

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический университет
имени Д. И. Менделеева»



На правах рукописи

Грошева Светлана Валерьевна

**Разработка технологий утилизации растительных отходов
в экономике замкнутого цикла**

Научная специальность: 1.5.15. Экология (технические науки)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной
степени кандидата технических наук

Москва – 2025

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Научный руководитель: **Тихонова Ирина Олеговна**
кандидат технических наук, доцент,
доцент кафедры промышленной экологии
ФГБОУ ВО «Российский химико-
технологический университет имени
Д. И. Менделеева», г. Москва

Официальные оппоненты: **Мещеряков Станислав Васильевич**
доктор технических наук, профессор, профессор
кафедры промышленной экологии
ФГБОУ ВО «Российский государственный
университет нефти и газа (национальный
исследовательский университет) имени
И.М. Губкина»

Сергиенко Ольга Ивановна
кандидат технических наук, доцент,
доцент факультета экотехнологий Университета
ИТМО
Ведущая организация: ФГБУ Всероссийский научно-исследовательский
институт охраны окружающей среды

Защита состоится 10 июня 2025 г. в 14.00 часов на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций РХТУ.1.5.01, созданного на базе Российского химико- технологического университета имени Д. И. Менделеева, по адресу: 125047 Россия, г. Москва, Миусская пл., д. 9, Конференц-зал (аудитория 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева, а также на официальном сайте:
https://www.muctr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements/.

Автореферат диссертации разослан «___» _____ 2025 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета РХТУ.1.5.01
кандидат технических наук, доцент



Я. П. Молчанова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Формирование экономики замкнутого цикла (ЭЗЦ) отнесено к числу международно принятых целей устойчивого развития и национальных целей развития Российской Федерации. В России ЭЗЦ формируется в рамках Национального проекта «Экологическое благополучие» и к числу задач, решаемых в рамках ЭЗЦ, отнесены: увеличение количества отходов, вовлекаемых в хозяйственный оборот в качестве вторичного сырья или вторичных ресурсов, а также сокращение количества не утилизируемых отходов, что в итоге приведет к минимизации негативного воздействия на окружающую среду и улучшению экологического состояния.

Указом Президента РФ от 07.05.2024 № 309 «О национальных целях развития Российской Федерации на период до 2030 года и на перспективу до 2036 года» в число национальных целей включено обеспечение экологического благополучия. Для этого необходимо сформировать вторичный оборот промышленных, строительных отходов, отходов жилищно-коммунального и сельского хозяйства посредством реализации федеральных проектов и отраслевых программ; к 2030 г. уровень использования вторичных ресурсов и сырья из отходов в отраслях экономики должен достичь 30 %.

Для решения данных задач следует разработать технические и технологические решения, которые позволят успешно реализовывать процесс утилизации отходов экономически целесообразными методами, масштабирование которых обеспечит минимизацию негативного воздействия на окружающую среду.

В настоящее время не менее 64,3 млн т крупнотоннажных растительных отходов (отходов производства пищевых продуктов) ежегодно размещается на полигонах, что приводит к отторжению значительного количества земель, загрязнению почв, водных объектов и атмосферного воздуха.

Согласно открытым данным Росприроднадзора (форма 2 ТП (отходы)) за 2023 год при переработке сахарной свеклы и производстве сахара было образовано 6,5 млн т отходов жома свекловичного, из которых ~80% было направлено на утилизацию. Дробина солодовая (пивная) является основным многотоннажным органическим отходом пивоваренной индустрии, причем за 2023 год было образовано более 1 млн. т отходов дробины пивной, из которых лишь 11 % направлено на утилизацию. Поскольку многие производители относят гидролизный лигнин к побочной продукции – информация об объемах образования и утилизации (форма 2 ТП (отходы)) отсутствует. В настоящее

время уровень его использования очень низок, причем в основном лигнин применяется в качестве энергетического топлива на самих гидролизных заводах, а остатки размещают в отвалах.

Актуальность утилизации лежалых крупнотоннажных растительных отходов дробины пивной, лигнина гидролизного, жома свекловичного определяется как их негативным воздействием на окружающую среду при размещении на полигонах, так и отсутствием в настоящее время технологий утилизации, эффективных как экологически, так и экономически.

В то же время крупнотоннажными промышленными отходами являются и нефтезагрязненные грунты, которых было образовано за 2023 год 1,156 млн т, при этом подверглись утилизации и обезвреживанию не более 50%, а большая часть отходов, в т.ч. образованных в прошлые годы, так и остается на полигонах. К примеру, накопленная масса нефтезагрязненных отходов на объектах ООО «Росэкойл» составляет ~25 млн т.

Одновременная утилизация растительных и промышленных отходов (нефтезагрязненных грунтов) с получением востребованной продукции является примером технологии, соответствующей принципам ЭЗЦ.

Степень разработанности темы. Разработке технологий биоремедиации нефтезагрязненных почв и грунтов с использованием различных структураторов, а также технологий получения сорбентов из растительных отходов посвящено большое количество работ как отечественных, так и зарубежных исследователей. Теоретической основой проведенных исследований являются работы отечественных ученых, посвященных способам переработки и утилизации органических отходов: Мухина В.М., Клушина В.Н., Мещерякова С.В., Глушанковой И.С., Ягафаровой Г.Г. Однако в силу разнообразия отходов не существует универсальной технологии их утилизации. Таким образом, разработка новых технологий утилизации отходов является перспективным научным направлением.

Цель исследования – разработка ресурсосберегающих технических решений, направленных на утилизацию крупнотоннажных растительных отходов, таких как отходы дробины пивной (ДП), лигнина гидролизного (ЛГ), жома свекловичного (ЖС), путем использования их как вторичных материальных ресурсов и получения востребованных продуктов (на примере сорбентов-карбонизаторов и Техногрунта).

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Разработать технологию утилизации растительных отходов ДП, ЛГ, ЖС с получением сорбентов.
2. Определить основные физико-химические характеристики полученных сорбентов (карбонизатов и активатов).
3. Оценить эффективность применения полученных сорбентов при очистке промышленных сточных вод.
4. Разработать технологию утилизации растительных отходов ДП, ЛГ, ЖС при применении их в качестве структураторов при биоремедиации нефтезагрязненных грунтов.
5. Оценить возможность вторичного загрязнения объектов окружающей среды веществами, вымываемыми из отходов.

Научная новизна:

1. Определены основные физико-химические характеристики сорбентов, полученных по разработанной технологии.
2. Лизиметрические эксперименты с растительными отходами (ДП, ЛГ, ЖС) позволили оценить возможность вторичного загрязнения объектов окружающей среды веществами, вымываемыми из этих отходов.
3. Доказана эффективность одновременной утилизации нефтезагрязненных грунтов с отходами лигнина гидролизного.

Теоретическая и практическая значимость работы. Теоретическая значимость работы определяется тем, что:

1. Доказано, что крупнотоннажные растительные отходы (ДП, ЛГ, ЖС) (в т.ч. лежалые) могут быть использованы в качестве сырья для получения сорбентов.
2. Обосновано, что полученные сорбенты-карбонизаты могут эффективно применяться при очистке сточных вод, содержащих органические соединения.
3. Подтверждено, что крупнотоннажные растительные отходы (ДП, ЛГ, ЖС) являются эффективными структураторами при биоремедиации нефтезагрязненных грунтов без привнесения вторичного загрязнения.

Практическая значимость работы определяется тем, что:

1. Разработана технология утилизации жома свекловичного с получением сорбента-карбонизата, защищенная патентом RU 2821395 C1 «Способ получения сорбента из гранулированного свекловичного жома».

2. Разработана технология утилизации лежалых отходов лигнина гидролизного при проведении биоремедиации нефтезагрязненных грунтов, защищенная патентом RU 2814273 C1 «Способ обезвреживания нефтезагрязненных грунтов».

3. Разработаны «Технологический регламент производства техногрунта рекультивационного (ПГРБ) из нефтезагрязненных почвогрунтов» и Технические условия на получаемый продукт «Техногрунт рекультивированный (ПГРБ) из нефтезагрязненных отходов». Технология внедрена на промышленной площадке ООО «Росэкойл» (Оренбургская область).

4. Полученные результаты и разработанные технологии легли в основу:

- программ по переходу к экономике замкнутого цикла, предусмотренных паспортом Федерального проекта «Экономика замкнутого цикла» и отражающих региональную политику формирования ЭЗЦ и вовлечения вторичных ресурсов и сырья в хозяйственный оборот в Оренбургской и Кировских областях;
- проекта нового паспорта отраслевой программы «Применение вторичных ресурсов, вторичного сырья из отходов в сфере сельского хозяйства на 2022-2030 годы», ранее утвержденного Правительством Российской Федерации 29.12.2022 № 16133п-П11.

Методология и методы исследования. Теоретическую и методологическую базу работы составляют фундаментальные и прикладные труды отечественных и зарубежных исследователей в области промышленной экологии. При проведении опытно-промышленных испытаний для биоремедиации взяты за основу существующие методы и способы проведения таких работ, изложенные в технологических регламентах и информационно-техническом справочнике по наилучшим доступным технологиям ИТС 15-2021 «Утилизация и обезвреживание отходов (кроме термических способов)».

Исследование соответствует п. 5 паспорта научной специализации 1.5.15. «Экология» (отрасль наук – технические): «Разработка экологически безопасных технологий и материалов, процессов подготовки и повышения качества продукции, утилизации промышленных отходов».

Положения, выносимые на защиту:

1. Разработана технология утилизации растительных отходов (ДП, ЛГ, ЖС) с

получением сорбентов-карбонизатов.

2. Полученные карбонизаты являются макропористыми сорбентами с площадью поверхности 0,83-3,22 м²/г, объемом микропор 0,00005-0,0003 см³/г.

3. Полученный сорбент-активат является макропористым сорбентом с площадью поверхности 280 м²/г, объемом микропор 0,0315 см³/г.

4. Степень очистки промышленных сточных вод с применением полученных карбонизатов составляет от 42 до 88 %.

5. Разработана технология утилизации отходов ЛГ при биоремедиации нефтезагрязненных грунтов с получением полезного продукта – «Техногрунта».

6. При проведении биоремедиации нефтезагрязненных грунтов с использованием отходов ЛГ доказано отсутствие негативного воздействия на окружающую среду в виде вторичного загрязнения

Достоверность и обоснованность исследований, положений, выводов и рекомендаций обеспечивается применением основных положений концепций устойчивого развития и экономики замкнутого цикла, а также современных принципов технологического регулирования в сфере охраны окружающей среды; использовании апробированных методик экспериментальных исследований на сертифицированном оборудовании, физико-химических методов исследований с применением современных аналитических приборов. Обработка полученных результатов проведена с применением математического и статистического анализа данных.

Апробация результатов исследования. Основные результаты диссертационного исследования обсуждены на Всероссийской научной конференции с международным участием «Инновационные технологии защиты окружающей среды в современном мире» (Казань, 2021); IV Всероссийской студенческой конференции с международным участием «Геоэкология: теория и практика» (Москва, 2022); Всероссийской конференции с международным участием «Арктика: актуальные проблемы и вызовы» (Архангельск, 2023); XXIV Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы экологии и природопользования» (Москва, 2023); 11 Международной научно-практической конференции «Экологические проблемы промышленных городов» (Саратов, 2023); XII Международной научно-практической конференции «Север и Арктика в новой парадигме мирового развития. Лузинские чтения – 2024» (Апатиты, 2024).

Публикации. Основные положения диссертации отражены в 5 публикациях, в том числе в 3 статьях в изданиях, индексируемых в международных базах данных, и 2 статьях в изданиях, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией (ВАК) при Минобрнауки России для опубликования основных результатов научных исследований. Все публикации в рецензируемых изданиях подготовлены в соавторстве.

Личный вклад автора заключается в анализе научной литературы, постановке цели и задач исследования, планировании, подготовке и проведении экспериментов, обработке и интерпретации полученных результатов, участии в написании статей, подготовке тезисов докладов.

Объём и структура работы.

Диссертация изложена на 147 страницах, состоит из введения, 5 глав, заключения, списка использованных источников информации, включающего 226 наименований (в том числе 51 – на иностранных языках), 5 приложений, содержит 39 рисунков и 25 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, изложены научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе проведен литературный обзор основных свойств растительных отходов – ЖС – отхода свеклосахарного производства при переработке сахарной свеклы, ДП – продукта пивоваренного производства, образующегося после выработки ячменного сусла, и ЛГ – побочного продукта переработки целлюлозы. Рассмотрены свойства отходов и оценены объемы их образования. Определены основные потенциальные направления их утилизации в рамках концепции ЭЗЦ: при производстве сорбентов, а также при биоремедиации нефтезагрязненных грунтов (НЗГ).

Показано, что при биоремедиации НЗГ используют биосорбенты, сорбенты с иммобилизованными культурами микроорганизмов, обеспечивающих биологическое разложение нефти и нефтепродуктов, и структураторы – вспомогательные вещества-стабилизаторы, обладающие низкой плотностью, которые способны понижать объемную плотность почвы, увеличивать пористость и диффузию кислорода, стимулируя биологическую активность. При очистке НЗГ чаще всего используют торф верховный, торф низинный, навоз конский и отходы пищевых производств растительного происхождения. В работе рассмотрены как природные структураторы, так и отходы ЖС,

ДП, ЛГ.

Во второй главе рассмотрена возможность получения сорбентов на основе крупнотоннажных растительных отходов ЖС, ДП, ЛГ. Автором экспериментально определены параметры обработки ЖС, ДП, ЛГ в целях получения сорбентов и определены характеристики полученных сорбентов.

Карбонизацию исходных отходов проводили в муфельной печи без доступа кислорода воздуха при скорости нагрева $16\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, температуре карбонизации $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ и времени выдержки 7 и 60 мин – блок-схема представлена на рис. 1.

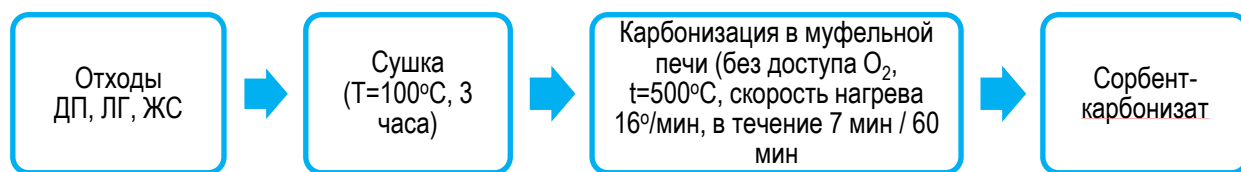


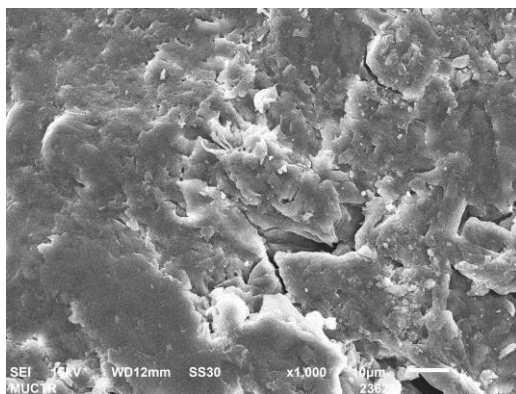
Рисунок 1 – Блок-схема получения сорбентов-карбонизатов из отходов

Исходя из параметров карбонизатов, представленных в таблице 1, в частности, суммарного объема пор и объема сорбирующих пор, было установлено, что карбонизаты, полученные при выдержке 7 мин, имеют характеристики, сопоставимые с характеристиками карбонизатов, полученных при выдержке 60 мин. Таким образом, в дальнейшем все эксперименты были поставлены с использованием карбонизатов, полученных при выдержке 7 мин.

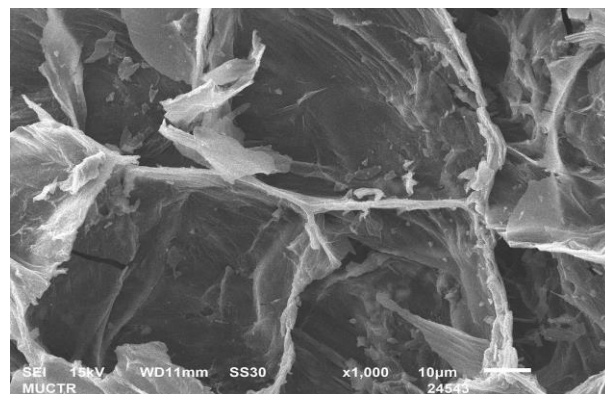
Таблица 1 – Характеристика полученных карбонизатов (7 и 60 – время выдержки карбонизатов, мин)

Параметры	Выход, %	Суммарный объем пор, V_{Σ} , $\text{см}^3/\text{г}$	Объем сорбирующих пор, V , $\text{см}^3/\text{г}$			Насыпная плотность, $\text{г}/\text{см}^3$
			H_2O	C_6H_6	CCl_4	
Сорбент						
Отход ЖС	–	–	0,14	0,015	0,001	0,37
Отход ДП	–	–	0,12	0,32	0,39	0,39
Отход ЛГ	–	–	0,13	0,19	0,13	0,4/0,22
ЖСк-7	28	2,2	0,24	0,17	0,07	0,09
ДПк-7	31	1,5	0,08	0,10	0,04	0,21
ЛГк-7	22	1,3	0,12	0,14	0,04	0,27
ЖСк-60	27	1,8	0,24	0,11	0,05	0,09
ДПк-60	29	1,7	0,12	0,10	0,04	0,17
ЛГк-60	47	1,6	0,09	0,16	0,05	0,25

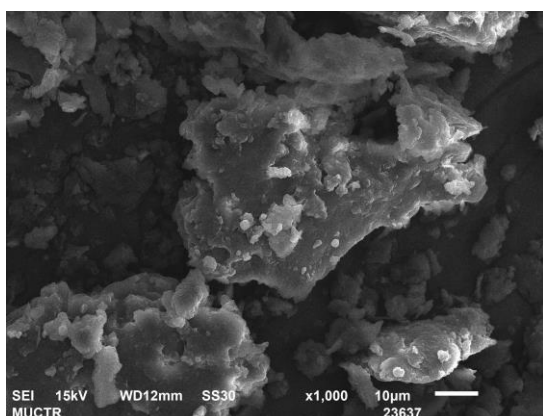
Полученные карбонизаты характеризуются пористой структурой (рис. 2), которая неоднородна и значительно более развита, чем структура исходных отходов. Наиболее четко сформированная и развита пористая структура наблюдалась у карбонизата ЖСк.



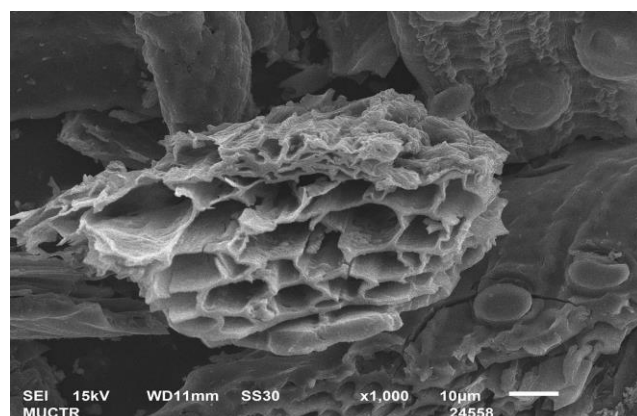
Отход ЖС



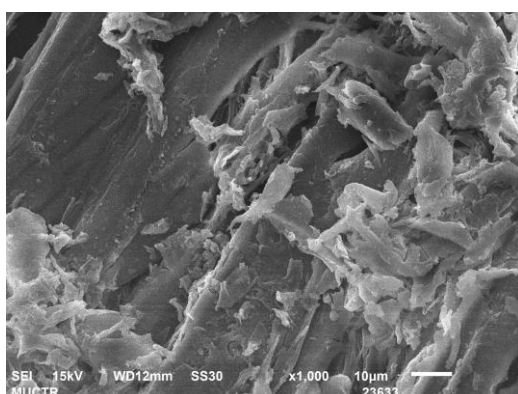
Карбонизат ЖС



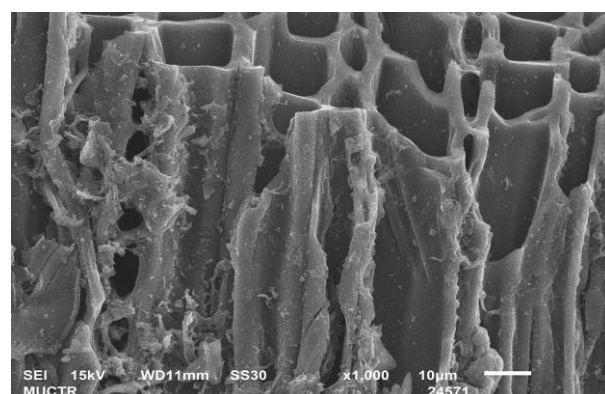
Отход ДП



Карбонизат ДП



Отход ЛГ



Карбонизат ЛГ

Рисунок 2 – Микроструктура исходных отходов и полученных карбонизатов (сканирующий электронный микроскоп JEOL 1610LV – ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева, увеличение $\times 1000$)

Для исследуемых карбонизатов были получены показатели сорбционной активности по метиленовому голубому (МГ) и йоду (I_2) соответственно (таблица 1), высокими значениями адсорбции МГ, которая может рассматриваться как показатель свободной удельной поверхности, обеспечиваемой, преимущественно, мезо- и макропорами, обладали карбонизаты ЖСк и ДПк. Активность по I_2 , коррелирующая с микропористой структурой, представлена довольно низкими значениями. Вследствие более развитой пористой структуры карбонизат ЖСк превосходил образцы ДПк и ЛГк по

сорбционной активности по МГ – в 1,6 и 1,2 раза, по сорбционной активности по I_2 – в 11,5 и 1,9 раза соответственно.

Сделан вывод, что показатели сорбционной активности карбонизата ЖСк являются высокими как для сорбента, не подверженного какой-либо активации. Таким образом, относительно высокие показатели сорбционной активности ЖСк по МГ и I_2 свидетельствуют о полидисперстности пористой структуры карбонизата, что говорит о склонности к адсорбции как крупных мицелл, так и низкомолекулярных органических соединений, в том числе нефтепродуктов. Для оценки потенциальной эффективности полученных сорбентов был определен суммарный объем пор карбонизатов ЖС, ДП и ЛГ (по азоту), исследования выполнены на Анализаторе площади поверхности и пористости Gemini VII 2390 V1.03 – ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева (рис. 3). Исходя из полученных данных объема микропор и мезопор, а также значений суммарного объема пор карбонизатов, сделан вывод, что все карбонизаты являются макропористым; в основном представлены поры размером более 400 нм.

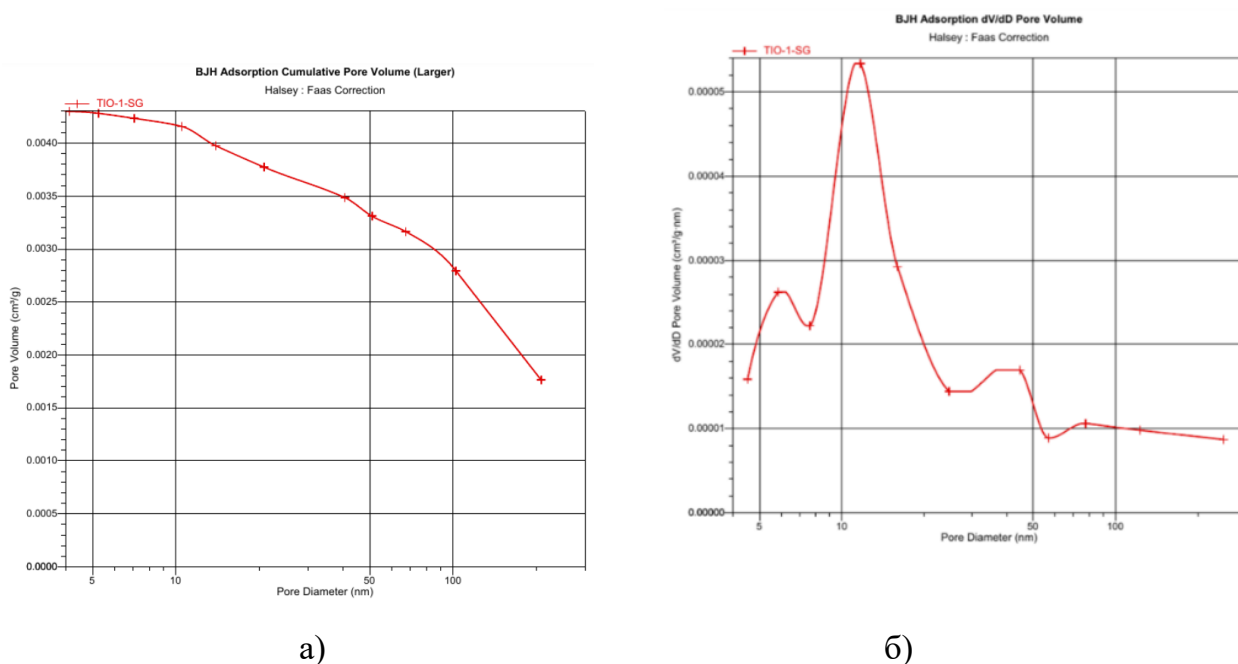


Рисунок 3 – Совокупный адсорбционный объем пор (а) и дифференциальная кривая распределения адсорбционного объема пор по диаметрам (б) для карбонизата ЖС

В третьей главе представлена оценка эффективности полученных карбонизатов для очистки промышленных сточных вод (СВ): 1) СВ полиграфического производства, 2) СВ нефтехимического производства (усредненный сток на входе на общезаводские очистные сооружения). Эксперименты проводили в статических условиях в сравнении с тремя промышленными углями БАУ-А, АГ-3 и Агросорб, все сорбенты вносили в дозе 1

г/дм³. Эффективность очистки оценивали по показателю ХПК согласно ГОСТ 31859-2012. Результаты эксперимента по очистке СВ полиграфического производства представлены в таблице 2 и на рис. 4.

Таблица 2 – Эффективность очистки СВ полиграфического производства

Сорбент	Проба 1 (ХПК 343 мг/дм ³)	Проба 2 (ХПК 170 мг/дм ³)	Проба 3 (ХПК 125 мг/дм ³)
Степень очистки, %, 1-я неделя			
ЖС _к	43	49	42
ДП _к	19	31	26
ЛГ _к	12	6	6
Степень очистки, %, 2-я неделя			
ЖС _к	55	69	72
ДП _к	44	38	40
ЛГ _к	26	24	18
Степень очистки, %, 3-я неделя			
ЖС _к	47	72	88
ДП _к	42	50	56
ЛГ _к	20	21	20

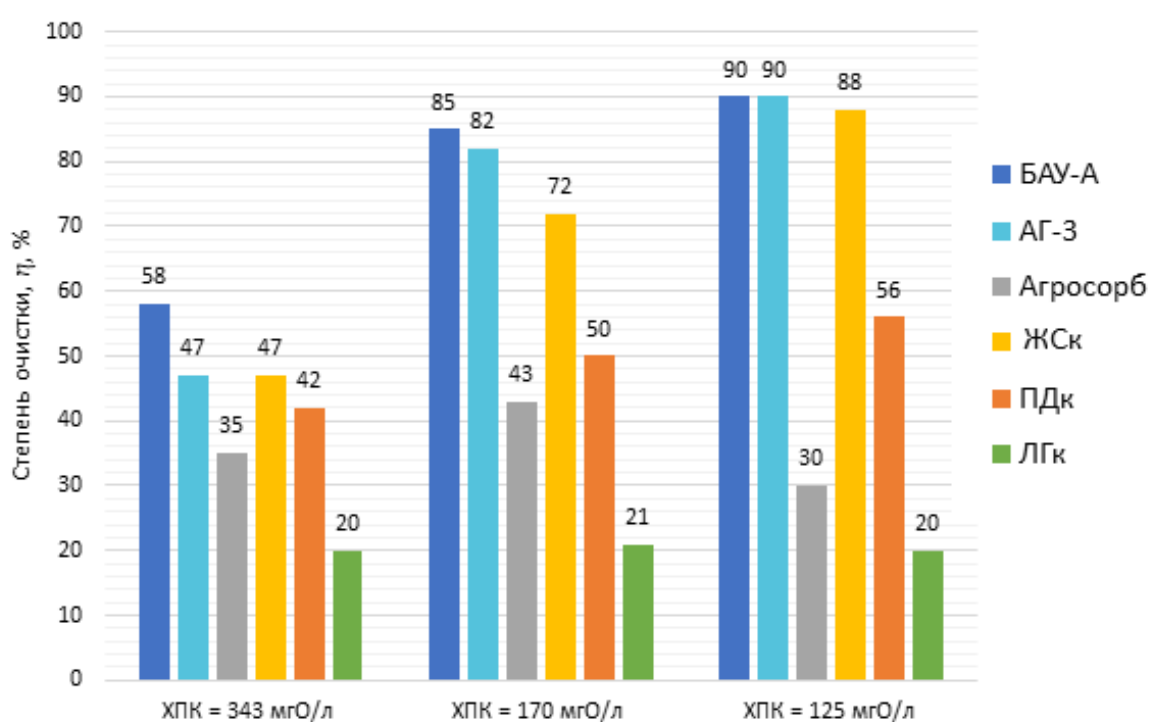


Рисунок 4 – Степень очистки СВ полиграфического производства (3 образца) (3-я неделя эксперимента).

При очистке СВ полиграфического производства эффективность сорбента ЖС_к была сопоставима с эффективностью промышленным активным углем БАУ-А (рис. 5).

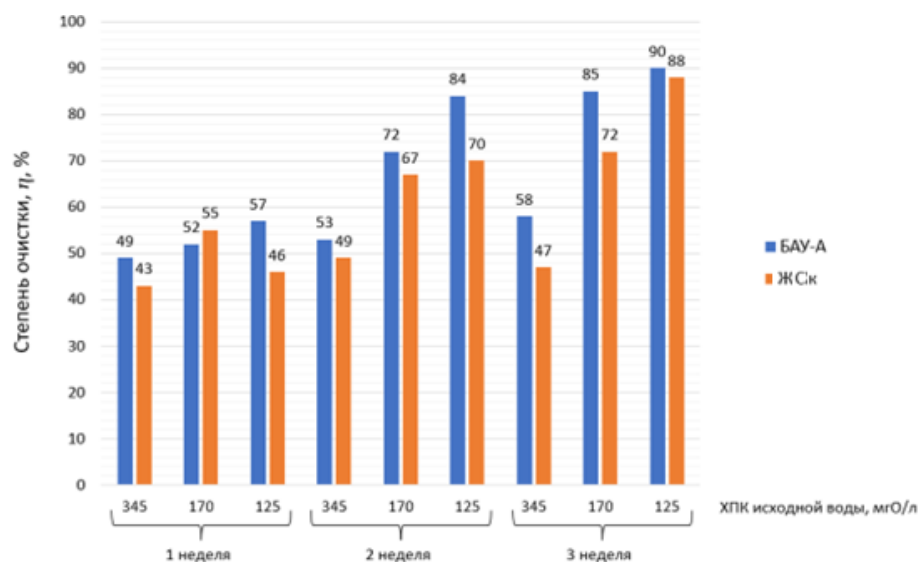


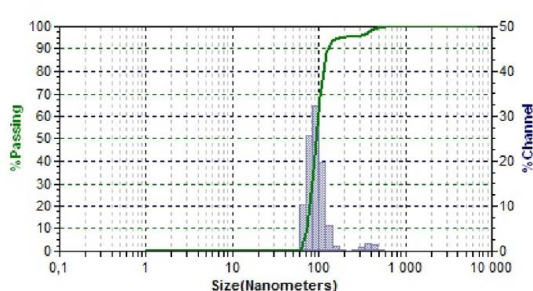
Рисунок 5 – Сравнение степени очистки СВ полиграфического производства карбонизатом ЖС и активным углем марки БАУ-А.

Результаты эксперимента по очистке СВ нефтехимического производства представлены в таблице 3.

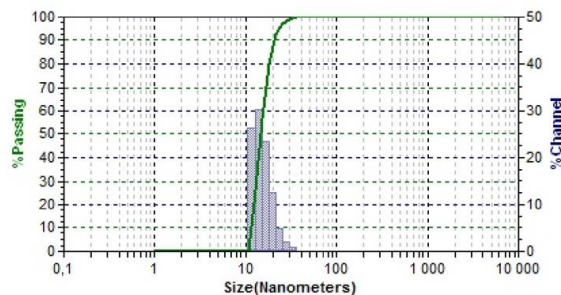
Таблица 3 – Эффективность очистки СВ нефтехимического производства.

Сорбент	Степень очистки, % (длительность 1 неделя)	
	Проба 1 (ХПК 138 мг/дм ³)	Проба 2 (ХПК 290 мг/дм ³)
БАУ-А	64	43
АГ-3	53	28
ЖСк	42	38
ДПк	15	17
ЛГк	58	30

Такие разные данные по эффективности сорбента ЖСк (табл. 2 и табл. 3) могут быть объяснены различиями самих сточных вод по размерам мицелл. Согласно результатам измерений размера дисперсных частиц, представленным на рис. 6, основная часть мицелл в СВ полиграфического производства имела размер от 72 до 289 нм, максимальный размер мицелл – 687 нм. В СВ нефтехимического производства основная часть мицелл имела размер от 12 до 25 нм, максимальный размер мицелл – 43 нм.



а)



б)

Рисунок 6. Распределение мицелл по диаметру в сточных водах полиграфического производства (а) и нефтехимического производства (б)

Анализируя полученные данные размера частиц в сточных водах и данные определения суммарного объема пор сорбентов, отмечена следующая закономерность. Все полученные карбонизаты являются макропористыми сорбентами и в основном представлены порами с размером более 400 нм, микро- и мезопоры развиты слабо, причем наибольшая площадь микропор относительно остальных карбонизатов наблюдалась у ЛГк (1,21 м²/г). Также у полученных сорбентов имелся некоторый объем мезопор следующих размеров: ЖСк – 6 и 11 нм; ДПк – от 9 до 20 нм и от 40 до 50 нм; ЛГк – 11 и 35 нм.

С учетом указанных, а также физико-химических характеристик исследуемых сорбентов, сделан вывод, что для сорбции крупных мицелл, представленных в СВ полиграфического производства, наиболее подходят сорбенты с большим объемом макропор, например, ЖСк.

В свою очередь, в СВ нефтехимического производства содержатся мицеллы меньшего размера, для сорбции которых подходят сорбенты, представленные мезопорами. Этим и объясняется более высокая эффективность очистки с использованием сорбента ЛГк, что согласуется с характеристиками его суммарного объема пор.

Поскольку экспериментально показана возможность получения карбонизатов как эффективных сорбентов, далее была выполнена оценка возможности получения из карбонизата – активированного угля (активата) методом активации.

При проведении химической активации по известной схеме с использованием ортофосфорной кислоты оказалось, что для проведения отмывки полученных сорбентов необходимы значительные объемы воды (более 7 отмывок), соответственно, был сделан вывод о затратности химической активации. Далее были проведены эксперименты по парогазовой активации карбонизатов с использованием водяного пара. Предлагаемая схема получения активата представлена на рис. 7.

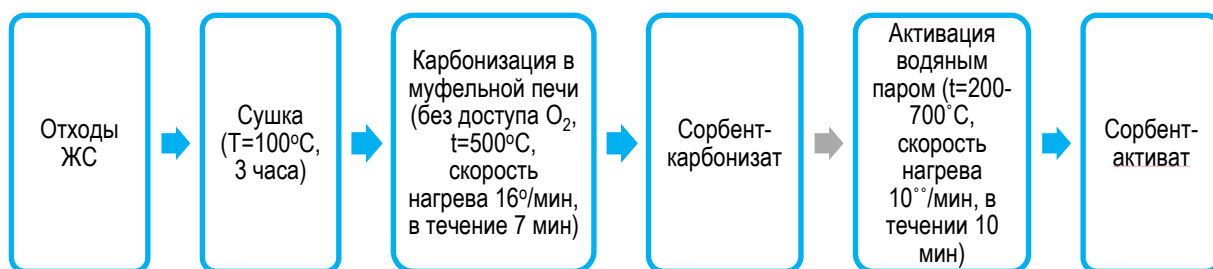


Рисунок 7 – Блок-схема получения карбонизата и активата из отходов ЖС

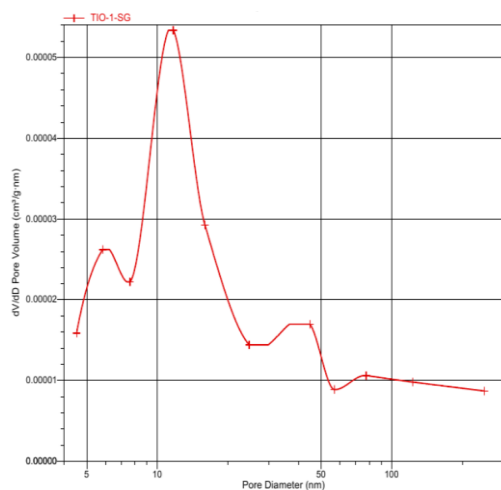
Характеристика полученного активата ЖС в сравнении с карбонизатом ЖС представлена в таблице 4. Хотя значительного улучшения характеристик и адсорбционной активности сорбента после активации водяным паром не наблюдали, необходимо отметить значительное увеличение значения суммарного объема пор активата.

Таблица 4 – Сравнительная характеристика карбонизата и активата ЖС

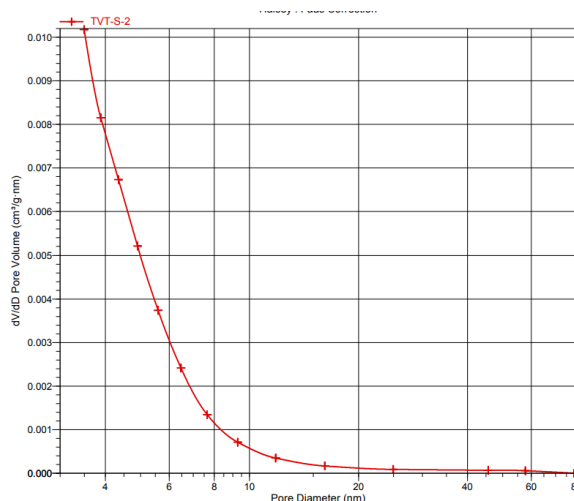
Параметры Сорбент	Выход, %	Суммарный объем пор, V_{Σ} , см ³ /г	Адсорбционная активность		Объем сорбирующих пор, V , см ³ /г			Насыпная плотность, г/дм ³
			МГ, мг/г	I ₂ , %	H ₂ O	C ₆ H ₆	CCl ₄	
ЖСк	30	2,2	92	23	0,24	0,17	0,07	90
ЖСакт	52	3,9	102	25	0,31	0,22	0,26	87

По результатам определения совокупного адсорбционного объема пор и распределения адсорбционного объема пор по размерам для активата сделан вывод, что полученный активат характеризуется как микромезопористый сорбент. Площадь микропор составляла 188,8 м²/г, объем микропор – 0,076 см³/г, тогда как у карбонизата микропоры отсутствовали. Средний адсорбционный диаметр пор активата составлял 2,1 нм.

Согласно дифференциальной кривой распределения адсорбционного объема пор по размерам, для активата ЖС (рис. 8) преимущественный диаметр пор находился в диапазоне от 1,7 нм до 20 нм.



а)



б)

Рисунок 8 – Дифференциальная кривая распределения адсорбционного объема пор по размерам для карбонизата ЖС (а) и активата ЖС (б)

Для оценки эффективности полученного активата был поставлен эксперимент по очистке сточных вод – для тех же сточных вод и в тех же условиях (время контакта

составляло 1 неделю), что и для карбонизатов. Результаты представлены в Таблице 5.

Таблица 5 – Эффективность очистки сточных вод карбонизатом и активатом ЖС

Сорбент	Степень очистки, %	
	СВ полиграф. про-ва (ХПК 308 мг/дм ³)	СВ нефтехим. про-ва (ХПК 133 мг/дм ³)
ЖСакт	39	51
ЖСк	43	36
БАУ-А	47	53
АГ-3	37	43

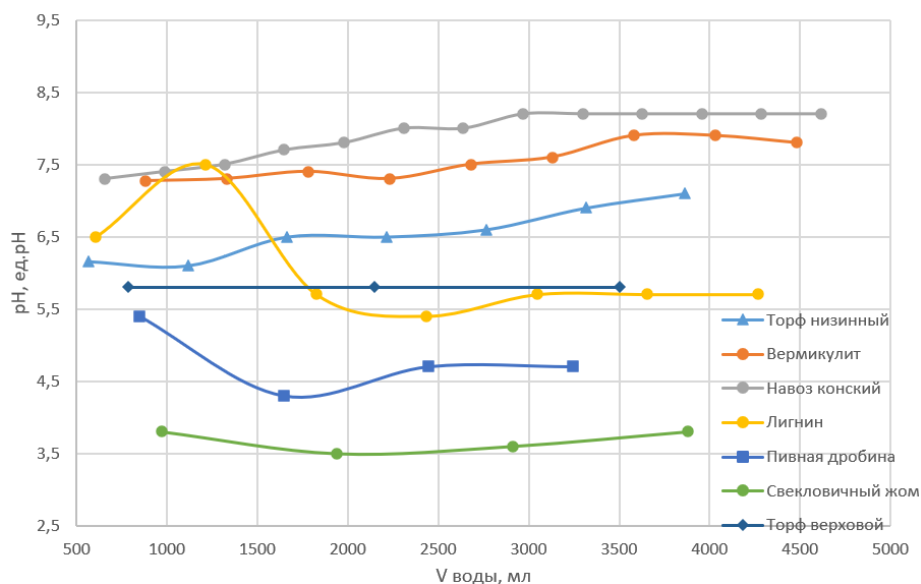
Приведенные результаты показывают, что полученный активат ЖС являлся довольно эффективным сорбентом, однако процесс активации является энергозатратным, а повышение степени очистки – незначительным. Поэтому представляется рациональным получение из отходов ЖС сорбентов – именно карбонизатов.

Предложенная технология получения карбонизатов защищена патентом RU 2821395 С1 «Способ получения сорбента из гранулированного свекловичного жома».

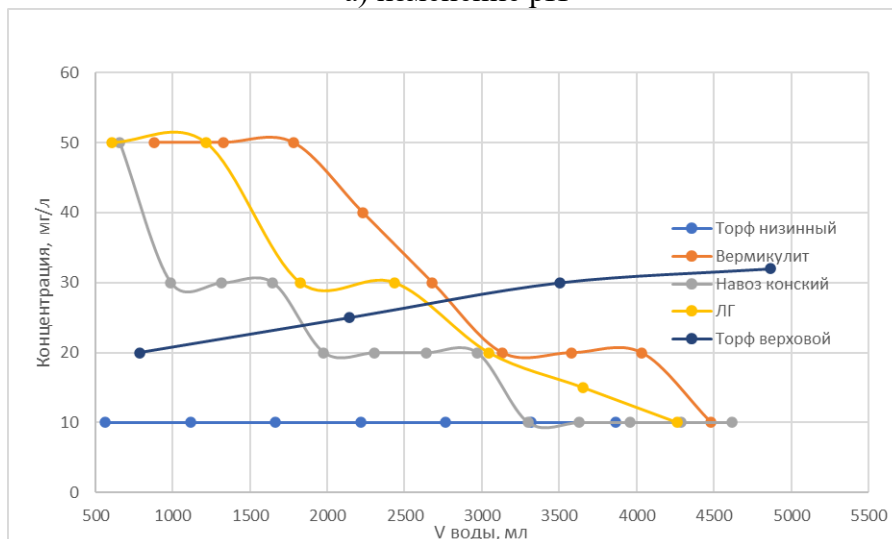
В четвертой главе для оценки возможности вторичного загрязнения НЗГ веществами, вымываемыми из потенциальных структураторов, представлены результаты лизиметрических экспериментов по изучению динамики вымывания и перехода в почву веществ под воздействием атмосферных осадков с оценкой возможного вторичного загрязнения окружающей среды за счет внесения различных структураторов. Условия лабораторного эксперимента учитывали климатические характеристики Оренбургской области, где расположены шламовые амбары Пономаревского нефтегазового месторождения ООО «Росэкойл» – согласно СП 131.13330.2020 среднее количество осадков за апрель-октябрь составляет 252 мм/год. Вододерживающую способность каждого структуратора определяли в соответствии с ГОСТ ISO 14238-2014. Результаты лизиметрического эксперимента представлены в Таблице 6 и частично – на рис. 9.

Таблица 6 – Показатели состава финальной водной вытяжки из структураторов, мг/дм³

Показатели	Структураторы						ПДКв	ПДКрх
	Торф верховой	Торф низинный	Вермикулит	ЛГ	ДП	ЖС		
рН, ед. рН	5,8	7,1	7,8	5,7	4,7	3,8	6,0-9,0	фон
Жесткость, град.	2,64	2,97	313,5	5,28	6,27	9,24	10	Не уст.
Перманганатная окисляемость	10	4	100	8	> 25	> 25	7	Не уст.
Аммоний-ион	1,5	0,3	< 0,5	2	2,6	0,5	1,5	0,5
Нитраты	7	7	300	4	1	3	45	40
Сульфаты	100	100	5000	200	25	25	500	100
Хлориды	30	10	500	10	20	40	350	300
Марганец	0,1	0,2	1	0,4	0,2	< 0,05	0,1	0,01
Железо общее	0,1	0,3	5	0,2	< 0,1	0,1	0,3	0,1



а) изменение pH



б) – изменение концентрации хлоридов

Рисунок 9 – Результаты лизиметрического эксперимента

Водные вытяжки торфа верхового, торфа низинного и ЛГ характеризовались нейтральной реакцией, соответственно, негативное влияние на pH почв не прогнозируется. Относительно высокой жесткостью характеризовались только водные вытяжки ЖС и ДП. Наиболее высокие содержания ионов аммония отмечены в водных вытяжках ДП и ЖС. Постепенное снижение концентрации нитратов отмечено в водных вытяжках всех отходов, конечные концентрации нитратов не превышали допустимые значения. Наиболее высокие концентрации хлоридов отмечены в водных вытяжках ДП и ЖС, конечные концентрации хлоридов в водных вытяжках всех структураторов не превышали ПДК_{рх}. Наиболее высокое содержание сульфат-ионов установлено в водной вытяжке ЛГ, что может быть объяснено особенностью технологического процесса, в

результате которого и образуется отход: гидролиз целлюлозы в присутствии серной кислоты.

На основании полученных данных сделан вывод, что наименьшим вымыванием потенциальных вторичных загрязняющих веществ характеризовались торф низинный и лигнин гидролизный.

В пятой главе представлены результаты эксперимента по биоремедиации НЗГ, целью которых являлось выявление особенности влияния внесения различных структураторов на способности микроорганизмов к разложению нефтепродуктов, а также динамики уменьшения количества нефтепродуктов в зависимости от массы внесенных структураторов.

Нефтезагрязненные грунты (3 партии) были получены с шламового амбара Пономаревского нефтегазового месторождения Оренбургской области (№ ГРОРО 56-00041-Х-00609-270715). Содержание нефтепродуктов в НЗГ, определенное согласно ПНД Ф 16.1:2:2.2:2.3:3.64-10, составило: в партии № 1 – 18%, в партии № 2 – 21 %, в партии № 3 – 12 %. Соответственно, такие НЗГ относились к отходам III и IV классов опасности. Идентичность состава нефтепродуктов в различных партиях подтверждена результатами хроматографического анализа (рис. 10).

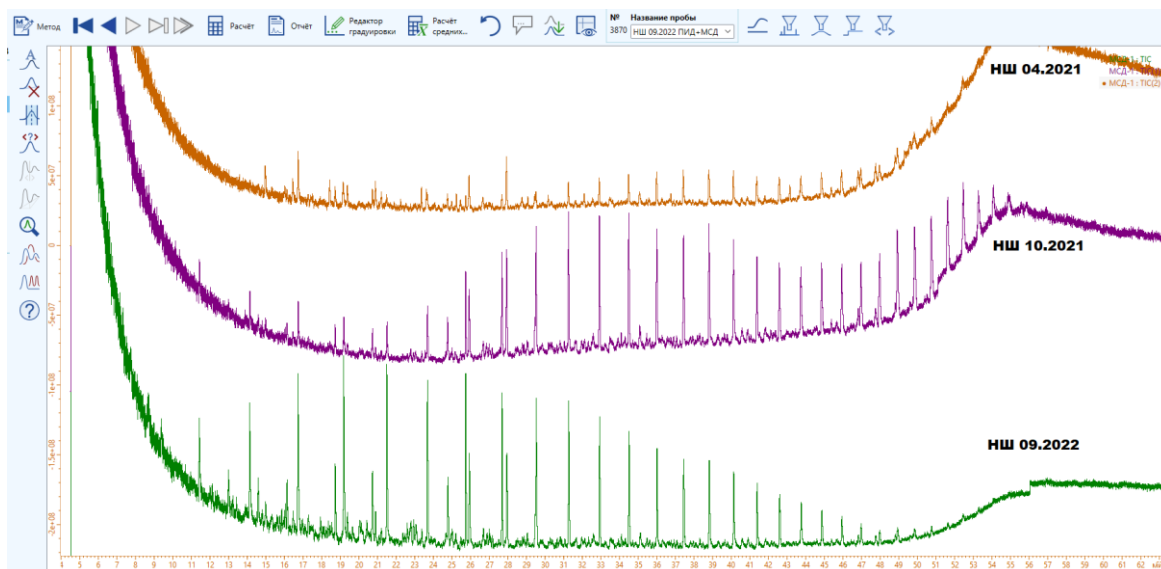


Рисунок 10 – Хроматограммы углеводородов, выделенных из трех партий НЗГ

В качестве структураторов использовали как материалы естественного происхождения (торф верховой, торф низинный), так и растительные отходы (ЖС, ДП, ЛГ). Для биоремедиации использовали готовый микробиологический препарат-нефтедеструктор по ТУ 20.59.59-004-41289053-2021 (производство ООО «НПО «Волга-Экология»), содержащий основные штаммы: *Bacillus atrophaeus* ВКМ В-81; *Pseudomonas*

spp. ВКМ В-892; *Pseudomonas putida* ВКМ В-1301; *Arthrobacter sp.* Ас-950; *Microbacterium flavescens* ВКМ Ас-1415; *Bacillus megaterium* ВКМ В-112.

Эксперимент был поставлен на трех партиях НЗГ. Длительность проведения каждого эксперимента составила 3 месяца, влажность поддерживалась поливом на уровне 60-70 %. В качестве структураторов использовали как природные образцы – торф верховой, торф низинный, навоз конский, вермикулит, так и отходы – ЖС, ДП, ЛГ. В пробы НЗГ добавляли различное количество как единичного структуратора, так и комбинации из различных структураторов. Результаты биоремедиации НЗГ с наиболее высокой эффективностью приведены в таблице 7.

Таблица 7 – Результаты биоремедиации с применением различных структураторов

% внесения структуратора (масс.)	Снижение концентрации нефтепродуктов, %				
	ЖС	ДП	ЛГ	Торф верховой с предварительной активацией азофоской	Торф низинный
1	93,5	97,6	99,4	-	-
2	97,1	95,2	96,6	-	-
5	90,8	89,1	95,3	-	-
10	93,9	94,5	96,2	79,3	84,2

Из классических структураторов наилучшие результаты получены с использованием торфа верхового с предварительной его активацией азофоской, однако по экономическим причинам добавка структуратора в количестве 10 % является нецелесообразной. В результате эксперимента установлено, что внесение 1-2 % растительных отходов (ЖС, ДП, ЛГ) интенсифицирует процесс биоремедиации, способствует повышению эффективности очистки до 97-99 %, что доказывает значительный ресурсный потенциал данных отходов.

Опытно-промышленный (полевой) эксперимент по биоремедиации, который был заложен на промышленной площадке ООО «Росэкойл» на протяжении 5 месяцев (с мая по сентябрь 2023 г.). Исходное содержание нефтепродуктов в НЗГ Пономаревского шламонакопителя составило 21 %. По результатам опытно-промышленных испытаний (таблица 8) была также подтверждена эффективность применения ЛГ ~91 %.

На основании полученных результатов разработан «Технологический регламент обезвреживания нефтезагрязненных грунтов на объектах размещения отходов ООО «Росэкойл»», а также получен патент RU 2814273 С1 «Способ обезвреживания нефтезагрязнённых грунтов».

Таблица 8 – Эффективность очистки, %, в зависимости от массы внесения структураторов

Номер бурта	Торф верховой, % масс	Торф низинный, % масс	Навоз конский, % масс	Вермикулит, % масс	ЛГ, % масс	Эффективность очистки, %
№1	5,00	-	-	-	-	79,4
№ 2	10,00	-	-	-	-	84,6
№ 3	-	5,00	-	-	-	82,5
№ 4	-	10,00	-	-	-	89,9
№ 5	-	-	5,00	-	-	69,0
№ 6	-	-	10,00	-	-	74,2
№ 7	-	-	-	5,00	-	82,7
№8	-	-	-	10,00	-	86,0
№ 9					1,00	91,2

Выполнена оценка экономического эффекта от замены природного структуратора (торфа низинного), при применении которого в процессе биоремедиации была достигнута высокая эффективность процесса, на отходы ЛГ. Проведена стоимостная оценка капитальных затрат, в которых входит закупка необходимой техники и оборудования для реализации технологического процесса, а также оценка операционных затрат, включающих покупку структураторов: торфа низинного и отходов ЛГ. Установлено, что применение отходов ЛГ позволяет снизить операционные затраты на 35 % за счет его низкой стоимости, которая складывается исключительно из расходов на его транспортировку.

Согласно расчету, снижение платы за негативное воздействие на окружающую среду за размещение отходов при понижении класса опасности НЗГ с III класса до IV класса при случае проведения биоремедиации составит 33 058,1 млн руб.

Таким образом, доказан экономический эффект внедрения предложенных технических решений по утилизации отходов ЛГ в качестве вторичного материального ресурса как структуратора при биоремедиации нефтезагрязненных грунтов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработана технология утилизации растительных отходов (дробины пивной, жома свекловичного, лигнина гидролизного) с получением сорбентов-карбонизаторов (патент RU 2821395 C1 «Способ получения сорбента из гранулированного свекловичного жома»), для реализации которой лежалые отходы сушат при 105°C в течение 2,5-4 часов, нагревают в бескислородной среде со скоростью 16°C/мин до температуры 500±20 °C, выдерживают в течение 7 минут и остужают в бескислородной среде до 60-80°C со скоростью 3-10°C/мин.

2. Определены физико-химические характеристики полученных сорбентов. Полученные сорбенты-карбонизаты являются макропористыми сорбентами с площадью поверхности 0,83-3,22 м²/г, объемом микропор 0,00005-0,0003 см³/г. Полученный сорбент-активат является макропористым сорбентом с площадью поверхности 280 м²/г, объемом микропор 0,0315 см³/г.

3. Доказано, что полученные сорбенты-карбонизаты являются эффективными при очистке сточных вод, содержащих органические загрязнения, причем их эффективность сопоставима с промышленными активированными углями (БАУ- А, АГ-З).

4. Разработана технология утилизации растительных отходов (лежалого лигнина гидролизного) при биоремедиации отходов – нефтезагрязненных грунтов (патент RU 2814273 С1 «Способ обезвреживания нефтезагрязненных грунтов») с достижением степени очистки 97-99 % и получением Техногрунта рекультивированного, для реализации которой лежалые отходы вначале активируют минеральными удобрениями, а затем вносят в количестве 1% (масс.) при поддержании влажности 60-70% и обеспечении аэрации.

5. Установлено в ходе лизиметрического эксперимента, что использование отходов лежалого лигнина гидролизного при биоремедиации нефтезагрязненных грунтов не оказывает дополнительного негативного воздействия на окружающую среду: pH изменяется в пределах 6,5-5,7, при этом происходит постепенное вымывание из отхода аммоний-ионов, нитратов, сульфатов и хлоридов.

6. Применение отходов лежалого лигнина гидролизного ООО «Кировский гидролизный завод» при биоремедиации отходов – нефтезагрязненных грунтов Пономаревского месторождения в Оренбургской области взамен торфа низинного позволяет снизить операционные затраты на 35 %.

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы

1. Расширение перечня крупнотоннажных растительных отходов с последующим получением карбонизатов по предложенной технологии. Определение основных физико-химических характеристики полученных сорбентов

2. Доработка технологии получения активатов из карбонизатов, уточнение параметров активации.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. **Грошева С.В.**, Тихонова И.О. Оценка перспектив экономики замкнутого цикла при биоремедиации нефтезагрязненных грунтов почвогрунтов // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2025. – № 1 (322). – С. – 28-34. (БАК)
2. Tikhonova I., Guseva T., **Grosheva S.**, Burvikova J. Nature-based solutions for contaminated site remediation: A practical case // Proceedings of the International Conference on Advance in Energy, Ecology and Agriculture (AEEA2024). – 2024. – Vol. 126. – Art. 126:01040. – DOI: 10.1051/bioconf/202412601040. (Scopus)
3. Tikhonova I., **Grosheva T.**, Shlapak S., Mikhailidi D., Bubnov A. Opportunities for greenhouse gases emissions reduction in the biodegradable industrial waste management processes // Proceedings of the IV International Conference on Ensuring Sustainable Development in the Context of Agriculture, Energy, Ecology and Earth Science (ESDCA2024) 2024. – 2024. – Vol. 510. – Art. 03005. – DOI: 10.1051/e3sconf/202451003005. (Scopus)
4. Tikhonova I., **Grosheva S.**, Shlapak S., Averochkin E., Vartanyan M. Mitigating greenhouse gases emissions in processing fossil carbon containing industrial waste // Proceedings of the IV International Conference on Ensuring Sustainable Development in the Context of Agriculture, Energy, Ecology and Earth Science (ESDCA2024) 2024. – 2024. – Vol. 510. – Art. 03002. – DOI: 10.1051/e3sconf/202451003002. (Scopus)
5. **Грошева С. В.**, Тихонова И. О. Низинный торф как оптимальный структуратор при проведении работ по биоремедиации нефтезагрязненных почвогрунтов // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2023. – № 1 (310). – С. 13-19. (БАК)
6. **Грошева С.В.**, Шлапак С.А., Тихонова И.О. Новые сорбенты из крупнотоннажных органических отходов // Технологии переработки отходов с получением новой продукции: Материалы VI Всероссийской научно-практической конференции. (г. Киров, 18-19 ноября 2024 г.) – Киров, Вятский государственный университет, 2024. – С. 43-46.
7. Тихонова И.О., Шлапак С.А., **Грошева С.В.**, Данилевская А.В. Подходы к созданию системы мониторинга объектов размещения органических отходов (на примере Мурманской области) // Север и Арктика в новой парадигме мирового развития. Лузинские чтения – 2024: Материалы XII Международной научно-практической конференции. – Апатиты: ФИЦ КНЦ РАН, 2024. – С. 40-41.
8. Лазарева А.М., **Грошева С.В.**, Тихонова И.О. Перспективы получения карбонизатов из крупнотоннажных органических отходов // Успехи в химии и

химической технологии. – 2023. – Т. 37. – № 12 (274). – С. 98-101.

9. **Грошева С.В.,** Тихонова И.О. Потенциал использования крупнотоннажных органических отходов при биоремедиации нефтезагрязненных грунтов // II Лавёровские чтения. Арктика: актуальные проблемы и вызовы. Сборник научных материалов. – Архангельск, САФУ, 2023. – С. 378-380.

10. **Грошева С.В.,** Тихонова И.О. Применение структураторов при биоремедиации нефтезагрязненных почв и грунтов как пример природоприближенных решений // Актуальные проблемы экологии и природопользования: Сборник научных трудов XXIV Международной научно-практической конференции. – М.: Изд-во РУДН, 2023. – С. 28-31.

11. **Грошева С.В.,** Тихонова И. О. Наилучшие природоохранные практики при биоремедиации нефтезагрязненных земель // Экологические проблемы промышленных городов: сборник научных трудов по материалам 11-й Международной научно-практической конференции. – Саратов: ООО «Амирит», 2023. – С. 128-130.

12. **Грошева С. В.,** Куликова Н. В., Тихонова И. О. Влияние различных структураторов на эффективность процесса деструкции нефтепродуктов (биоремедиации) // Успехи в химии и химической технологии. – 2022. – Т. 36. – № 12 (261). – С. 122-125.

13. Куликова Н. В., **Грошева С. В.,** Тихонова И. О. Лизиметрическая характеристика потенциальных структураторов для биоремедиации // Успехи в химии и химической технологии. – 2022. – Т. 36. – № 12 (261). – С. 126-128.

14. **Грошева С. В.,** Куликова Н. В., Тихонова И. О. Выбор структураторов (добавок) для проведения биоремедиации нефтезагрязненных // IV Всероссийская студенческая конференция с международным участием Геоэкология: теория и практика. – М.: Изд-во РУДН, 2022. – С. 187-197.

15. **Грошева С.В.,** Тихонова И.О. Критерии выбора добавок-активаторов при биоремедиации почв // Инновационные технологии защиты окружающей среды в современном мире: материалы Всероссийской научной конференции с международным участием. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2021. – С. 1809-1812.

16. **Грошева С. В.,** Тихонова И. О. Выбор добавок-активаторов при биоремедиации загрязненных земель // Экологические проблемы промышленных городов: сборник научных трудов по материалам 10-й Международной научно-практической конференции.

– Саратов: ООО Амирит, 2021. – С. 200-203.

17. Патент № 2814273 С1 Российская Федерация, МПК В09С 1/10. Способ обезвреживания нефтезагрязнённых грунтов: № 2023116953: заявл. 27.06.2023: опубл. 28.02.2024 / **С. В. Грошева**, С. А. Нехаев, И. О. Тихонова.

18. Патент № 2821395 С1 Российская Федерация, МПК В01J 20/30, С01В 32/30. Способ получения сорбента из гранулированного свекловичного жома: № 2023135150: заявл. 26.12.2023: опубл. 24.06.2024 / **С. В. Грошева**, И. О. Тихонова; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева".