на своей поверхности. Преобладание кислотных либо основных центров суще-

ственным образом влияет на лиофильность и сорбционные характеристики поверхности. Определение характера активных центров поверхности фосфатного сорбента выполнено индикаторным методом [37–39]. Перечень индикаторов, использованных для этой цели, представлен в табл. 1.

Таблица 1. Кислотно-основные индикаторы [составлено авторами]

Table 1. Acid-base indicators [compiled by the authors]

Индикатор Indicator	pKa	λ_{\max} , нм/nm
Этиленгликоль/Ethylene glycol	14,18	295
Индигокармин/Indigo carmine	12,9	610
Тропеолин-О/Tropeolin-O	11,8	440
Нильский голубой/Nile blue	10,5	640
Тимоловый синий/Thymol blue	8,80	430
Бромтимоловый синий/Bromthymol blue	7,3	430
Бромкрезоловый пурпур/Bromocresol purple	6,4	540
Метиловый красный/Methyl red	5,0	430
Бромфеноловый синий/Bromophenol blue	4,1	590
Метиловый оранжевый/Methyl orange	3,46	460
Фуксин/Fuchsin	2,1	540
Бриллиантовый зеленый/Diamond green	1,3	610
Кристаллический фиолетовый/Crystal violet	0,8	580
О-нитроанилин/Ortho-nitroaniline	-0,29	410
Динитроанилин/Dinitroaniline	-4,4	340

Регенерация. В настоящее время проблема сбора и экологически безопасной утилизации большинства использованных неорганических сорбентов таких загрязнителей, как тяжёлые металлы и нефтепродукты, до конца не решена. Большая часть из них не подлежит полной переработке и является вторичным загрязнителем [40, 41]. Поэтому перспективными являются сорбенты, которые после отработки можно регенерировать и использовать повторно. Регенерация сорбента на основе вспененного стекла возможна горячим паром или путём низкотемпературного каталитического дожигания. Термическая регенерация является перспективным методом, так как позволяет сохранить сорбционный материал в практически неизменном виде после нескольких циклов использования и регенерации.

Дальнейшая утилизация фосфатных пеностёкол не сопряжена с заметными сложностями. Оба изучаемых сорбента пригодны к экологически безопасной утилизации, при этом не образуются отходы. Биоразложение может быть достигнуто за счёт грибов и бактерий, иммобилизованных на поверхность сорбента-носителя. Так как в состав вспененного стекла входят ионы К, Mg, Ca, микроорганизмы осаждаются на биологически активной поверхности носителя [42]. Комбинированное использование микробиологической ремедиации и нефтесорбентов может быть эффективным методом для очистки загрязнённых территорий от нефтепродуктов.

Результаты исследования и их обсуждение

В ходе теоретических и экспериментальных исследований были определены и сравнены следующие характеристики: кажущаяся плотность, насыпная плотность, плавучесть, нефтепоглощение, прочность, удельная площадь, эффективность очистки ВП, кислотно-основные центры. Результаты исследования обоих сорбентов представлены в табл. 2.

I. **Химический состав** сорбентов практически идентичен. № 1 СФВТ в пересчёте на оксиды имеет состав P_2O_5 – 50 % по массе, K_2O – 20 %, CaO – 15 % и др. № 2 СФГ имеет состав P_2O_5 – 51,2 %, K_2O – 24,6 %, CaO – 15 % и др. Более подробно химический состав отражен в табл. 3. Как видно из результатов анализа, основными в составе пеностёкол являются соединения калия, фосфора и кальция.

II, III. **Кажущаяся и насыпная плотность образца № 1 СФВТ** больше, чем у № 2 СФГ, что может быть связано с наличием выгорающей добавки торфа, добавленной в образец № 1 (4 г на 100 г стекла). Данный показатель говорит о том, что для сбора одинакового по размерам нефтяного пятна сорбента № 2 СФГ потребуется в два раза больше.

IV. **Плавучесть** обоих сорбентов идентична и составляет более 40 дней, это признак супергидрофобности, «непотопляемости». На 30 день в ёмкости с сорбентом № 2 СФГ было замечено выпадение небольших количеств мелкодисперсного осадка. Интересен также тот факт, что при меньшей или средней кажущейся плотности сорбенты сохраняли свою плавучесть намного дольше. В необходимых случаях для достижения надлежащей плавучести второй сорбент (СФГ) обрабатывали гидрофобизатором.

V. Качественно кривые **нефтепоглощения** обоих сорбентов близки, однако сорбент № 1 СФВТ имеет лучшие характеристики. Как показано на рис. 3, локальный максимум нефтепоглощения наблюдается на 12,5 минуте экспозиции сорбента № 1 СФВТ. При этом поглощается 1,07 г/г. У сорбента № 2 СФГ максимальное насыщение происходит на 20 минуте при наблюдаемом поглощении 0,6 г/г. После достижения локальных максимумов (происходит первичное насыщение сорбента) следует переход в стационарный режим, сопровождаемый небольшим снижением нефтепоглощения, причины которого рассмотрены в работе. Наблюдаемый характер кривых обусловлен стеклообразным состоянием поверхности. Можно предположить, что капиллярная пропитка сопровождается частичной десорбцией воздуха из пор, что обуславливает некоторое снижение нефтепоглощения. Далее система переходит в равновесное состояние. Таким образом, нефтепоглощение образцом № 1 СФВТ происходит намного быстрее, чем образцом № 2 СФГ.

Таблица 2. Сравнительные характеристики фосфатных сорбентов [составлено авторами]

Table 2. Comparative characteristics of phosphate sorbents [compiled by the authors]

№	Показатели Indicators	Сорбенты системы $K_2O-(Mg, Ca)O-P_2O_5$ Sorbents of $K_2O-(Mg, Ca)O-P_2O_5$ system	
I	Общее описание сорбента General description of sorbent	СФВТ № 1 [43] (GPBA) Стеклообразный фосфатный с выгорающей добавкой торфа Glassy phosphate with burnable peat additive Состав (composition): Фосфатное стекло (glassy phosphate) – 98 мас. % (wt %); (NH_4) ₂ HPO ₄ – 2 мас. % (wt %); Peat – 4 г на 100 г стекла/ 4 g per 100 g of glass	СФГ № 2 (GPH) Стеклообразный фосфатный Glassy phosphate *При необходимости обработка гидрофобизатором *If necessary, treatment with hydrophobizer Состав (composition): Фосфатное стекло (glassy phosphate) – 98 мас. % (wt %); (NH_4) ₂ HPO ₄ – 2 мас. % (wt %)
II	Кажущаяся плотность, г/см ³ Apparent density, g/cm ³	0,95	0,58
III	Насыпная плотность, кг/м ³ Bulk density, kg/m ³	1,25	0,30
IV	Плавуность, сут. Buoyancy, pd.	>40	>40
V	Нефтепоглощение, г/г Oil absorption, g/g	1,07 г/г на 12,5 мин 1,07 g/g on 12,5 min	0,6 г/г на 20 минуте 0,6 g/g on 20 min
VI	Прочность, % Strength, %	61	40
VII	Удельная площадь г/см ³ Specific area, g/cm ³	8,5	1
VIII	Пористость, % Porosity, %	63 % мезопоры (mesopore), 37 % макропоры (macropore)	Мезопористый (Mesoporous) 50 % общее (general)
IX	Эффективность очистки водных поверхностей, % Efficiency of cleaning water surfaces, %	Нефть (Oil) 24,7 (mm) – толщина пленки (film thickness) – 96 %	Нефть (Oil) 20 мм (mm) – толщина пленки (film thickness) – 90 %
X	Кислотно-основные центры Acid-base centers	Данные отсутствуют No data available	Преобладание основных центров Predominance of basic centers

Таблица 3. Химический состав фосфатных пеносорбентов [составлено авторами]

Table 3. Chemical composition of the phosphate foam sorbents [compiled by the authors]

Компонент Component	Содержание, мас. % Contents, wt %	
	№ 1 СФВТ (GPBA)	№ 2 СФГ (GPH)
K ₂ O	50	51
CaO	20	25
SiO ₂	15	15
SO ₃	4,5	3
MgO	6	5
Fe ₂ O ₃	2,5	0,5
Прочее/Other	2	0,5

VI. Прочность сорбента № 1 СФВТ примерно в 2 раза выше, чем у образца № 2 СФГ, что, как мы полагаем, может быть связано с тонкими эффектами термической обработки образцов с различным размером пор и, соответственно, скоростью теплопередачи. Образец № 2 СФГ более хрупкий, чем образец № 1 СФВТ.

VII. Удельная площадь сорбента № 1 СФВТ выше в 8,5 раз и составляет 8,5 г/см³ по сравнению с сорбентом № 2, значение которого стремится к

1 г/см³. При таких значениях материала № 2 СФГ определить удельную площадь (распределение пор и пористость) на приборе Quantachrome Nova 1000e невозможно. Поэтому данные значения требуют доработки по методу Клячко–Гурвича.

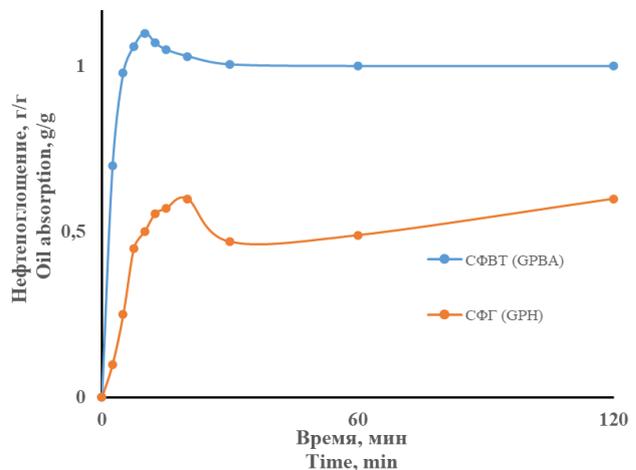


Рис. 3. Кривые зависимости нефтепоглощения от времени [составлено авторами]

Fig. 3. Time dependence curves of oil absorption by samples [compiled by the authors]

VIII. *Пористость.* Образец № 1 СФВТ, состоящий из 63 % мезопор и 37 % макропор, имеет пористость 70 %. Образец № 2 СФГ визуально мезопористый, однако требовал доработки из-за невозможности определения пористости и распределения пор на имеющемся приборе, поэтому была определена ИП. Согласно определению ИП сорбент № 2 СФГ имеет пористость около 50 %.

IX. Оценка эффективности очистки имитированного загрязнения водной поверхности нефтью с различной толщиной плёнок показывает, что сорбент № 1 СФВТ очищает нефтяную пленку толщиной 24,7 мм с 96 % эффективностью. Сорбент № 2 СФГ с меньшей толщиной пленки – 20 мм – эффективен на 90 %.

X. По результатам проведённого анализа на *кислотно-основные центры* индикаторным методом видно, что в исследуемом сорбенте № 2 СФГ преобладают основные центры. Данный факт позволяет говорить о возможности сорбции углеводородов и кислотных соединений нефти. Имеются также слабовыраженные кислотные центры, что говорит

об ограниченной возможности сорбции слабых оснований. Можно предположить, что образец № 1 СФВТ также обладает активностью по отношению к соединениям с кислотными группами.

Проведённый анализ внутренней структуры обоих образцов показал, что при схожих составах образцов наблюдается преимущественно неоднородная пористость, поры имеют округлую форму (рис. 4, *a, d*). Присутствуют мезопоры и макропоры, в более крупных порах присутствуют маленькие поры (рис. 4, *a, d, e*). Оба сорбента на поверхности имеют открытые поры, закрытые поры находятся внутри больших (рис. 4, *a, b, d, e*). На образце № 1 СФВТ заметно видны чёткие границы перегородок (рис. 4, *a*), в отличие от образца № 2 СФГ (рис. 4, *d*), вероятно, это связано с внесением в шихту ортоборной кислоты и выгорающей добавки торфа. На рис. 4, *c* видно, что с добавлением торфа сорбент № 1 представляет более мелкопористую структуру. На рис. 4, *f* наблюдается кристаллизация, образовавшаяся в фазе расплава.

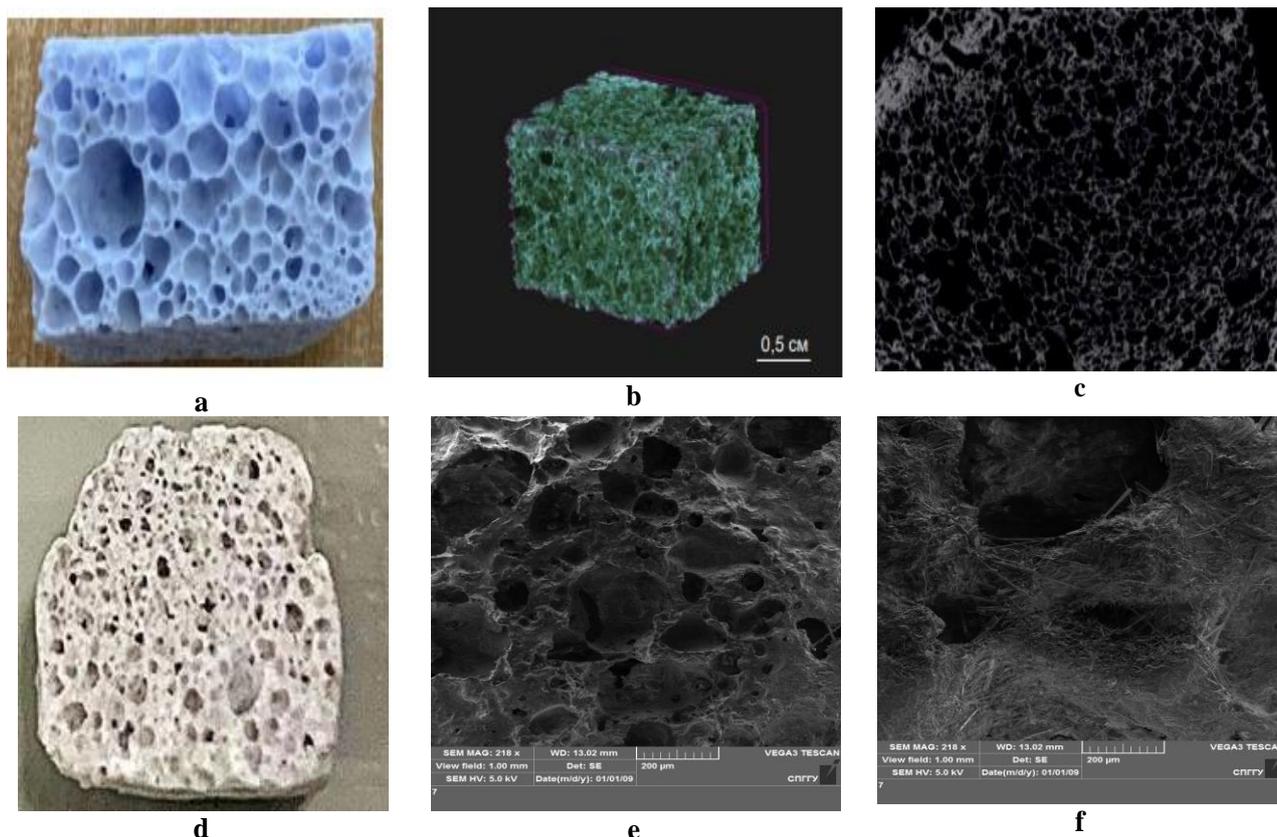


Рис. 4. а) общий вид сорбента № 1 СФВТ; б) снимок компьютерной микротомографии 3D; в) снимок компьютерной микротомографии; д) общий вид сорбента № 2 СФГ; е) снимок сканирующей электронной микроскопии; ф) снимок сканирующей электронной микроскопии (кристаллизация) [составлено авторами]

Fig. 4. а) general view of sorbent № 1; б) 3D computed microtomography image; в) computed microtomography image; д) general view of sorbent № 2; е) scanning electron microscopy image; ф) scanning electron microscopy image (crystallization) [compiled by the authors]

Критерии подбора фосфатных сорбентов

На основе проведенных исследований и сравнения образцов № 1 и 2 были выдвинуты критерии подбора фосфатных сорбентов в зависимости от типа загрязненной поверхности и их физико-химических свойств.

В зависимости от типа загрязняемой поверхности нефтесорбент должен иметь определённый комплекс характеристик. Так, в табл. 3 представлены физико-химические свойства и эксплуатационные характеристики исследуемых фосфатных сорбентов, которые могут быть использованы для комплексной оценки их применимости и эффективности. Приведённые в табл. 3 характеристики сорбентов являются разноплановыми, и их сравнительная значимость зависит от области применения. Для каждого типа загрязняемой поверхности можно выделить основные критерии. Например, сорбенты, используемые для сбора нефти и нефтепродуктов с водной поверхности, должны обладать *плавучестью* и длительное время быть *непотопляемыми*. В случае сорбентов, предназначенных для очистки грунтов, это не является обязательным. С другой стороны, сорбенты, предназначенные для рекультивации почв, должны обладать достаточной механической прочностью и вместе с тем иметь сравнительно невысокий удельный вес. Отдельные требования предъявляются к пористости сорбентов.

Сравнение фосфатных сорбентов СФВТ и СФГ

Сравнив оба сорбента, можно сделать вывод о том, что сорбент № 1 СФВТ лучше подходит для сорбции с ВП благодаря своим характеристикам и отвечает требуемым критериям по большинству параметров: прочность, нефтепоглощение, плавучесть и пористость.

К сожалению, не существует универсального сорбента, одинаково подходящего для сбора всех типов нефтепродуктов. В силу того, что распределение пор по размерам в сорбенте, равно как и вязкость собираемых с поверхности нефтепродуктов, может существенно различаться, в настоящее время не выработано универсальных критериев, позволяющих прогнозировать эффективность сорбционных свойств. Однако существует определённая взаимосвязь между вязкостью нефтепродуктов и средним размером пор сорбента, при котором достигается наибольшая нефтеёмкость.

В настоящей работе мы попытались найти рецептурно-технологические вариации для улучшения поровой структуры сорбента. В частности, введение торфа в состав рецептуры шихты при синтезе сорбента, обуславливающий более равномерную пористость. Вероятно, доля закрытых пор при этом выше, чем в случае рецептуры без торфа, что делает указанный сорбент практически непотопляемым

(более 40 дней) при сохранении высоких значений нефтепоглощения. Рассматриваемый сорбционный материал № 1 СФВТ малорастворим в нейтральной и щелочной среде, при этом хорошо растворяется в кислой среде, в т. ч. в почвенных растворах. Данный сорбент может использоваться также для рекультивации почв, однако различные аспекты его применения в этой сфере требуют более детального исследования с целью определения кислотно-основных центров, структуры и остаточной концентрации нефти в почве.

Сорбент № 2 СФГ подходит больше для очистки загрязнённых почв (рекультивация), так как может отвечать таким критериям, как: прочность, плотность и пористость. В процессе рекультивации производится рыхление почвы, и поэтому важно, чтобы сорбционный материал обладал невысокой насыпной плотностью, но при умеренном механическом воздействии не разрушался. В свою очередь, для того, чтобы обладать достаточной нефтеёмкостью, он также должен быть пористым. Однако в данном случае использовать термин «нефтепоглощение» для оценки эффективности некорректно, так как он относится к сорбции нефтепродуктов с водных поверхностей. Это обусловлено тем, что практически невозможно отследить кинетическую зависимость нефтепоглощения от времени, поскольку основным критерием для её построения является толщина плёнок, которую в почвах определить невозможно. В силу указанных причин с целью оценки пригодности сорбента для очистки загрязнения почв необходимо также оценить остаточную концентрацию нефтепродуктов в почве до и после внесения. Применение сорбента № 2 СФГ для очистки загрязнений ВП нецелесообразно, поскольку он не вполне удовлетворяет предъявляемым требованиям. В сравнении с сорбентом № 1 СФВТ он более хрупкий и имеет меньшее нефтепоглощение.

Таким образом, можно сказать, что оба сорбента подходят для очистки от нефтепродуктов водных поверхностей и грунтов. Однако в обоих случаях необходима доработка составов и получение большего количества образцов для чистоты эксперимента.

Заключение

В настоящей работе проведена отработка рецептурно-технологических параметров, на основании которых проводились дальнейшие исследования физико-химических свойств, структуры и наличия кислотно-основных центров. Экспериментально доказано, что для рекультивации почв предпочтительнее сорбент № 2 СФГ, а для очистки ВП – № 1 СФВТ. Однако оба сорбента требуют доработки базового состава, необходимого для дальнейшего

совершенствования модификации и соответствия желаемым характеристикам.

Изученные образцы также обладают биологической активностью и могут быть применимы в качестве сорбентов-носителей, на поверхность которых можно иммобилизовать различные микроорганизмы. Уникальность разрабатываемого фосфатного

биосорбента будет заключаться в «тройном действии». Процесс очистки сорбентом можно представить, как последовательные действия: 1 – сорбция, 2 – совместная биодеструкция со спорами грибов, 3 – мелиорация. Тройное действие биосорбента может позволить ускорить процесс очистки ВП и почв.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Evaluation of pollutant emissions into the atmosphere during the loading of hydrocarbons in marine oil tankers in the arctic region / V. Fetisov, V. Pshenin, D. Nagornov, Y. Lykov, A. H. Mohammadi // *Journal of Marine Science and Engineering*. – 2020. – Vol. 8. – P. 1–11. DOI: 10.3390/jmse8110917.
2. Depletion of the floodplain-channel complex of the river (Belaya River, Republic of Bashkortostan) / E. Nafikova, D. Alexandrov, A. Platonova, K. Gayanova, K. Chuvashaeva // *E3S Web Conf.* – 2021. – Vol. 244. – P. 7. DOI: 10.1051/e3sconf/202124401012.
3. Huang K., Diao Z., Lu G. Advances in remediation of contaminated sites // *Processes*. – 2023. – Vol. 11 (1). DOI: 10.3390/pr11010157.
4. Korelskiy D.S., Strizhenok A.V., Ismailova D.V. Development and justification of the method of biotechnological reclaiming of oil-contaminated land // *ARNP Journal of Engineering and Applied Sciences*. – 2020. – Vol. 15. – P. 342–353.
5. Литвинова Т.Е., Сучков Д.В. Комплексный подход к утилизации техногенных отходов минерально-сырьевого комплекса // *Горный информационно-аналитический бюллетень*. – 2022. – № 6-1. – С. 331–348. DOI: 10.25018/0236_1493_2022_61_0_331
6. Dzhevaga N., Lobacheva O. Reduction in technogenic burden on the environment by flotation recovery of rare earth elements from diluted industrial solutions // *Applied Sciences*. – 2021. – Vol. 11 (16). DOI: 10.3390/app11167452.
7. Matveeva V.A., Smirnov Y.D., Suchkov D.V. Industrial processing of phosphogypsum into organomineral fertilizer // *Environmental Geochemistry and Health*. – 2022. – Vol. 44 (5). – P. 1605–1618. DOI: 10.1007/s10653-021-00988-x.
8. Highly efficient and recyclable polyolefin-based magnetic sorbent for oils and organic solvents spill cleanup / H. Kim, G. Zhang, M. Wu, J. Guo, C. Nam // *Journal of Hazardous Materials*. – 2021. – Vol. 419. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.126485.
9. Hakeim O.A., Abdelghaffar F., El-Gabry K.L. Investigation of Egyptian *Chorisia* spp. fiber as a natural sorbent for oil spill cleanup // *Environmental Technology & Innovation*. – 2022. – Vol. 25. DOI: 10.1016/j.eti.2021.102134.
10. El Gheriany A.I. et al. Oil spill sorption capacity of raw and thermally modified orange peel waste // *Alexandria Engineering Journal*. – 2020. – Vol. 59. – P. 925–932. DOI: 10.1016/j.aej.2020.03.024.
11. Akpomie K.G. et al. Natural aluminosilicate clay obtained from south-eastern Nigeria as potential sorbent for oil spill remediation // *Journal of African Earth Sciences*. – 2019. – Vol. 155. – P. 118–123. DOI: 10.1016/j.jepe.2011.06.002.
12. Kovačević A. et al. Non-woven sorbent based on recycled jute fibers for efficient oil spill clean-up: from production to biodegradation // *Environmental Technology & Innovation*. – 2023. – Vol. 31. DOI: 10.1016/j.eti.2023.103170.
13. Zhang L., Sunny Jiang C., Yuntao G. Efficient removal of selenate in water by cationic poly(allyltrimethylammonium) grafted chitosan and biochar composite // *Environmental Research*. – 2021. – Vol. 194. DOI: 10.1016/j.envres.2020.110667.
14. Лебедев А.Б., Утков В.А., Халифа А.А. Использование спеченного сорбента для удаления сероводорода из отходящего промышленного газа при грануляции металлургических шлаков // *Записки Горного института*. – 2019. – Т. 237. – С. 292–297. DOI: 10.31897/pmi.2019.3.292
15. Герасимов А.М., Устинов И.Д., Зырянова О.В. Использование глиносодержащих отходов в качестве пуццолановых добавок // *Записки Горного института*. – 2023. – Т. 260. – С. 313–320. DOI: 10.31897/PMI.2023.33.
16. Application of the organic waste-based sorbent for the purification of aqueous solutions / O. Cheremisina, T. Litvinova, V. Sergeev, M. Ponomareva, J. Mashukova // *Water*. – 2021. – Vol. 13 (21). DOI: 10.3390/w13213101.
17. Fedeli R. et al. Foliar application of wood distillate boosts plant yield and nutritional parameters of chickpea // *Annals of Applied Biology*. – 2023. – Vol. 182. – P. 57–64. DOI: 10.1111/aab.12794.
18. Биоуголь: характеристики, применение влияние на почву и польза для растений. URL: <https://growtool.ru/blog/informatsiya/biochar-kharakteristiki-primenenie-polza-dlya-pochvy/> (дата обращения: 05.09.2023).
19. Созина И.Д., Данилов А.С. Микробиологическая ремедиация нефтезагрязнённых почв // *Записки Горного института*. – 2023. – Т. 260. – С. 297–312. DOI: 10.31897/PMI.2023.8.
20. Yutong L., Huiqing W., Yun L. An architectural exfoliated-graphene carbon aerogel with superhydrophobicity and efficient selectivity // *Materials & Design*. – 2019. – Vol. 184. DOI: 10.1016/j.matdes.2019.108134.
21. 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. – Vol. 311. DOI: 10.1016/j.jclepro.2021.127630.
22. Официальный сайт Wipo Patentscope. URL: <https://patentscope.wipo.int/search/ru/search.jsf> (дата обращения: 05.09.2023).
23. Cojocar C., Macoveanu M., Cretescu I. Peat-based sorbents for the removal of oil spills from water surface: application of artificial neural network modeling // *Colloids and Surfaces A-physicochemical and Engineering Aspects*. – 2011. – Vol. 384. – P. 675–684. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2011.05.036.
24. Васильева Ж.В., Васеха М.В., Тюляев В.С. Оценка эффективности сорбентов для реагирования на аварийные разливы нефти в арктической акватории // *Записки Горного института*. – 2023. – С. 1–9. DOI: 10.31897/PMI.2023.14.
25. Смолий В.А., Яценко Е.А., Косарев А.С. Исследование свойств опытных образцов ячеистых теплоизоляционных строительных стекломатериалов // *Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Серия: Технические науки*. – 2016. – № 4 (192). DOI: 10.17213/0321-2653-2016-4-103-109.

26. Xiao W. et al. Fabrication of foam-like oil sorbent from polylactic acid and Calotropis gigantea fiber for effective oil absorption // *Journal of Cleaner Production*. – 2021. – Vol. 278. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.123507.
27. Gharehasanloo M., Anbia M., Yazdi F. Preparation of superhydrophobic, green, and eco-friendly modified polylactic acid foams for separation oil from water // *International journal of biological macromolecules*. – 2023. – Vol. 240. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2023.124159.
28. Li D. et al. High-expansion open-cell polylactide foams prepared by microcellular foaming based on stereocomplexation mechanism with outstanding oil–water separation // *Polymers*. – 2023. – Vol. 15 (9). DOI: 10.3390/polym15091984.
29. Гольцман Б.М. Анализ вспенивающей активности различных видов порообразователей при синтезе пеностекла // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2020. – Т. 331. – № 12. – С. 173–179. DOI: 10.18799/24131830/2020/12/2950.
30. Исследование структуры пористых стеклокомпозитов на основе природного силикатного сырья ростовской области / Л.А. Яценко, Б.М. Гольцман, Е.А. Яценко, С.В. Трофимов, В.С. Яценко // *Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Серия: Технические науки*. – 2022. – № 3 (215). – С. 34–39.
31. Исследование динамики формирования пористой структуры пеностекляных материалов / Б.М. Гольцман, Е.А. Яценко, Н.С. Гольцман, В.С. Яценко // *Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Серия: Технические науки*. – 2022. – № 2 (214). – С. 34–39.
32. Собянина Д.О. Неорганический нефтесорбент на основе фосфатного пеностекла системы $K_2O-(Mg,Ca)O-P_2O_5$: дис. ... канд. техн. наук. – СПб, 2022. – 133 с.
33. 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. – Vol. 48. DOI: 10.1016/j.jwpe.2022.102783
34. Palantavida S., Peng B., Sokolov I. Absorption of organic compounds by mesoporous silica discoids // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2020. – Vol. 306. DOI: 10.1016/j.micromeso.2020.110379.
35. Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. – Новосибирск: Наука. Сиб. Предприятие РАН, 1999. – 470 с.
36. Разработка состава и исследование свойств сорбента на основе сапонита / О.С. Зубкова, И.Н. Пягай, К.А. Панкратьева, М.А. Горопчина // *Записки Горного института*. – 2023. – Т. 259. – С. 21–29. DOI: 10.31897/PMI.2023.1.
37. Антошкина Е.Г., Смолко В.А. Определение кислотно-основных центров на поверхности зерен кварцевых песков некоторых месторождений России // *Вестник ЮУрГУ. Серия: Математика. Механика. Физика*. – 2008. – № 7. – С. 65–68.
38. Пахнутова Е.А., Слизов Ю.Г. Синтез и исследование кислотно - основных центров и хроматографических свойств силохрома С-120 с привитыми слоями ацетилацетонатов переходных металлов // *Журнал неорганические материалы*. – 2015. – Т. 51. – № 6. – С. 634–639. DOI: 10.7868/S0002337X15050127.
39. Recycling of spent adsorbents for oxyanions and heavy metal ions in the production of ceramics / B. Verbinnen, C. Block, J. Caneghem, C. Vandecasteele // *Waste management*. – 2015. – Vol. 45. – P. 407–411. DOI: 10.1016/j.wasman.2015.07.006.
40. Acid-base properties of the surface of porous silicate sorbents of different morphologies and compositions / Y.A. Alikina, E.Y. Brazovskaya, N.M. Vasilenko et al. // *Glass Phys Chem*. – 2022. – Vol. 48. – P. 314–318. DOI: 10.1134/S1087659622040022.
41. Velepini T. et al. Heavy-metal spent adsorbents reuse in catalytic, energy and forensic applications – a new approach in reducing secondary pollution associated with adsorption // *Results in Chemistry*. – 2023. – Vol. 5. DOI: 10.1016/j.rechem.2023.100901.
42. Денисова О.В., Карапетын К.Г. Особенности получения биосорбентов на основе пеностекла с покрытиями монослойного характера // *Нанофизика и Наноматериалы: Сборник научных трудов Международного семинара*. – СПб, 25–26 ноября 2020. – СПб: Санкт-Петербургский горный университет, 2020. – С. 95–101.
43. Kogan V.E, Shakhparonova T.S., Sobianina D.O. Specificity of the kinetics of oil absorption by sorbents based on phosphorus-containing foam glasses // *18th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2018*. – Albena, Bulgaria, 2–8 July, 2018. – Vol. 18. – Iss. 5. – P. 831–836. DOI: 10.5593/sgem2018/5.1/S20.107.

Информация об авторах

Кирилл Гарегинович Карапетын, доктор технических наук, заведующий кафедрой химических технологий и переработки энергоносителей, Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II, Россия, 199106, г. Санкт-Петербург, 21 линия В.О., 2. Karapetyan_KG@pers.spmi.ru

Инна Васильевна Дорош, аспирант кафедры химических технологий и переработки энергоносителей, Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II, Россия, 199106, г. Санкт-Петербург, 21 линия В.О., 2. inna.doroshv@yandex.ru; <https://orcid.org/0000-0003-0116-9898>

Пётр Владимирович Згонник, кандидат химических наук, доцент кафедры общей и физической химии, Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II, Россия, 199106, г. Санкт-Петербург, 21 линия В.О., 2. zgonnik@spmi.ru

Александр Дмитриевич Коршунов, аспирант кафедры химических технологий и переработки энергоносителей, Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II, Россия, 199106, г. Санкт-Петербург, 21 линия В.О., 2. korshunov-a-d@mail.ru

Анастасия Ивановна Перина, кандидат химических наук, доцент кафедры химических технологий и переработки энергоносителей, Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II, Россия, 199106, г. Санкт-Петербург, 21 линия В.О., 2. Perina_AI@pers.spmi.ru

Поступила в редакцию: 30.11.2023

Поступила после рецензирования: 02.02.2024

Принята к публикации: 19.06.2024

REFERENCES

1. Fetisov V., Pshenin V., Nagornov D.Y., Lykov A., Mohammadi H. Evaluation of pollutant emissions into the atmosphere during the loading of hydrocarbons in marine oil tankers in the arctic region. *Journal of Marine Science and Engineering*, 2020, vol. 8, pp. 1–11. DOI: 10.3390/jmse8110917.
2. Nafikova E., Alexandrov D., Platonova A., Gayanova K., Chuvashaeva K. Depletion of the floodplain-channel complex of the river (Belaya River, Republic of Bashkortostan). *E3S Web Conf.*, 2021, vol. 244, pp. 7. DOI: 10.1051/e3sconf/202124401012.
3. Huang K., Diao Z., Lu G. Advances in remediation of contaminated sites. *Processes*, 2023, vol. 11 (1). DOI: 10.3390/pr11010157.
4. Korelskiy D.S., Strizhenok A.V., Ismailova D.V. Development and justification of the method of biotechnological reclaiming of oil-contaminated land. *ARP Journal of Engineering and Applied Sciences*, 2020, vol. 15, pp. 342–353.
5. Litvinova T.E., Suchkov D.V. Comprehensive approach to the utilisation of technogenic waste from the mineral resource complex. *MIAB. Mining Inf. Anal. Bull.*, 2022, no. 6-1, pp. 331–348. (In Russ.) DOI: 10.25018/0236_1493_2022_61_0_331
6. Dzhevaga N., Lobacheva N. Reduction in technogenic burden on the environment by flotation recovery of rare earth elements from diluted industrial solutions. *Applied Sciences*, 2021, vol. 11 (16). DOI: 10.3390/app11167452.
7. Matveeva V.A., Smirnov Y.D., Suchkov D.V. Industrial processing of phosphogypsum into organomineral fertilizer. *Environmental Geochemistry and Health*, 2022, vol. 44 (5), pp. 1605–1618. DOI: 10.1007/s10653-021-00988-x.
8. Kim H., Zhang G., Wu M., Guo J., Nam C. Highly efficient and recyclable polyolefin-based magnetic sorbent for oils and organic solvents spill cleanup. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, vol. 419. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.126485.
9. Hakeim O.A., Abdelghaffar F., El-Gabry L.K. Investigation of Egyptian *Chorisia* spp. fiber as a natural sorbent for oil spill cleanup. *Environmental Technology & Innovation*, 2022, vol. 25. DOI: 10.1016/j.eti.2021.102134.
10. El Gheriany I.A. Oil spill sorption capacity of raw and thermally modified orange peel waste. *Alexandria Engineering Journal*, 2020, vol. 59, pp. 925–932. DOI: 10.1016/j.aej.2020.03.024.
11. Akpomie K.G. Natural aluminosilicate clay obtained from south-eastern Nigeria as potential sorbent for oil spill remediation. *Journal of African Earth Sciences*, 2019, vol. 155, pp. 118–123. DOI: 10.1016/j.jeje.2011.06.002.
12. Kovačević A. Non-woven sorbent based on recycled jute fibers for efficient oil spill clean-up: from production to biodegradation. *Environmental Technology & Innovation*, 2023, vol. 31. DOI: 10.1016/j.eti.2023.103170.
13. Zhang L., Sunny Jiang C., Yuntao G. Efficient removal of selenate in water by cationic poly(allyltrimethylammonium) grafted chitosan and biochar composite. *Environmental Research*, 2021, vol. 194. DOI: 10.1016/j.envres.2020.110667.
14. Lebedev A.B., Utkov V.A., Khalifa A.A. Sintered sorbent utilization for H₂S removal from industrial flue gas in the process of smelter slag granulation. *Journal of Mining Institute*, 2019, vol. 237, pp. 292–297. (In Russ.) DOI: doi.org/10.31897/pmi.2019.3.292.
15. Gerasimov A.M., Ustinov I.D., Zyryanova O.V. Use of clay-containing waste as pozzolanic additives. *Journal of Mining Institute*, 2023, vol. 260, pp. 313–320. (In Russ.) DOI: 10.31897/PMI.2023.33.
16. Cheremisina O., Litvinova T., Sergeev V., Ponomareva M., Mashukova J. Application of the organic waste-based sorbent for the purification of aqueous solutions. *Water*, 2021, vol. 13 (21). DOI: 10.3390/w13213101.
17. Fedeli R. Foliar application of wood distillate boosts plant yield and nutritional parameters of chickpea. *Annals of Applied Biology*, 2023, vol. 182, pp. 57–64. DOI: 10.1111/aab.12794.
18. *Biochar: characteristics, application, effect on soil and benefits for plants.* (In Russ.) Available at: <https://growtool.ru/blog/informatsiya/biochar-kharakteristiki-primenenie-polza-dlya-pochvy> (accessed 5 September 2023).
19. Sozina I.D., Danilov A.S. Microbiological remediation of oil-contaminated soils. *Journal of Mining Institute*, 2023, vol. 260, pp. 297–312. (In Russ.) DOI: 10.31897/PMI.2023.8.
20. Yutong L., Huiqing W., Yun L. An architectural exfoliated-graphene carbon aerogel with superhydrophobicity and efficient selectivity. *Materials & Design*, 2019, vol. 184. DOI: 10.1016/j.matdes.2019.108134.
21. Hammouda S., Chen Z., An C., Lee K. Recent advances in developing cellulosic sorbent materials for oil spill cleanup: a state-of-the-art review. *Journal of Cleaner Production*, 2021, vol. 311. DOI: 10.1016/j.jclepro.2021.127630.
22. *Wipo Patentscope.* (In Russ.) Available at: <https://patentscope.wipo.int/search/ru/search.jsf> (accessed 5 September 2023).
23. Cojocaru C., Macoveanu M., Cretescu I. Peat-based sorbents for the removal of oil spills from water surface: application of artificial neural network modeling. *Colloids and Surfaces A-physicochemical and Engineering Aspects*, 2011, vol. 384, pp. 675–684. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2011.05.036.
24. Vasilyeva J.V., Vasekha M.V., Tyulyaev V.S. Evaluation of the efficiency of sorbents for accidental oil spill response in the Arctic water. *Journal of Mining Institute*, 2023, pp. 1–9. (In Russ.) DOI: 10.31897/PMI.2023.14.
25. Smolij V.A., Yatsenko E.A., Kosarev A. S. Investigation of the properties prototypes of cellular thermal insulation of building glass materials. *Bulletin of higher educational institutions. North Caucasus region. Technical sciences*, 2016, no. 4 (192). (In Russ.) DOI: 10.17213/0321-2653-2016-4-103-109.
26. Xiao W. Fabrication of foam-like oil sorbent from polylactic acid and *Calotropis gigantea* fiber for effective oil absorption. *Journal of Cleaner Production*, 2021, vol. 278. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.123507.
27. Gharehasanloo M., Anbia M., Yazdi F. Preparation of superhydrophobic, green, and eco-friendly modified polylactic acid foams for separation oil from water. *International journal of biological macromolecules*, 2023, vol. 240. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2023.124159.
28. Li D. High-expansion open-cell polylactide foams prepared by microcellular foaming based on stereocomplexation mechanism with outstanding oil–water separation. *Polymers*, 2023, vol. 15 (9). DOI: 10.3390/polym15091984.

29. Goltsman B.M. Analysis of foaming activity of different types of foaming agents in foam glass synthesis. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2020, vol. 331, no. 12, pp. 173–179. (In Russ.) DOI: 10.18799/24131830/2020/12/2950.
30. Yatsenko L.A. Study of the structure of porous glass-composites based on natural silicate raw materials of the Rostov region. *Bulletin of higher educational institutions. North Caucasus region. Technical sciences*, 2022, no. 4 (215), pp. 34–39. (In Russ.)
31. Goltsman B.M. Study of the formation dynamics of foam glass materials porous structure. *Bulletin of higher educational institutions. North Caucasus region. Technical sciences*, 2022, no. 2 (214), pp. 34–39. (In Russ.)
32. Sobyannina D.O. *Inorganic oil sorbent based on phosphate foam glass of the $K_2O-(Mg, Ca)O-P_2O_5$ system*. Cand. Diss. St Petersburg, 2022. 133 p. (In Russ.)
33. Heidari M.K., Fouladi M., Sooreh H.A., Tavakoli O. Superhydrophobic and super-oleophilic natural sponge sorbent for crude oil/water separation. *Journal of Water Process Engineering*, 2022, vol. 48. DOI: 10.1016/j.jwpe.2022.102783.
34. Palantavida S., Peng B., Sokolov I. Absorption of organic compounds by mesoporous silica discoids. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2020, vol. 306. DOI: 10.1016/j.micromeso.2020.110379.
35. Karnaukhov A.P. *Adsorption. Texture of dispersed and porous materials*. Novosibirsk, Nauka Publ., 1999. 470 p. (In Russ.)
36. Zubkova O.S., Pyagay I.N., Pankratieva K.A., Toropchina M.A. Development of composition and study of sorbent properties based on saponite. *Journal of Mining Institute*, 2023, vol. 259, pp. 21–29. (In Russ.) DOI: 10.31897/PMI.2023.1.
37. Antoshkina E.G., Smolko V.A. Determination of acid-base centers on the surface of quartz sand grains from some Russian deposits. *Bulletin of SUSU. Series: Mathematics. Mechanics. Physics*, 2008, vol. 10, no. 7, pp. 65–68. (In Russ.)
38. Pakhnutova E.A., Slizhov Yu.G. Synthesis and study of acid-base centers and chromatographic properties of silochrome C-120 with grafted layers of transition. *Journal of Inorganic Materials*, 2015, vol. 51, no. 6, pp. 634–639. (In Russ.) DOI: 10.7868/S0002337X15050127.
39. Verbinnen B., Block C., Caneghem J., Vandecasteele C. Recycling of spent adsorbents for oxyanions and heavy metal ions in the production of ceramics. *Waste management*, 2015, vol. 45, pp. 407–411. DOI: 10.1016/j.wasman.2015.07.006.
40. Alikina Y.A. Acid-base properties of the surface of porous silicate sorbents of different morphologies and compositions. *Glass Phys Chem*, 2022, vol. 48, pp. 314–318. DOI: 10.1134/S1087659622040022.
41. Velepini T. Heavy-metal spent adsorbents reuse in catalytic, energy and forensic applications- a new approach in reducing secondary pollution associated with adsorption. *Results in Chemistry*, 2023, vol. 5. DOI: 10.1016/j.rechem.2023.100901.
42. Denisova O.V., Karapetyan K.G. Features of obtaining biosorbents on the basis of foam glass with monolayer coatings. *Nanophysics and nanomaterials. Collection of scientific papers of the International Seminar*. St Petersburg, November 25–26, 2020. St Petersburg, St. Petersburg Mining University Publ., 2020. pp. 95–101. (In Russ.)
43. Kogan V.E., Shakhparonova T.S., Sobyannina D.O. Specificity of the kinetics of oil absorption by sorbents based on phosphorus-containing foam glasses. *18th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2018*. Bulgaria, Albena, July 2–8, 2018. Vol. 18 (5), pp. 831–836. DOI: 10.5593/sgem2018/5.1/S20.107.

Information about the authors

Kirill G. Karapetyan, Dr. Sc., Head of the Chemical Technologies and Energy Processing Department, Saint Petersburg Mining University, 2, 21st Line, St. Petersburg, 199106, Russian Federation. Karapetyan_KG@pers.spmi.ru

Inna V. Dorosh, Postgraduate Student, St. Petersburg Mining University, 2, 21st Line, Saint Petersburg Mining University, 199106, Russian Federation; inna.doroshv@yandex.ru; <https://orcid.org/0000-0003-0116-9898>

Pyotr V. Zgonnik, Cand. Sc., Associate Professor, Saint Petersburg Mining University 2, 21st Line, St. Petersburg, 199106, Russian Federation. zgonnik@spmi.ru

Alexander D. Korshunov, Postgraduate Student, Saint Petersburg Mining University, 2, 21st Line, St. Petersburg, 199106, Russian Federation. korshunov-a-d@mail.ru

Anastasiya I. Perina, Cand. Sc., Associate Professor, Saint Petersburg Mining University, 2, 21st Line, St. Petersburg, 199106, Russian Federation. Perina_AI@pers.spmi.ru

Received: 30.11.2023

Revised: 02.02.2024

Accepted: 19.06.2024