ВІННИЦЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ПЕДАГОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ МИХАЙЛА КОЦЮБИНСЬКОГО
Природничо-географічний факультет
Кафедра хімії та методики навчання хімії

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА

на тему:

«Дослідження ефективності модифікованих адсорбентів для очищення стічних і поверхневих вод від нафтопродуктів»

Студента 2 курсу групи МХП
Освітньої програми Хімія. Прикладна хімія
Спеціальності 102 Хімія
Спеціалізації Прикладна хімія (хімічний контроль об'єктів довкілля, харчових продуктів та лікарських препаратів)
Галузі знань 10 Природничі науки
Марценюка Данила Юрійовича

Науковий керівник:
Василінич Тамара Миколаївна,
доцент кафедри хімії та методики навчання хімії,
кандидат технічних наук

Розширена шкала_____
Кількість балів____ Оцінка ECTS___
Голова комісії_____ _____
Члени комісії_____ _____
_____ _____
_____ _____

м. Вінниця – 2025 рік

ЗМІСТ

АНОТАЦІЇ……...4
ВСТУП…….....5
РОЗДІЛ 1 ОЧИЩЕННЯ ВОД, ЗАБРУДНЕНИХ НАФТОЮ ТА ЇЇ ПОХІДНИМИ: ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ……..8
1.1Оцінка проблеми забруднення природних вод нафтопродуктами……...8
1.2 Екологічні наслідки забруднення нафтопродуктами: зміни хіміко-біологічних процесів…….13
1.3 Методи очищення поверхневих вод від нафтопродуктів……18
1.3.1 Механічні методи…….18
1.3.2 Хімічні методи……..20
1.3.3 Фізико-хімічні методи……..21
1.3.4 Біологічні методи (біодеградація нафти)……...21
1.4 Сорбційний метод очистки від нафти і нафтопродуктів…….22
1.4.1 Класифікація та характеристика сорбентів……24
РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ……..29
2.1 Характеристика об’єктів досліджень……29
2.1.1 Структура і властивості бентонітових глин…….29
2.1.2 Характеристика черепашника…….32
2.1.3 Характеристика забруднювачів…….....34
2.1.4 Характеристика модифікуючого розчину ($FeCl_3$)…….36
2.1.5 Характеристика гідрофобізуючої речовини……..37
2.2 Особливості синтезу залізовмісного бентоніту……38
2.2.1 Підготовка сировини……38
2.2.2 Методика модифікування бентоніту хлоридом заліза (III)……..38
2.3 Методика гідрофобізації досліджуваних зразків…….40
2.3.1 Підготовка зразків……42
2.3.2 Визначення оптимальної кількості гідрофобізуючого агенту……42

2.4 Дослідження сорбційних властивостей гідрофобізованих сорбентів……43
2.4.1 Дослідження адсорбційного вилучення емульгованих нафтопродуктів з води…….43
2.4.2 Процес десорбції……..44
РОЗДІЛ 3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ СОРБЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СИНТЕЗОВАНИХ МАТЕРІАЛІВ……..45
3.1 Адсорбція дизпалива природними дисперсними мінералами……45
3.1.1 Визначення оптимальної кількості гідрофобізуючого агенту…….46
3.2 Дослідження сорбційної ємності сорбентів……..47
3.3 Дослідження впливу процесу модифікування на властивості природного мінералу……..51
3.4 Розрахунок ізотерм адсорбції на основі експериментальних досліджень.57
ВИСНОВКИ……...64
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ…….65

АНОТАЦІЯ

В роботі запропонований сорбційний метод очищення емульгованих нафтопродуктів з води з використанням сорбційних матеріалів на основі широко розповсюджених карбонатовмісних бентонітових глин, модифікованих гальванічними відходами ($FeCl_3$). А також тонких нафтових плівок природних водойм шляхом нанесення на них сорбційного матеріалу на основі бентонітових глин та черепашника гідрофобізованими високодисперсним кремнеземом. Найкращу сорбційну здатність щодо дизпалива має залізовмісний сорбент. На основі структурних дослідженнь показано, що модифікування природної глини розчинами хлоридів заліза (III) призводить до руйнування карбонатної складової з одночасним введенням у її склад відповідних нерозчинних гідролізованих металоформ.

Ключові слова: стічні води, нафтопродукти, адсорбція, природні сорбенти, гальванічні відходи.

ABSTRACT

The paper proposes a sorption method for cleaning emulsified petroleum products from water using sorption materials based on widely distributed carbonate-containing bentonite clays modified with galvanic waste ($FeCl_3$). As well as thin oil films of natural reservoirs by applying a sorption material based on bentonite clays and shellac hydrophobized with highly dispersed silica. Iron-containing sorbent has the best sorption capacity for diesel fuel. On the basis of structural studies, it is shown that the modification of natural clay with solutions of iron (III) chlorides leads to the destruction of the carbonate component with the simultaneous introduction into its composition of the corresponding insoluble hydrolyzed metal forms.

Keywords: wastewater, petroleum products, adsorption, natural sorbents, galvanic waste.

ВСТУП

Серед усіх видів антропогенного впливу, забруднення довкілля нафтою і нафтопродуктами вважається одним із найбільш значних та екологічно загрозливих. Основними джерелами нафтового забруднення є підприємства нафтодобувної та нафтопереробної промисловості, системи транспортування і перекачування нафти, нафтотермінали, нафтобази, сховища паливно-мастильних матеріалів, автотранспорт, залізничні перевезення, а також автозаправні комплекси. Щороку в Україні утворюються мільйони кубічних метрів стічних вод, забруднених нафтопродуктами [1-3].

У зв'язку з цим надзвичайно актуальним є пошук нових ефективних матеріалів і технологій очищення води, які б забезпечували зменшення надходження нафти та продуктів її переробки до гідросфери. На сьогодні розроблено низку методів видалення нафтопродуктів із водного середовища. Проте більшість із них мають певні недоліки — значні енергетичні та матеріальні витрати, дефіцитність реагентів або складність технологічного процесу [4,5].

Одним із найефективніших підходів до глибокого очищення вод від нафтових забруднень є сорбційний метод, який ґрунтується на здатності певних матеріалів поглинати органічні речовини з рідких середовищ.

Для одержання високоефективних сорбентів можливо використовували не чисті глинисті мінерали, запаси яких є доволі обмеженими, а широко розповсюджені карбонатовмісні бентонітові глини, зокрема відвали пустої породи в районі видобутку сірки кар'єрним методом (Язівське родовище, Яворівський район, Львівська область). Це дасть можливість зменшити собівартість сорбентів, а також вирішити проблему утилізації відвалів. Одним з перспективних шляхів створення нових типів сорбентів з заданими властивостями на основі природних алюмосилікатів є введення в їх структуру сполук різної природи, внаслідок чого сорбенти набувають певних властивостей: здатність до плівкоутворення, іонного обміну та комплексоутворення. При застосуванні природних сорбентів для очищення

води від нафтопродуктів, модифікації, що дозволяють отримувати агломерати, які не осідають у воді (тому продукти легко зібрати з поверхні), представляють особливий інтерес. Отже, розробка високоефективних та відносно недорогих способів очищення поверхневих та стічних вод від нафти та нафтопродуктів є актуальною проблемою.

Мета роботи — дослідження ефективності очищення стічних і поверхневих вод, забруднених дизельним паливом, модифікованими глинистими та карбонатними мінералами.

Об'єкт дослідження — води, забруднені дизельним паливом, зокрема стічні води нафтопереробних підприємств та природні водойми.

Предмет дослідження — процес очищення вод, забруднених нафтопродуктами, за допомогою сорбційного методу із застосуванням модифікованих глинистих та карбонатних мінералів.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі **завдання:**

- провести аналітичний огляд сучасних методів очищення води від нафтопродуктів;
- обґрунтувати та експериментально довести перспективність та доцільність застосування вуглецевого сорбційного матеріалу;
- визначити ефективність синтезованих матеріалів в процесах сорбційного очищення вод від нафтопродуктів на прикладі сирої нафти та дизельного палива;
- дослідити вплив процесу модифікування на властивості природного мінералу;
- провести розрахунок ізотерм адсорбції на основі експериментальних досліджень.

Методи дослідження. Структуру синтезованих сорбентів і вихідної сировини вивчали за допомогою методів електронної мікроскопії. Для кількісного визначення концентрації дизельного палива у воді застосовували ІЧ-спектроскопічні та хімічні методи аналіз згідно з чинними міждержавними стандартами.

Апробація результатів. Основні теоретичні положення магістерської роботи знайшли своє відображення у публікаціях:

1. Подолян А. С., Марценюк Д. Ю., Василінич Т. М. Очищення стічних вод від іонів хрому (III) природними адсорбентами. *Сталий розвиток: захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування:* X Міжнар. молодіжний конгрес, 27–28 берез. 2025 р., Львів: Зб. матеріалів. Київ: Ярочéнко Я. В., 2025. 291 с.

2. Тихолаз А. С., Марценюк Д. Ю., Василінич Т. М. Вилучення полютантів із гальванічних стоків методом адсорбції. *Сучасний стан, проблеми та перспективи розвитку природничо-математичних наук та методик їх викладання:* II Всеукр. наук.-практ. інтернет-конф., 30–31 жовт. 2025 р., Глухів: Зб. матеріалів. Глухів, 2025. С. .

Структура та обсяг роботи. Кваліфікаційна робота складається зі вступу, трьох розділів, висновків і списку використаних джерел. Загальний обсяг роботи — 70 сторінок друкованого тексту, що містить 10 рисунків, 9 таблиць і список літературних джерел з 54 найменувань.

РОЗДІЛ 1
ОЧИЩЕННЯ ВОД, ЗАБРУДНЕНИХ НАФТОЮ ТА ЇЇ ПОХІДНИМИ: ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ

1.1 Оцінка проблеми забруднення природних вод нафтопродуктами

Сучасні методи аналітичного контролю дозволяють виявити у пробах морської води та морських організмів численні сліди антропогенного впливу, серед яких особливе місце посідають нафта та нафтопродукти. Ці речовини є одними з головних забруднювачів світових океанів, морів, озер і річок. Нафтове забруднення належить до найбільш масштабних і небезпечних форм антропогенного тиску на природні екосистеми.

Нафта і нафтопродукти є найбільш поширеними забруднюючими речовивинами у Світовому океані. За даними міжнародної організації IMCO, загальна кількість нафти і нафтопродуктів, що потрапляють щорічно у води Світового океану досягає 10 млн. т [6]. За даними космічних спостережень, близько 30% поверхні Світового океану покрито нафтовою плівкою [4–6].

Джерела надходження вуглеводнів у водні об'єкти поділяють на [7]:

1. Антропогенні (надходження внаслідок господарської діяльності):

Первинні: Надходження з недостатньо очищеними стічними водами, з дифузним стоком, внаслідок аварій.

Вторинні: Надходження з атмосферними опадами, вивільнення з донних відкладень.

2. Природні (природний вміст вуглеводнів у воді).

Значні кількості нафтопродуктів надходять у поверхневі водні об'єкти зі стічними водами підприємств нафтовидобувної, нафтопереробної, хімічної, металургійної та інших галузей промисловості. Особливістю промислових скидів є їхній локальний характер, що спричиняє інколи створення високих концентрацій нафти та нафтопродуктів на обмеженій ділянці акваторії.

До джерел забруднення також належать системи опалення, що працюють на нафті, операції обслуговування автомобілів (миття, стоянки, автозаправні станції, станції техобслуговування), несанкціоновані звалища відходів, забруднених нафтопродуктами (опалубки, піску, шламів, дрантя), гаражі та сховища нафтопродуктів [8].

Значні кількості нафтопродуктів поступають в поверхневі водні об'єкти (річки і водосховища) з недостатньо очищеними промисловими стічними водами, а також з розосередженим стоком. За даними Міністерства екології та природних ресурсів України разом із стічними водами до поверхневих водних об’єктів у 2020 році було скинуто 525,2 т нафтопродуктів [2].

Істотний внесок в надходження нафтопродуктів у водні об'єкти вносять дощові і талі води з територій населених пунктів.

Після потрапляння у водойму нафта зазнає ряду фізико-хімічних перетворень: випаровування, емульгування, розчинення, окиснення, агрегації, седиментації та біодеградації. Її маса переноситься течіями та вітром. Швидкість переміщення нафтових плям становить у середньому 60% швидкості течії та 2–4% швидкості вітру. Унаслідок цього з нафтовими забрудненнями вступають у контакт дедалі нові шари води, що призводить до розширення зони ураження, хоча концентрація токсичних сполук може залишатися відносно низькою.

Нафтова плівка на поверхні води змінює інтенсивність і спектральний склад світлового потоку, що проникає у товщу води. Плівка завтовшки 30–40 мкм повністю поглинає інфрачервоне випромінювання, знижуючи фотосинтетичну активність водоростей. Леткі вуглеводні випаровуються, а у водний розчин переходять жирні кислоти, феноли, нафтенові кислоти, крезоли та інші сполуки. Зі збільшенням числа атомів Карбону в молекулі розчинність вуглеводнів у воді зменшується. Через декілька діб після потрапляння нафтопродуктів у воду відбувається утворення окиснених похідних — токсичність яких значно перевищує токсичність вихідних вуглеводнів [5-8].

Під час взаємодії з водою нафта формує емульсії двох типів: пряму («нафта у воді») та зворотну («вода в нафті»). Прямі емульсії нестійкі та характерні для нафт, що містять поверхнево-активні речовини. Після випаровування летких фракцій утворюються в'язкі зворотні емульсії, які стабілізуються високомолекулярними сполуками і можуть містити до 80% води. Поступово такі утворення ущільнюються, злипаються в агрегати — так звані нафтові кульки діаметром від 1 мм до 10 см. Ці агрегати складаються переважно з високомолекулярних вуглеводнів, смол та асфальтенів, і можуть зберігатися на поверхні моря тривалий час, переноситись течіями, осідати на дно або викидатися на узбережжя [8, 9].

Нафтова плівка й агрегати створюють складні умови для водної флори і фауни. Вони часто слугують субстратом для перифітону (синьо-зелених водоростей, рачків та інших безхребетних). Нафта здатна також осідати на кам'янисті поверхні, накопичуватись серед водоростей і молюсків, поступово висихати, затвердінювати, насичуватись піщаними частинками й розтріскуватись [4, 8-10].

Частина нафти та продуктів її розкладу адсорбується донними відкладеннями, особливо мулами, що містять глинисті частинки з високою сорбційною здатністю. Водночас у розкладанні нафтових вуглеводнів беруть участь численні мікроорганізми — понад 90 видів морських бактерій, грибів і водоростей. Інтенсивність мікробіологічної деградації залежить від температури, концентрації кисню, азоту та інших поживних речовин. Для окиснення 1 мг нафти мікроорганізмам необхідно близько 3,3 мг кисню. Свіжорозлита нафта є токсичною для мікроорганізмів, тому процес її біорозкладу починається лише після часткової деградації [4-6].

Високомолекулярні вуглеводні, зокрема циклічні алкани та ароматичні сполуки, практично не випаровуються, не розчиняються у воді та слабо піддаються біологічному розкладу. Це зумовлює їх тривале існування у водному середовищі та накопичення у донних відкладеннях.

Порівняльна оцінка токсичності основних компонентів нафтового

забруднення свідчить, що нафта та нафтопродукти становлять найбільшу загрозу для морських екосистем і біоресурсів. За обсягами надходження до океану вони значно перевищують усі інші токсиканти, разом узяті.

Вуглеводні нафти належать до токсикантів глобального поширення. Їх наявність фіксують у морській воді, донних відкладах і гідробіонтах. У деяких регіонах, зокрема в Північній Атлантиці, нафтове забруднення має практично безперервний характер. Поведінка нафти у морському середовищі надзвичайно складна через її багатокомпонентність, а площа акваторій, що зазнають нафтового впливу, величезна: 1 тонна нафти здатна порушити природні процеси на площі близько 2,4 км^2 [8, 9].

Усі види нафтопродуктів, різнячись за ступенем токсичності, активно поглинають інші хімічні речовини, зокрема пестициди. Це призводить до зростання концентрації шкідливих сполук у морських організмах, серед яких є види, що використовуються людиною у харчуванні. З еколого-токсикологічного погляду нафта є груповим токсикантом неспецифічної дії [11-13].

Особливо гострою є проблема нафтового забруднення прибережних зон морів. Важливим чинником такого забруднення є річковий стік, який приносить нафтопродукти з територій, віддалених від узбережжя. Незважаючи на функціонування очисних споруд, повного видалення нафтопродуктів зі стічних вод досягти не вдається.

Одним із головних шляхів потрапляння нафтопродуктів у водойми є змивання їх з урбанізованих територій дощовими та зливовими стоками. Такі забруднення переважно концентруються у прибережних зонах, де нафтопродукти перебувають у розчиненій, емульгованій або плівковій формах (рис. 1.1) [8].

Приблизно 12% загального обсягу нафтопродуктів, що потрапляють у водойми, пов’язано з транспортуванням морськими шляхами та експлуатацією бурових платформ. Значну частку становлять аварії на нафтопроводах, які призводять до забруднення не лише поверхневих, а й

ґрунтових вод.

Рисунок 1.1 - Нафтові плями в Чорному морі.

Плівки антропогенного походження на поверхні моря утворюють не тільки нафта і продукти її перероблення, але й різноманітні технічні та побутові олії, жирні кислоти та спирти, СПАР (синтетичні поверхнево-активні речовини), що містяться в побутових, промислових, сільськогосподарських та каналізаційних стоках/стічних водах.

Ще одне джерело нафтового забруднення вод — витоки під час аварій на нафтопроводах [8, 11]. Найбільш вразлива частина магістральних нафтопроводів — ділянки переходів через річки, канали, озера і водосховища. Під час розливу нафтопродуктів (наприклад, при аваріях на нафтоналивних суднах, сховищах нафти, нафтопроводах, пунктах заправлення та перекачування палива тощо) вони досить швидко розтікаються під дією сили тяжіння та поверхневого натягу, збільшуючи свою площу й утворюючи плями забруднення на водній поверхні. Пролита нафта утримується на поверхні води у вигляді плівки протягом тривалого часу. Відразу після розливу товщина шару нафти становить кілька сантиметрів. Згодом товщина зменшується до 1 – 0,1 мм. Вважають, що розтікання під дією поверхневого натягу припиняється при товщині плівки 20-30 мкм [4,5,9].

Щороку в Україні утворюються мільйони кубічних метрів стічних вод, забруднених нафтопродуктами. Тому актуальним є пошук нових методів,

матеріалів і технологій для очищення вод, які дозволять мінімізувати надходження нафти та продуктів її перероблення до гідросфери.

1.2 Екологічні наслідки забруднення нафтопродуктами: зміни хіміко-біологічних процесів

Нафтопродукти належать до найбільш небезпечних забруднювачів природних вод. Відповідно до термінології міжнародної конвенції, нафтопродуктами вважають сиру нафту, мазут, важке дизельне паливо та мастила.

Нафта і нафтопродукти — це складні суміші парафінових (алканів), нафтенових (цикланів) та ароматичних вуглеводнів. У нафтопродуктах також трапляються ненасичені вуглеводні (олефіни). Основну масу рідкої частини нафти та одержаних у процесі її переробки рідких фракцій становлять рідкі парафінові вуглеводні (від від C_5H_{12} до $C_{15}H_{32}$). Нафтенові вуглеводні представлені похідними циклопентану і циклогексану, а ароматичні — бензеном та його гомологами (толуолом, ксилолом).

Невуглеводнева частина нафти складається із сірковмісних (сірководень, меркаптани тощо), азотовмісних (піридин, хінолін та їхні похідні) речовин, а також кисневих сполук (смол, асфальтенових речовин). Нафта і нафтопродукти, хоча і малорозчинні у воді, є стійкими до біохімічного окиснення, що підвищує небезпеку забруднення ними природних вод.

Забруднення нафтопродуктами окремих ділянок морів та океанів реєструється не лише в прибережних районах, а й на відстані десятків кілометрів від берега. Концентрація нафтопродуктів у поверхневих шарах морської води деяких портів сягає кількох грамів на літр води; подекуди спостерігається забруднення придонних шарів води та донних відкладень [4,8].

Різке зменшення світових запасів цінних порід риб, загибель

водоплавної птиці, псування рибальських знарядь, зростання загрози виникнення пожеж у портах, неможливість використання морського узбережжя у низці випадків для санітарно-оздоровчих цілей – усе це прямий наслідок потрапляння нафтопродуктів у море та неочищення нафтовмісних вод.

У річках, навіть зі сильною течією, скидання стічних вод, що містять нафтопродукти, спричиняє зниження харчової цінності риби. Смакові якості питної води різко погіршуються, якщо вміст сирої нафти та нафтопродуктів перевищує 0,3, а сірчистої нафти – більше 0,1 мг/л. Внаслідок дії нафти у людей виникають типові шкірні ураження. Захворювання іноді розвиваються навіть після одноразового (тривалого) контакту з сірчистою нафтою [8,11].

Багатьма дослідниками встановлено отруйну дію нафти та її продуктів на риб, ракоподібних (дафній, циклопів) і личинок комарів. Пряма дія на водні організми полягає у токсичному впливі отруйних речовин, що вивільняються з нафти, та в порушенні газообміну у водоймах [14 -19].

Нафта та її похідні, навіть у концентраціях у кілька міліграмів на літр, є дуже сильною отрутою для личинок хірономід, галарид і дещо меншою мірою для молюсків. Експериментально доведено, що легкі насичені вуглеводні становлять смертельну загрозу для риб у концентраціях 1:5000 і 1:3000. Ще більш отруйними є нафтенові кислоти, небезпечні для риб у таких концентраціях, як 1:50000 [14].

Найбільш чутливими до нафтових токсикантів виявилися осетрові, а також окунь, щука, сом і короп. Бентос водойм гине від дуже низьких концентрацій вуглеводнів (0,1 мг на 10 л) за умови безпосереднього контакту. Деякі мули із сильним нафтовим запахом виявилися повністю безжиттєвими. За умов концентрації нафтопродуктів 0,5 мг/л риба набуває запаху нафти вже через добу. Нафтова плівка сповільнює процеси фотосинтезу у водоймі. Внаслідок тривалого нафтового забруднення відбувається зниження чисельності біомаси бентосних організмів, що, своєю чергою, змінює біоценотичні відношення водних організмів і спричиняє

зменшення фауни прибережної зони [19].

Внаслідок хвильового прибою нафта та нафтопродукти накопичуються у значній кількості в прибережній зоні островів. Тут спостерігається збільшення нафтового забруднення ґрунту та відповідне зниження чисельності біомаси бентосних організмів.

Збитки, завдані національній економіці внаслідок забруднення водойм та водотоків нафтопродуктами, мають різноманітний характер:

- населення страждає від погіршення якості питної води та обмеження користування відкритими водоймами з культурно-побутовою метою.
- підприємства та електростанції змушені істотно збільшувати витрати на очищення води для котельних установок, а також на заміну обладнання через зростання корозії.
- лісові масиви гинуть у місцях скидання стічних вод.

Отже, шкода, якої завдають нафтові забруднення національній економіці та навколишньому середовищу, є надзвичайно великою.

Під дією вітру нафта переміщується поверхнею водойми, причому її швидкість, зазвичай, є вищою, ніж швидкість руху води. Рух повітря та його висока температура сприяють випаровуванню нафти з поверхні. Залежно від температури повітря, з поверхні води за першу добу випаровується близько 80,4% технічного бензину (чистий бензин повністю випаровується протягом перших годин), 22% гасу, 2-15% нафти і близько 3% мазуту. Найбільш інтенсивно цей процес відбувається в перші години [8]. Нафтове забруднення у воді знижується протягом двох-семи діб: при температурі до 5°С на 15%, при 20°С на 40-50%. У ґрунті кількість нафти за два місяці зменшується приблизно на 22% [20].

Важливим чинником, що визначає рух нафти та час її перебування у воді, є океанські течії. Нафта та нафтопродукти можуть переноситися на великі відстані від місць, де вони потрапили в морську воду. Деякі течії, наприклад Флоридська, можуть бути бар’єром для нафти, незалежно від напрямку та швидкості вітрів. У зоні конвергенції течій нафтові відходи

переносяться у глибину моря, поширюються глибинною течією та накопичуються на дні. Наявність у водоймах замулених речовин спричиняє адсорбування на них нафти та сприяє її зануренню на дно. Це явище, як правило, є характерним для мілководних зон водойм із великою кількістю замулених твердих частинок.

Кількість зв'язаної нафти, очевидно, залежить від складу зважених речовин, їхньої дисперсності, наявності органічних сполук, питомої поверхні та типу адсорбату. Наявність у морі зважених органічних частинок, планктону та бактерій сприяє утворенню стійких емульсій води й нафти [7-9, 20].

Дослідження Англійського інституту нафти, присвячені вивченню поведінки великих мас нафтопродуктів у воді, показали, що нафта врешті-решт розподіляється у товщі води у вигляді суспензій та емульсій під впливом вітру, хвиль і течій.

Встановлено, що через певний проміжок часу нафта, розлита на воді, внаслідок випаровування втрачає свої легкі фракції, тоді як більш стійкі асфальтові фракції розкладаються повільніше. Причому їхня стійкість підвищується через утворення водо-нафтової емульсії (яка містить приблизно 70–80 % морської води) — так званого «шоколадного мусу». Унаслідок лабораторних досліджень було встановлено, що цей тип емульсії містить 80% води та 20% нафти і швидко утворюється з усіх сортів сирих нафт, які мають нелеткі асфальтові фракції [13, 20].

Сирі нафти, як правило, утворюють монолітні емульсії, погано проникні для повітря. Водночас деякі нафтопродукти (газойль, гас, дизпаливо) у суміші з водою емульсій не утворюють. Руйнування стійких емульсій може здійснюватися за допомогою активних присадок — ПАР, а тонкодиспергована нафта у морі може мікробіологічно окислюватися протягом 4-5 діб [8, 9, 20].

Крім описаних вище процесів, нафтопродукти у водоймах зазнають окиснення. Хімічне окиснення або самоокиснення нафти може досягати

значних величин (10-15% швидкості біохімічного окиснення). Фактично всі складові нафти самоокиснюються, причому мінеральні солі, розчинені у морській воді, відіграють роль каталізатора. Окиснення у випадку сірковмісних нафт відбувається значно повільніше.

Ультрафіолетове випромінювання від сонячного світла також сприяє руйнуванню вуглеводнів на водній поверхні або на незначній глибині. Цей процес може істотно впливати на життя у водоймі внаслідок утворення різних токсичних сполук — продуктів розпаду, що спричиняють отруйну дію на водні організми.

Руйнування нафти та продуктів її переробки мікроорганізмами відбувається переважно до CO_2 і H_2O. Як проміжні продукти утворюються ненасичені сполуки, органічні кислоти, кетони, альдегіди та ін.

Таким чином, унаслідок дії фізико-хімічних чинників відбуваються різні зміни у складі нафти та нафтопродуктів, однак повної деструкції нафтового забруднення при цьому не відбувається. Тільки у комплексі з більш ефективними методами очищення процеси самоочищення зможуть використовуватися для захисту водойм від нафти та нафтопродуктів.

Очевидно, що одночасно з інтенсифікацією промислового освоєння моря повинна розвиватися система контролю за змінами морського середовища, яка забезпечить надійну інформацію для прийняття відповідних рішень, коригування чинних та обґрунтування майбутніх проєктів.

Необхідність вирішення проблем ліквідації та попередження забруднення моря нафтопродуктами стимулювала прийняття низки міжнародних та національних законодавчих актів і угод, зокрема: Міжнародна конвенція із запобігання забрудненню моря із суден — МАРПОЛ-73/78, Бухарестська конвенція про захист Чорного моря (1993), Стратегічний план дій з відновлення і захисту Чорного моря (Стамбул, 1996). У 2001р. був прийнятий Закон України «Про загальнодержавну програму охорони і відтворення Азовського і Чорного морів» [21–23].

Разом з тим, до теперішнього часу залишається невирішеною значна

кількість правових питань, пов'язаних із перевезеннями небезпечних вантажів, зокрема й нафти.

1.3 Методи очищення поверхневих вод від нафтопродуктів

У боротьбі з нафтовим забрудненням природних водойм розрізняють два основні напрями: попередження надходження нафти у водне середовище та ліквідація наслідків розливів, якщо забруднення вже відбулося.

Перший напрям передбачає комплекс профілактичних заходів, спрямованих на запобігання не лише прямим скидам нафти, а й потраплянню її з береговими стоками чи атмосферними опадами. Другий напрям полягає у використанні різних методів — механічних, фізико-хімічних, хімічних та біологічних — для очищення водних об’єктів і зменшення шкоди довкіллю [8,11,20].

Незалежно від масштабів аварійних розливів, усі роботи з ліквідації забруднення включають три основні етапи:

1. Локалізація нафтової плями (запобігання її поширенню);
2. Збір розлитої нафти;
3. Усунення наслідків розливу, зокрема очищення берегової зони.

Вибір конкретного методу ліквідації залежить від ряду чинників:

- типу та обсягу розлитої нафти;
- віддаленості місця аварії від технічних баз;
- гідрометеорологічних умов;
- технічних можливостей і ресурсів, наявних у розпорядженні аварійних служб.

1.3.1 Механічні методи. Механічні методи очищення стічних вод відносяться до первинних методів очистки і мають на меті вилучення крупнодисперсних чи нерозчинних включень. Для механічного очищення застосовують: нафтовловлювачі, та відстійники.

Попередній етап механічного очищення передбачає локалізацію плями - зупинку поширення забруднення. Для цього застосовують загороджувальні бони, що утримують нафту у визначеній межі, концентруючи її в товстий шар, придатний для механічного збору. У припортових акваторіях використовують загородження у вигляді трубчастих камер із заслонами, які ефективні при швидкості течії до 75 см/с. За меншої швидкості течії (до 40 см/с) можливе використання пневматичних бар'єрів — перфорованих трубопроводів, прокладених на дні, крізь які під тиском подається повітря. Потік бульбашок створює висхідний струмінь, що утворює на поверхні водяний бар'єр, здатний утримувати нафтову плівку [14,15]. Для механічного збирання нафти використовують такі основні принципи [9,24,25]:

1. Адгезійний — нафта прилипає до олеофільних поверхонь (диски, барабани, безперервні стрічки), після чого механічно знімається;
2. Пороговий — поверхневий шар води разом із нафтою перетікає через спеціальний поріг, після чого проводиться розділення фаз;
3. Циклонний — створюється вихор із пониженням рівня в центрі, де накопичується і відкачується нафта;
4. Всмоктувальний — поверхневий шар води з нафтою відсмоктується, після чого проводиться сепарація.

Ці принципи реалізовані у спеціальних пристроях — скімерних системах, що відрізняються конструкцією, габаритами й продуктивністю. Продуктивність плавучих сепараторів сягає 10–100 тонн нафти на годину, а ефективність роботи залежить від в'язкості нафти, товщини нафтової плівки, погодних умов і наявності сторонніх домішок [8,11]. Перші нафтозбиральні судна в Україні з'явилися в Одеському порту у 1967 році. Вони мали спеціальний виріз у носовій частині (4–8 м шириною), через який забруднена вода надходила у відстійник, де відбувалося механічне розділення сміття та нафти. Продуктивність таких суден становила до 20 тис. тонн нафти і десятки тисяч кубометрів відходів [8]. Найбільш ефективним у Чорноморському регіоні є судно «Світломор», здатне працювати при висоті

хвилі до 2 м і забезпечувати продуктивність близько 400 м³/год. Для мілководних ділянок використовуються малогабаритні скімери, проте їх наявність в українських портах залишається обмеженою [4]. Механічні методи дозволяють вилучити до 80–90% розлитих нафтопродуктів, однак залишки тонкої нафтової плівки або емульсованої нафти цими засобами усунути неможливо. Тому механічне очищення є лише початковим етапом комплексного процесу ліквідації нафтового забруднення [4,8,9].

1.3.2 Хімічні методи. Хімічні методи базуються на використанні реагентів, що впливають на фізико-хімічні властивості нафти, зокрема сприяють її загущенню, затвердінню або диспергуванню. До затверджувачів належать полімерні розчини, порошки синтетичних високомолекулярних сполук і природні речовини (желатин, казеїн), які при взаємодії з нафтою утворюють гель. Цей гель перешкоджає поширенню плями, утримує нафту на поверхні, полегшуючи її збір [7,8,11,24]. Розрізняють два основні варіанти застосування гелеутворювачів:

- поверхневе нанесення — створення твердої плівки на поверхні води, що обмежує площу забруднення;
- внутрішньотанкерне введення — введення гелеутворювача безпосередньо у нафту в пошкодженому резервуарі чи танкері.

Другий варіант, хоча й ефективний, є дорогим і технологічно складним, оскільки потребує значних обсягів реагенту (0,5–5%) та спеціального обладнання для подальшої регенерації нафти.

Іншим способом є загущення нафти шляхом розпилення парафіну або його залишків при температурі 70 °C. Додавання 15–20% парафіну підвищує в’язкість сирої нафти, що полегшує її збір навіть за штормових умов [8,20,24].

До збирачів нафти належать поверхнево-активні препарати (ПАР), які зменшують площу розливу, збільшують товщину нафтової плівки та полегшують її механічне видалення. Їх ефективність визначається швидкістю

розтікання, здатністю утворювати стійкий моношар і низькою токсичністю. Водночас застосування таких засобів потребує обережності, оскільки ПАР мають токсичний вплив на водну флору і фауну [8, 25].

Диспергатори — ще одна група хімічних реагентів, які розбивають нафтову плівку на дрібні краплі, утворюючи емульсію типу «нафта у воді». До їх складу входять суміші ПАР із розчинниками (водою, спиртами, ароматичними вуглеводнями). Основною перевагою диспергаторів є швидка дія, проте їх недоліком залишається те, що нафта не вилучається з водного середовища, а лише переходить у дрібнодисперсний стан [8,11].

Сучасні тенденції полягають у використанні біорозкладних диспергаторів з мінімальною токсичністю. У багатьох країнах Європи застосування звичайних хімічних диспергаторів заборонене, а в США та Канаді — дозволяється лише після проведення спеціальних досліджень їх впливу на екосистему.

1.3.3 Фізико-хімічні методи. Фізико-хімічні методи займають проміжне місце між механічними та хімічними, поєднуючи їхні переваги. Одним із таких методів є використання сорбційних матеріалів у складі фізико-хімічних бонів — пористих стрічкових загороджень, просочених сорбентом, що активно поглинає нафту.

Інший підхід полягає у створенні пінопластового бар’єра на поверхні води. Утворений пінний шар одночасно запобігає розтіканню нафти та слугує сорбційним середовищем для її збору [4,9,20].

1.3.4 Біологічні методи (біодеградація нафти). Біологічні методи очищення ґрунтуються на біодеградації — природному процесі розкладу нафтових вуглеводнів мікроорганізмами. Цей механізм існував у Світовому океані ще до антропогенного впливу і є важливою складовою глобального кругообігу речовин [2,8]. На сьогодні відомо понад 90 видів морських бактерій, грибів і водоростей, здатних використовувати нафтові вуглеводні

як єдине джерело енергії. До найбільш активних належать бактерії родів *Mycobacterium, Vibrio, Pseudomonas, Arthrobacter* тощо, які в лабораторних умовах здатні окислювати 50–80% нафти [4,8,27].

Процес біодеградації включає три основні стадії [20, 27]:

1. Адсорбція вуглеводнів на поверхні клітини;
2. Дифузія через клітинну стінку;
3. Розчинення в ліпідному шарі мембрани з подальшим ферментативним окисненням.

Деструкція відбувається у два етапи: спочатку складні сполуки розщеплюються екзоферментами на простіші ланцюги, а потім ендоферменти здійснюють глибшу мінералізацію. Залежно від умов процес може завершуватись повним окисненням або зупинятись на стадії проміжних токсичних продуктів [20]. Інтенсивність біодеградації визначається температурою, вмістом кисню, а також наявністю у воді сполук азоту та фосфору [4]. Найбільш стійкими до розкладу є асфальтени та смоли, тоді як н-алкани руйнуються найшвидше [27]. Сьогодні в Україні розроблено низку ефективних біопрепаратів для очищення нафтовмісних вод, серед яких:

- *«Десна»* (Український науковий центр нафти і газу, м. Київ);
- «*Simbinal*» (Інститут ботаніки НАН України);
- *«Эконадин»* (НВП «Эконад», м. Одеса).

Використання таких засобів відкриває перспективи подальшого розвитку гідробіологічних технологій очищення природного середовища від нафтового забруднення.

1.4 Сорбційний метод очистки від нафти і нафтопродуктів

Серед існуючих методів очищення води від нафти та нафтопродуктів найбільш перспективним є сорбційний метод. Оскільки, в наш час він є практично єдиним методом, який має надзвичайно високу ефективність

очищення, не потребує утилізації, універсальний в застосуванні (табл.1.1) [4, 8, 28-30].

Таблиця 1.1 - Порівняльна характеристика методів ліквідації забруднень нафтою та нафтопродуктами

Назва методу	Метод ліквідації	Особливості
Механічний	Механічні засоби ліквідації забруднень	✓ не є екологічним: вимагає відділення нафтопродуктів, вивезення та утилізації відходів ✓ є малоефективним в складних умовах ✓ завжди потребує доочищення
Фізико-хімічний	Нафтопоглинаючі сорбенти та коагулянти	✓ не екологічний: призводить до накопичення відходів ✓ потребує доочищення ✓ вимагає утилізації
Мікробіологічний	Внесення біопрепаратів, активація місцевої мікрофлори	✓ малоефективний при високій концентрації забруднення ✓ вимагає спеціальних технологій внесення та створення особливих умов для застосування ✓ висока залежність від температури
Сорбційний	Нафтопоглинаючі сорбенти або сорбенти, на яких іммобілізовані штами нафтоокислюючих бактерій	✓ є повністю екологічним ✓ не потребує утилізації ✓ не створює відходів ✓ універсальний у застосуванні ✓ малозалежний від температури та погодних і тимчасових умов ✓ має високу ефективність

Сорбційний метод дозволяє очищати стічні води від продуктів переробки нафти до будь-якого потрібного рівня, майже до ГДК незалежно від їх хімічної стійкості і без внесення у воду будь-яких вторинних

забруднень. Це - безінерційний рівноважний процес, що дає можливість успішно використовувати його як в умовах нормальної експлуатації, так і при ліквідації аварій.

1.4.1 Класифікація та характеристика сорбентів. Для видалення нафтових забруднюючих речовин з поверхні морів та океанів одним із найефективніших фізико-хімічних методів є застосування сорбентів — речовин, здатних поглинати нафту внаслідок процесів абсорбції, адсорбції та адгезії. На сьогодні у світі використовується близько 200 видів сорбентів різних виробників, призначених для ліквідації нафтового забруднення. Вони класифікуються за походженням (сировиною), дисперсністю, функціональним призначенням та переважним способом утилізації [8,11, 28]. За походженням сорбенти поділяються на неорганічні, синтетичні, природні органічні та органомінеральні. Незважаючи на відмінності у складі, вони характеризуються подібними сорбційними властивостями. Вибір оптимального сорбенту є складним завданням, оскільки необхідно враховувати комплекс його характеристик. Головним недоліком більшості сорбентів є відсутність повної (100 %) флотаційної здатності [28].

Аналіз літературних джерел свідчить, що ефективні нафтосорбенти повинні мати високу нафтоємність, добру плавучість, низьке водопоглинання та розвинену пористу поверхню. Основною вимогою до матеріалів, здатних сорбувати нафтові вуглеводні, є наявність високорозвиненої пористої структури з гідрофобною поверхнею, а також можливість десорбції, регенерації або утилізації після використання [8, 28-31]. Принципово важливою характеристикою адсорбентів є пористість, що визначає площу активної поверхні. Пориста структура не лише підвищує сорбційну здатність, а й сприяє прискоренню процесу видалення забруднюючих речовин [28, 32]. Завдяки гігроскопічній мікроструктурі, високій пористості та великій питомій поверхні сорбенти можуть ефективно поглинати нафту з різних середовищ — водних об’єктів, ґрунтів та болотних масивів. Одним із ключових показників якості сорбенту є можливість його регенерації та

простота утилізації. До важливих критеріїв також належать максимально досяжна залишкова концентрація нафти після очищення і економічна доцільність використання. Основними перевагами нафтосорбентів є екологічна безпечність, доступна сировинна база, висока гідрофобність, значна нафтоємність та відносно низька собівартість.

З екологічної точки зору неорганічні сорбенти мають обмежене застосування, оскільки їхня нафтоємність є невисокою (70–150 % за масою нафти). Такі матеріали не здатні ефективно утримувати легкі нафтопродукти, зокрема бензин, дизельне паливо чи гас. Крім того, при застосуванні у водному середовищі неорганічні сорбенти разом із нафтою осідають на дно, не забезпечуючи належного очищення водної поверхні.

Синтетичні сорбенти зазвичай характеризуються високою нафтоємністю, однак більшість із них є токсичними, особливо при згорянні, що обмежує їх використання у вигляді дрібнодисперсних порошків. Крім того, для волокнистих синтетичних матеріалів характерним недоліком є значний зтік сорбованих нафтопродуктів (до 60–70 %) під час вилучення з води [11, 28-30].

Найбільш перспективними вважаються природні органічні та органомінеральні сорбенти, що поєднують високу ефективність, доступність і екологічну безпечність. Найчастіше використовуються модифікований торф, макулатура, тирса, деревинна тріска, шерсть, а також висушені злакові культури [31–37].

Одним із найефективніших природних сорбентів є шерсть, яка за нафтоємністю порівнювана з модифікованим торфом: 1 кг шерсті може поглинути до 8–10 кг нафти. Завдяки природній пружності матеріалу можливе часткове віджимання легких нафтових фракцій. Однак після кількох циклів використання шерсть насичується бітумними компонентами і втрачає сорбційну здатність. Крім того, висока вартість, обмеженість сировини та складність зберігання роблять цей матеріал економічно непривабливим для широкого застосування [36].

Серед адсорбентів найуніверсальнішим вважається активоване вугілля [11,28]. Воно характеризується високою адсорбційною здатністю, зумовленою великою питомою поверхнею та розвиненою пористістю. Для ефективного сорбційного процесу частинки активованого вугілля повинні мати пори з ефективним радіусом 0,5–0,8 мм, що забезпечує доступ органічних молекул до поверхні. Проте широке використання активованого вугілля обмежується його високою вартістю. У зв'язку з цим розроблено дешевші альтернативні адсорбенти на основі відходів агропромислового комплексу — кукурудзяних качанів, лушпиння гречки та соняшнику, горіхової шкаралупи тощо [31-37].

Тирса є ще одним доступним природним сорбентом, який добре вбирає нафту та нафтопродукти, однак характеризується значним водопоглинанням. Для підвищення гідрофобності тирсу попередньо висушують та просочують жирними кислотами, створюючи гідрофобне покриття. Проте таке покриття є нестійким і недовговічним. Аналогічна ситуація спостерігається при використанні торфу, який, однак, перевищує тирсу і шерсть за потенційною сорбційною здатністю, особливо у випадку верхового торфу мохової групи [34,35].

Порівняльна характеристика сорбентів наведена в таблиці 1.2 [8,28].

Таблиця 1.2 - Порівняльна характеристика сорбентів

Переваги	Недоліки
Неорганічні сорбенти	
✓ низька вартість; ✓ можливість виробництва у великих обсягах; ✓ термостійкість (порівняно із синтетичними), що дозволяє їх використовувати в разі небезпеки загоряння нафтової плями або наявного вже	✓ низька ємність – не утримують бензин, дизельне паливо, гас; ✓ тонуть разом з нафтою при ліквідації наслідків розливів нафтопродуктів у водному середовищі; ✓ низька щільність, що обумовлює доставку до місця

вогнища загоряння.	локалізації нафтового розливу великих сорбентів.
Синтетичні сорбенти	
✓ мають високу нафтоємність; ✓ простота схеми регенерації, що реалізує віджимання поглиненої нафти з її повторним використанням (в порівнянні з неорганічними).	✓ токсичність; ✓ низька щільність, що обумовлює доставку до місця локалізації нафтового розливу великих обсягів сорбенту.
Органомінеральні і природні органічні сорбенти	
✓ екологічна чистота і безпечність; ✓ широка сировинна база; ✓ висока нафтоємність (у порівнянні з невисокою вартістю); ✓ здатність до біорозкладання.	✓ залежить від температурних умов(за низьких температур є малоефективним)

Для підвищення плавучості та сорбційної здатності матеріали проходять спеціальну обробку — гідрофобізацію. Цей процес спрямований на надання поверхні сорбентів водовідштовхувальних властивостей і підвищення їх спорідненості до нафтопродуктів. Як гідрофобізувальні реагенти використовують амонійні та амінні солі карбонових кислот, хлорсилани, тетрахлористий кремній, мінеральні олії тощо.

У результаті гідрофобізації поверхня сорбенту покривається тонким полімерним шаром, завдяки чому матеріал набуває гідрофобних властивостей, підвищеної сорбційної активності та здатності до утримання нафтопродуктів на водній поверхні [38].

Згідно з даними досліджень [29,38], ефективним прикладом такої обробки є гідрофобізація спученого перліту, що дозволяє багаторазово використовувати сорбент без істотної втрати його поглинальних властивостей. Зібрану нафту з поверхні гідрофобізованого перліту можна відділяти методом екстракції органічними розчинниками (наприклад,

чотирихлористим вуглецем).

Для закріплення гідрофобних покриттів замість дорогих поліамінів доцільно застосовувати солі полівалентних металів (зокрема, алюмінію, заліза, магнію тощо), які, подібно до органічних поліамінів, утворюють нерозчинні гідрофобні комплекси з органічними карбоновими та сульфокислотами.

Як показано в роботах [33,35], сорбенти рослинного походження, гідрофобізовані сполуками полівалентних металів і солями вищих карбонових кислот, є економічно вигіднішими та характеризуються вищою плавучістю порівняно з матеріалами, обробленими поліамінами чи карбоксилатними латексами.

Широкого застосування також набули синтетичні матеріали, такі як полівінілхлорид, нейлон, поліпропілен, природні та синтетичні латекси, каучуки. Високі сорбційні властивості демонструють пінопласти, завдяки добре розвиненій пористій структурі. Серед них найбільш перспективним матеріалом є поліуретановий пінопласт [8, 38], який поєднує низьку густину, високу нафтоємність і можливість багаторазового використання.

Технологічна схема використання сорбентів [8, 20, 28]:

1. Огородження нафтової плями спеціальними бонами для запобігання подальшому розтіканню забруднення.
2. Нанесення сорбенту на обмежену поверхню. Для цього застосовують судна, човни, гелікоптери або літаки. У випадку подрібнених сорбентів використовуються спеціальні розподільні установки.
3. Безпосереднє поглинання нафти, що триває в середньому від 1 до 3 годин.
4. Збір відпрацьованого сорбенту за допомогою тралів, нафтозбиральників, кошелькових неводів або транспортерних систем. У деяких випадках відпрацьований матеріал спрямовується до берега, де здійснюється його механічне вилучення.

РОЗДІЛ 2
ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Характеристика об’єктів досліджень

2.1.1 Структура і властивості бентонітових глин. Бентоніти належать до класу алюмосилікатних мінералів і характеризуються надзвичайно високим ступенем дисперсності — розмір їх кристалічних частинок, як правило, не перевищує 1 мкм. Така тонкодисперсна структура забезпечує велику питому поверхню, що обумовлює особливі фізико-хімічні властивості цих природних матеріалів. Їхні функціональні характеристики безпосередньо залежать від хімічного складу та просторової організації кристалічної гратки [39–43].

Основним компонентом бентонітів є смектитові мінерали, серед яких найпоширенішим є монтморилоніт. До цієї групи також належать бейделіт, нонтроніт та інші, менш розповсюджені мінерали. Кристалічна решітка смектитів має шарувату будову: елементарна комірка складається з трьох шарів — двох зовнішніх тетраедричних і одного внутрішнього октаедричного. Тетраедричні шари утворені тетраедрами Al, SiO_4Al, SiO_4, тоді як октаедричний шар містить катіони Al і Fe.

Наявність ізоморфних заміщень у структурі зумовлює появу негативного заряду. Зокрема, заміна тривалентного алюмінію або заліза в октаедричному шарі на двовалентні катіони (Mg, Fe), а також заміщення чотиривалентного кремнію на тривалентний алюміній у тетраедричному шарі призводить до виникнення надлишкового негативного заряду в пакеті. Цей заряд урівноважується позитивними іонами — Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{3+}, які розташовуються на поверхні шарів або між ними.

Під дією води між шарами кристалічної решітки формуються гідратні оболонки, унаслідок чого структура бентоніту набухає, а його об’єм може збільшуватися у 2–20 разів. Найвищу здатність до гідратації мають іони

натрію, а найнижчу — іони кальцію та магнію. Саме здатність до набухання є однією з головних властивостей, що визначає промислову цінність бентонітів.

Серед смектитових мінералів монтморилоніт натрієвого типу проявляє найвищу здатність до набухання. Такі бентоніти називають лужними, тоді як породи, у складі яких переважає кальцій, відомі як кальцієві бентоніти. Часто трапляються також кальцієво-магнієві різновиди. За допомогою обробки розчинами натрієвих солей кальцієві бентоніти можна перетворити на натрієві, отримуючи так звані активовані бентоніти; сам процес заміни катіонів називається активацією.

До природних бентонітів промислового значення належать монтморилонітові глини, у яких вміст монтморилоніту перевищує 70 %. Якщо глина містить 80–90 % змішаношарових мінералів із монтморилонітовими структурами, її відносять до гідрослюдистих (ілітових) або калієвих бентонітів. У випадках, коли частка монтморилоніту є меншою за 70 % або переважають інші смектитові мінерали, такі породи класифікують як бентонітоподібні глини або «бентоноїди» [39-41].

Природні мінеральні сорбенти, до яких належать бентоніти, відрізняються від штучних матеріалів розвиненішою системою перехідних пор, що позитивно впливає на ефективність адсорбції. Дослідження показують, що сорбційна здатність безпосередньо залежить від геометрії внутрішньої поверхні частинок. Для бентонітових глин характерне проникнення адсорбованих речовин не лише на поверхню, а й у міжшаровий простір мінералу. Після утворення первинного моношару відбувається подальше накопичення молекул, що спричиняє збільшення міжплощинних відстаней [40].

Як у природному, так і в активованому (після кислотної обробки) стані бентонітові глини проявляють високі адсорбційні характеристики. Вони

широко використовуються у нафтопереробній, коксохімічній, металургійній, керамічній, харчовій, фармацевтичній і сільськогосподарській галузях. Крім того, бентоніт застосовується у гірничодобувній промисловості для приготування бурових розчинів, а також як наповнювач при виготовленні паперу, гуми та інших матеріалів [39–41]. Високий вміст монтморилоніту, структурні елементи якого представлені алюмосилікатними шарами товщиною близько 1 нм, забезпечує бентонітам значний науково-технологічний потенціал [42].

Ці матеріали вирізняються високою дисперсністю, великою питомою поверхнею та здатністю до іонного обміну, фізичної і молекулярної сорбції. Фізична сорбція зумовлена наявністю негативного заряду на гранях кристалів і гідроксильних груп кислотного або лужного характеру, що можуть іонізуватися. Молекулярна сорбція, у свою чергу, відбувається у міжшаровому просторі, де адсорбовані речовини частково руйнують гідратні комплекси, не змінюючи будови шарів.

Під час сорбції відбувається набухання бентоніту, що супроводжується збільшенням міжшарової відстані. Завдяки цьому матеріал виявляє високу селективність до органічних іонів і молекул, часто перевищуючи здатність сорбції неорганічних сполук. Саме тому бентоніти особливо ефективні для очищення рідких середовищ від органічних забруднювачів великої молекулярної маси.

З огляду на обмеженість покладів високоякісних бентонітів, для створення ефективних сорбентів дедалі частіше застосовують карбонатовмісні бентонітові глини. Перспективними є відвали пустих порід, що утворилися внаслідок кар’єрного видобутку сірки, зокрема в межах Язівського родовища (Яворівський район, Львівська область).

Хімічний склад язівських глин досліджено у працях [39,43]. Встановлено, що основним мінеральним компонентом є монтморилоніт (до

50 %), який зумовлює високу пластичність і дисперсність сировини. У складі також виявлено каолініт, гідрослюду, а вміст карбонатів кальцію та магнію сягає 20 % за масою. Ці показники свідчать про доцільність використання язівських глин як потенційної сировини для одержання модифікованих природних сорбентів. Детальний хімічний склад наведено у таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 - Хімічний склад карбонатовмісних сірих бентонітових глин Язівського родовища сірки

Складові	Вміст, % мас.	Складові	Вміст, % мас.
SiO_2 (у тому числі вільний)	49,1 – 53,9	K_2O	2,38 – 2,76
		Сульфатна сірка (SO_3)	0,17 – 0,35
Fe_2O_3	2,24 – 5,58		
CaO	6,0 – 8,0	Сульфідна сірка (S)	0,49 – 2,09
Na_2O	0,73 – 1,0		
Al_2O_3	13,5 – 15,4	Волога гігроскопічна	1,95 – 3,77
FeO	1,62 – 2,66		
TiO_2	0,50 – 0,60	Втрати після прожарювання	10,31 – 12,66
MgO	2,4 – 3,0		

2.1.2 Характеристика черепашника. Spergenit (черепашник) – карбонатна порода складена відсортованими обломками викопних організмів, які включають фрагменти черепашок поряд з карбонатним детритом різного типу, зцементованими кристалічним кальцитом [44].

Поклади черепашника в Україні переважно зосереджені в південних та західних областях.

Найбільші запаси, згідно з Державним балансом корисних копалин, розташовані: Крим (історично найбільші та найвідоміші родовища), Одеська область (Причорномор'я), Вінницька область, Чернівецька область. Також

родовища поширені в Хмельницькій, Дніпропетровській та інших областях.

Згідно з даними Державного балансу запасів корисних копалин, Вінницька область є однією з ключових областей України за наявністю цих родовищ.

Основні райони та ділянки видобутку:

1. Крижопільський район (зараз Тульчинський/Гайсинський райони). Джугастрянське родовище (поблизу села Джугастра). Це родовище є об'єктом, щодо якого проводяться аукціони на отримання спеціальних дозволів на видобування або геологічне вивчення вапняків.
2. Могилів-Подільський район (Чернівецька громада). Ділянки поблизу села Біляни, де фіксувався видобуток вапняку.
3. Інші родовища. Хоча прямої інформації про видобуток саме черепашнику не знайдено, слід зазначити Черепашинецький кар'єр у селі Черепашинці (Вінницький район), назва якого може вказувати на походження гірської породи, що там видобувалася (і нині затоплена).

Ці родовища забезпечують сировиною місцеві та регіональні будівельні підприємства. Черепашник використовується як будівельний камінь (пиляний вапняк) та як сировина для виробництва вапна, цементу й вапнякового борошна. Хімічний склад наведено у таблиці 2.2.

Таблиця 2.2-Хімічний склад карбонатовмісного черепашника

Складові	$CaCO_3$	$MgCO_3$	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3, FeO	H_2O
Вміст, % мас.	90-98	0,5-3	0,5-1	0,1-1	0,1-0,5	Залежно від пористості

Питома вага черепашника складає 2600-2700 кг/м^3. Об’ємна вага в сухому вигляді – 800 - 1400 кг/м^3. Пористість складає 20 -73%.

2.1.3 Характеристика забруднювачів. Нафта являє собою в'язку маслянисту рідину від світло-коричневого до темно-бурого забарвлення, володіє слабою флюорисценцією. Середня молекулярна маса 220-300. Густина 0,65-1,05 (зазвичай 0,82-0,95) г/см^3. Нафта, густина якої нижча 0,83, називається легкою, 0,831-0,86 – середньою, вище 0,86 – важкою. В'язкість змінюється в широких межах, визначається фракційним складом нафти та її температури (чим вона вища і більша кількість легких фракцій, тим менша в'язкість), а також вмістом смолисто-афальтенових речовин (чим їх більше, тим більша в'язкість). Нафта – легкозаймиста речовина, температура загоряння від -35 до +120°С (в залежності від фракційного складу і вмісту в нафті розчинених газів).

Нафта представляє собою суміш близько 1000 індивідуальних речовин, більша частина яких – рідкі вуглеводні (80-90%) та гетероатомні органічні сполуки (4-5%), металоорганічні сполуки, розчинені вуглеводневі гази, вода, мінеральні солі, розчини солей органічних кислот та механічні домішки [8].

Основні компоненти нафти – вуглеводні (до 98%), поділяються на чотири групи:

1. Парафіни (алкани) (до 90% від загального складу) – стійкі насичені сполуки, включають метан, етан, пропан та ін. Легкі парафіни володіють максимальною летючістю та найбільш розчинні у воді.
2. Циклопарафіни (нафтени) – насичені циклічні сполуки з 5-6 атомами вуглеводню в кільці (30-60%). Біциклічні та поліциклічні нафтени дуже стійкі, погано піддаються біорозкладу.
3. Ароматичні вуглеводні (20-40%) – ненасичені циклічні сполуки ряду бензолу.
4. Олефіни (алкени) (до 10%) – ненасичені нециклічні сполуки.

В нафтах виявлено також понад 20 різноманітних елементів (V, Ni, Ca, Mg, Fe, Al, S, Na та ін.).

Дизельне паливо одержують під час атмосферної або вакуумної

перегонки нафти з наступним гідроочищенням та депарафінізацією.

Потрапляючи у водне середовище, дизельне паливо здатне утворювати емульсійні системи двох типів — *прямі* («нафтопродукт у воді») та *зворотні* («вода в нафтопродукті»). Прямі емульсії є, як правило, нестійкими та характерні для систем, що містять поверхнево-активні речовини, які сприяють диспергуванню нафтопродуктів у воді [4,13,20].

Після випаровування летких і розчинних фракцій залишкове дизельне паливо переходить у форму в'язких зворотних емульсій, стабілізованих високомолекулярними сполуками. Такі утворення містять від 50 до 80 % води та мають пастоподібну консистенцію, відому під назвою «шоколадний мус».

У процесі абіотичних перетворень (окиснення, фотоліз, механічне перемішування) в'язкість емульсій поступово зростає. Внаслідок цього дрібнодисперсні частинки злипаються, утворюючи агрегати — так звані нафтові кульки, розмір яких може варіювати від 1 мм до 10 см (найчастіше 1–20 мм). Ці агрегати складаються переважно з високомолекулярних вуглеводнів, смолистих речовин і асфальтенів, що надає їм високої стабільності.

Нафтові кульки можуть тривалий час залишатися на поверхні моря, переміщуватися під дією течій, накопичуватися у прибережній зоні або з часом осідати на дно, утворюючи потенційно небезпечні для екосистеми відкладення.

Вуглеводні з великим числом атомів вуглецю, особливо циклічні алкани та ароматичні сполуки, характеризуються низькою леткістю, мінімальною розчинністю у воді та стійкістю до біодеструкції. Через це вони зберігаються у водному середовищі протягом тривалого часу, сприяючи накопиченню токсичних речовину донних відкладах і біоценозах водних екосистем [12-14].

Нормативні скиди стічних вод, забруднених нафтопродуктами [44]:

ППКорл = 0,05 – 0,2 мг/дм^3

ППКс.р.в. = 3 мг/ дм^3

ППКт. = 300 мг/ дм^3

ГДКг.п. = 0,3 мг/ дм^3

ГДКр.р.= 0,001 мг/ дм^3

ГДКр.г.= 0,05 мг/ дм^3

де ППКорл. – підпорогова концентрація (1 бал) речовини у водоймі, яка визначається по зміні органолептичних характеристик (запах, колір, присмак), мг/ дм^3.

ППКс.р.в. – підпорогова концентрація речовини, яка визначається за впливом на санітарний режим водойм (біологічна потреба в кисні та ін.) мг/дм^3.

ППКт. – підпорогова концентрація речовини у водоймі, яка визначається за токсологічними характеристиками, мг/ дм^3.

ГДКг.п. - гранично – допустима концентрація нафтопродуктів для водойм господарсько – побутового використання , мг/дм^3.

ГДКр.р. – гранично – допустима концентрація нафтопродуктів у розчиненому стані у воді водойми рибогосподарського призначення, мг/ дм^3.

ГДКр.г – гранично – допустима концентрація нафтопродуктів в емульгованому стані у воді водойм рибогосподарського призначення, мг/дм^3.

В роботі було використано дизельне паливо марки ДСТУ 3868:2020 з наступними характеристиками: кінематична в’язкість при 20ºС – 3,8 мм^2/с; домішки – 0,02%; густина при 20ºС – 833,5кг/м^3; цетанове число – 41,2 [45].

2.1.4 Характеристика модифікуючого розчину ($FeCl_3$). Розчин хлориду заліза (III) $FeCl_3$ темно-коричневого кольору. Вміст хлориду заліза (III) $FeCl_3$ - 600 г/л, pH =2,3.

Хлорид заліза (III) одержують хлоруванням Fe або $FeCl_2$ при 400 –

500°С, у великій кількості він утворюється як побічний продукт у виробництві $TiCl_4$, $AlCl_3$ та ін. При температурі вище 500°С при пониженому тиску розкладається на хлор та хлорид заліза (II).

Хлорид заліза (III) – вихідна речовина для одержання інших сполук заліза, хлоруючий агент, компонент тонуючих розчинів у фотографії, коагулянт для очищення води, каталізатор та реагент в органічному синтезі, реагент для визначення фенолів та етанолів тощо.

Максимальна концентрація, що при постійній дії протягом тривалого часу не викликає порушень біохімічних процесів, складає 5 мг/л.

ГДК у водоймах = 0,3 мг/л (в перерахунку на залізо).

2.1.5 Характеристика гідрофобізуючої речовини. В даній роботі гідрофобізація глинистого сорбенту проводилась за допомогою модифікованого диметилдихлорсиланом високодисперсного пірогенного кремнезему (орісіл) марки М-300 (ТУ У 20.1-31695418-003:2018) [46].

Орісіл – рихлий порошок голубувато-білого кольору. pH = 3,6 – 4,3. Питома поверхня – 300м^2/г (за методом БЕТ). Насипна густина – 50 г/дм^3.

Масова частка SiO_2 – 99,9%.

Масова частка Fe_2O_3 – 0,003%.

Масова частка Al_2O_3 – 0,05%.

Масова частка TiO_2 – 0,02%.

Орісіл – пожежобезпечний, хімічно-інертна речовина, відноситься до III-го класу небезпеки. В організм людини диоксид кремнію потрапляє через органи травлення і дихання, нагромадження його в організмі може викликати захворювання легенів – силікоз.

Гранично-допустима концентрація пилу диоксиду кремнію в повітрі робочої зони відповідно до Державних санітарних норм та правил становить 1мг/м^3 [46,47].

Гранично-допустима концентрація для водних об’єктів господарсько-

питтєвого та культурно-побутового призначення – 10 мг/м^3.

2.2 Особливості синтезу залізовмісного бентоніту

2.2.1 Підготовка сировини. Для експериментальних досліджень сорбент відбирали на території ДГХП «Сірка» (м. Яворів, Львівської обл.). Глинистий мінерал розводили водою до стану рідкої суспензії (співвідношення вода/глина = 1:20).

Отриману суспензію відділяли від грубих механічних домішок і залишків рослинності на віброситі, центрифугували, ретельно перемішували до однорідного стану та поміщали в ексикатор для зберігання. Однорідну глинисту масу використовували для модифікації, враховуючи ступінь вологості, що становив 60±3%.

Для процесів модифікування використовували наважку вологого глинистого мінералу масою приблизно 100г (в перерахунку на сухий глинистий мінерал), до якої додавали приблизно 500 дм^3 води і залишають суміш на 24 год для набухання.

2.2.2 Методика модифікування бентоніту хлоридом заліза (III). Модифікування зразка проводилось за методикою [43]. У мірний циліндр наливали розчин модифікатора до мітки. У стакан із глинистою суспензією додавали по 2-3 см^3 модифікатора. Унаслідок поступового додавання розчину модифікатора під час перемішування спостерігали інтенсивне газовиділення. Це свідчить про руйнування карбонатної складової глини, яке супроводжується виділенням CO_2, утворенням $CaCl_2$ у водній фазі та осадженням на глинистій матриці еквівалентної кількості гідролізованих нерозчинних форм солей хлориду заліза (III). Процес взаємодії карбонатовмісної глини з розчином хлориду заліза (III) протікає з достатньою інтенсивністю при кімнатній температурі. Механізм взаємодії на прикладі хлориду заліза (III) можна зобразити схемою:

$$FeCl_2 + 3H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_3 + 3HCl; \quad (2.1)$$

$$CaCO_3(MgCO_3) + 2HCl \leftrightarrow CaCl_2(MgCl_2) + CO_2 \uparrow + H_2O. \quad (2.2)$$

Коли газовиділення припиняється, за допомогою крапельної реакції визначають якісно наявність розчиненого заліза у суспензії за реакцією:

$$4Fe^{3+} + 3[Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \downarrow. \quad (2.3)$$

Для цього на фільтрувальний папірець наносять паличкою краплю суспензії на невеликій відстані від якої поміщають краплю фероціаніду калію. Поява на межі контакту двох крапель блакитного забарвлення свідчить про наявність надлишку хлориду заліза (III) в системі, після чого додавання модифікатора припиняють. Суміш витримують протягом 10-15 хв., після чого проводять контрольну крапельну реакцію. При відсутності появи забарвлення модифікування припиняють.

Згідно з даним механізмом, теоретично на основі стехіометричних розрахунків можна стверджувати, що 2 молі $FeCl_3$ руйнують 3 молі карбонатів:

$$n(FeCl_3) : m(CaCO_3 / MgCO_3) = 2:3. \quad (2.4)$$

Але на практиці співвідношення (2.4) не підтверджується. Експериментально встановлене співвідношення:

$$n(FeCl_3) : m(CaCO_3 / MgCO_3) = 1:1 \quad (2.5)$$

Дане розходження між теоретичним стехіометричним співвідношенням (2.4) компонентів та експериментально встановленим (2.5) пояснюється тим, що поверхня глинистого мінералу є активним компонентом системи. Експериментально встановлене співвідношення можна пояснити двоцентровим закріпленням гідролізованої форми хлориду заліза (III) на поверхні глинистого мінералу. Процес одержання модифікованої глини можна зобразити схемою:

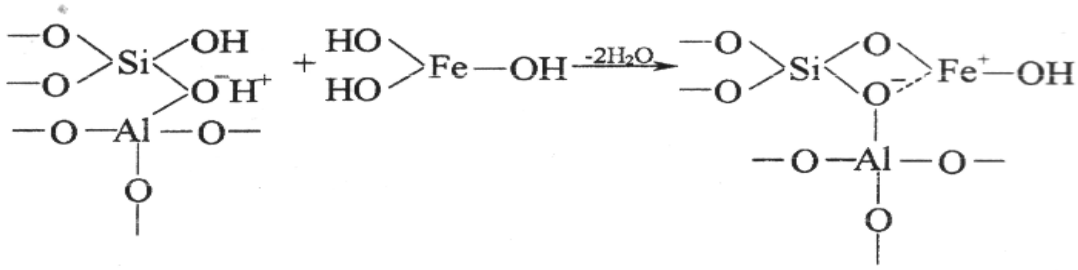

Рисунок 2.1 - Бічна грань монтморилоніту

Таким чином, при модифікуванні бентонітової глини хлоридом заліза (III) має місце як хімічна, так і поверхнева взаємодія глинистого мінералу з модифікатором.

Одержані після модифікування продукти відмивають від хлоридів кальцію та магнію, центрифугують при 6000 об/хв. протягом 5 хвилин. Відцентрифугований продукт сушать до постійної маси при температурі 80-100 ºС. Висушений продукт подрібнюють та фракціонують на ситах 1,25; 2,5мм.

2.3 Методика гідрофобізації досліджуваних зразків

З метою надання гідрофільним матеріалам гідрофобних властивостей застосовують різні типи гідрофобізаторів, серед яких найпоширенішими є

кремнійорганічні сполуки, амонійні та амінні солі карбонових кислот, а також мінеральні олії та нафтопродукти. До групи кремнійорганічних гідрофобізаторів належать алкілсиліконати натрію, поліалкілгідросилоксани, алкіл- та арилхлорсилани [8,42].

Механізм гідрофобізації полягає в орієнтованій адсорбції молекул гідрофобізатора на поверхні твердого матеріалу, у результаті чого формується моно- або полімолекулярний гідрофобний шар, який перешкоджає проникненню води.

Порошкоподібні сорбційні матеріали характеризуються високорозвиненою поверхнею та значною гідрофільністю, що сприяє інтенсивному поглинанню вологи. Через це вони втрачають здатність утримуватись на поверхні води. Для усунення цього недоліку та забезпечення плавучості природного сорбенту проводиться процес гідрофобізації.

Для отримання гідрофобізованої бентонітової глини у даній роботі запропоновано використовувати вітчизняний продукт крупнотоннажного синтезу — модифікований диметилдихлорсиланом високодисперсний пірогенний кремнезем марок АМ1-130 та АМ1-300.

Вибір цього гідрофобізатора зумовлений тим, що використання хлорсиланів у присутності карбонатів призводить до їх руйнування з утворенням хлориду кальцію та води. Унаслідок цього гідрофобізуючий агент швидко гідролізується, і процес гідрофобізації припиняється на початкових стадіях. Крім того, збереження карбонатів є важливим, оскільки вони беруть участь у сорбції нафтопродуктів, і їх руйнування небажане.

Запропонований метод відзначається простотою технологічного виконання, відсутністю потреби у складному апаратурному забезпеченні, використанні дефіцитних матеріалів, а також низькими енергетичними витратами, оскільки процес не потребує підвищених температур і тиску.

2.3.1 Підготовка зразків. Для проведення експериментальних досліджень було підготовлено три типи зразків сорбентів:

- природна карбонатовмісна бентонітова глина;
- бентонітова глина, модифікована хлоридом заліза (III);
- черепашник.

Усі зразки характеризувалися дисперсністю 0,125 мм та 0,25 мм. Підготовка сорбентів здійснювалася за єдиною схемою. Попередньо відбирали наважку масою 100 г, яку висушували в сушильній шафі при температурі 90–110°C протягом 24 годин. Після висушування зразки охолоджували в ексикаторі, щоб запобігти повторному зволоженню. Далі проводили подрібнення матеріалу на дробарці з метою вирівнювання гранулометричного складу. Отриманий порошок фракціонували за допомогою вібросит із розмірами комірок 0,125 мм та 0,25 мм для отримання рівномірних за розміром частинок.

2.3.2 Визначення оптимальної кількості гідрофобізуючого агенту. Для визначення оптимального відсоткового вмісту гідрофобізатора та його марки проводили дослідження з орісілом марок АМ1-130 та АМ1-300 (виробник – ТзОВ «Орісіл», м.Калуш).

Наважку бентонітової глини масою 20г та орісілу АМ1-130 (5% від маси глини). Поміщають у бісерний змішувач і перемішували при 600 об/хв протягом 30хв, після чого синтезований сорбент просівають через вібросито. Аналогічно проводили синтез із 7,5%; 10%; 15% та 20% орісілуАМ1-130 та АМ1-300.

Гідрофобізовані сорбенти досліджували на плавучість за розробленою методикою. В попередньо зважені на електронних вагах (з точністю до 0,0002г) склянки ємністю 0,5дм^3 наливали воду об’ємом 0,4 дм^3. В кожну склянку засипали наважку (5г) гідрофобізованого сорбенту і проводили інтенсивне перемішування протягом 10хв. Емульсії відстоювали протягом

24год, після чого воду разом з гідрофобним сорбентом , який залишався на її поверхні відділяли декантацією від осаду. Склянки з осадом ставили в сушильну шафу на 24год., після чого проводили повторне зважування склянок.

За різницею мас визначали кількість негідрофобізованого сорбенту та ступінь гідрофобізації за формулою:

$$\eta = \frac{(m_{гс} - m_o) - m_з}{m_{гс} - m_o} \cdot 100\%$$

, (2.6)

де η - ступінь гідрофобізації, %; $m_{гс}$ – маса гідрофобізованого сорбенту, г; m_o – маса орісілу в зразку, г; $m_з$ – маса сухого залишку, г.

За побудованими графічними залежностями визначали оптимальні умови гідрофобізації глинистого сорбційного матеріалу.

2.4 Дослідження сорбційних властивостей гідрофобізованих сорбентів

2.4.1 Дослідження адсорбційного вилучення емульгованих нафтопродуктів з води. Для проведення процесу сорбції в скляні колби, об’ємом 200мл, наливали забруднену нафтопродуктом воду - об’ємом 100мл, та вводили розрахункові кількості сорбенту. Колби герметично закривали і проводили процес сорбції в статичних умовах за умови перемішування на струшувачі (elpan water bath shaker tape 357, швидкість перемішування – 200 об/хв) протягом 60хв. Потім суспензію відстоювали протягом 3-х діб, до повного розділення фаз. Воду декантували та аналізували на вміст нафтопродукту у воді методом інфрачервоної спектроскопії на приладі ИКАН-1. Аналіз нафтопродуктів у воді здійснювали за методикою ДСТУ ISO 9377-2: Якість води. Визначення вуглеводнів нафти. Частина 2: Метод із

застосуванням екстракції розчинником та газохроматографічного аналізу (ІЧ-спектрометричного визначення) [48,49].

Ступінь очищення визначався за формулою:

$$S = \frac{C_n - C_к}{C_n} \cdot 100\%, \qquad (2.7)$$

де C_n – початкова концентрація нафтопродукту у воді, мг/дм^3;

$C_к$ – залишкова концентрація нафтопродукту у воді, мг/дм^3.

За результатами аналізів будувались ізотерми сорбції нафтопродуктів відносно різних сорбентів.

2.4.2 Процес десорбції. Забруднений нафтопродуктами сорбент після сорбції поміщали в колбу об’ємом 250мл і заливали дистильованою водою (200мл). Після цього проводили інтенсивне перемішування протягом 1год. Відстоювали протягом трьох діб, воду відокремлювали від сорбенту методом декантації, після цього здійснювали аналіз на вміст нафтопродуктів у воді за методикою, описаною вище.

РОЗДІЛ 3
ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ СОРБЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СИНТЕЗОВАНИХ МАТЕРІАЛІВ

3.1 Адсорбція дизпалива природними дисперсними мінералами

Забруднення навколишнього середовища нафтою та нафтопродуктами щорічно зростає. Масштабне забруднення водних акваторій, прибережних зон, донних відкладень та ґрунтів набуло широкого розповсюдження через збільшення обсягів видобування, транспортування та переробки нафти.

Відомі способи очищення природного середовища від нафти потребують вдосконалення їхніх експлуатаційних характеристик. Необхідне спрямування цих методів на комплексне вирішення проблем знешкодження забруднення, незалежно від умов середовища, та забезпечення екологічної безпеки їхнього застосування. Ряд дослідників [50-54] досліджували сорбційні властивості запропонованих сорбентів в статичних умовах.

Залежність адсорбції дизельного палива від концентрації природних мінералів наведено на рис.3.1.

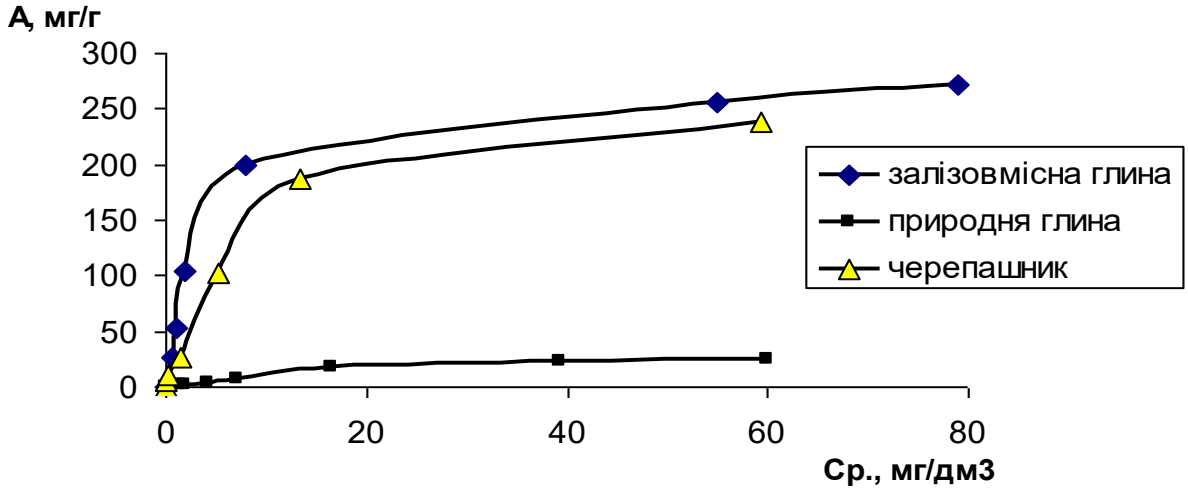

Рисунок 3.1 – Ізотерма сорбції дизельного палива

Як видно з рисунку, найкращу сорбційну здатність проявляють бентонітова глина, модифікована хлоридом залізом (III), та карбонатовмісний черепашник. Так, сорбційна ємність матеріалу на основі модифікованої глини щодо дизпалива становить 250 мг/г. Аналогічні величини для карбонатовмісного черепашника складають 225 мг/г.

3.1.1 Визначення оптимальної кількості гідрофобізуючого агенту. Для досліджень було використано три дослідні зразки: природну карбонатовмісну бентонітову глину, бентонітову глину, модифіковану хлоридом заліза (III), і черепашник. Дисперсність усіх зразків становила 0-0,25мм. Для визначення оптимального рівня добавки гідрофобізатора дослідження проводили на природному бентоніті.

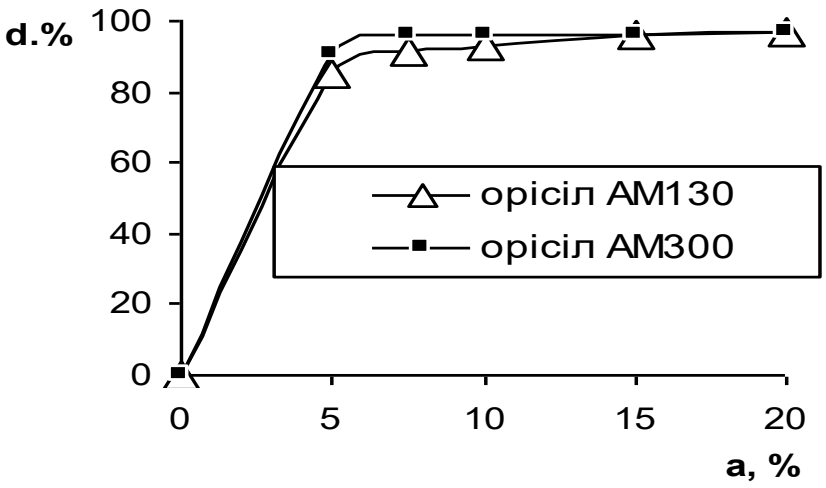

Рисунок 3.2 – Залежність ступеня гідрофобізації глинистого сорбенту від процентного вмісту орісілу

Дослідження показали, що за умови введення в систему 5% гідрофобізуючих агентів ступінь гідрофобізації бентоніту досягає 90,5%.

Визначено, що найбільш оптимальні кількісті гідрофобізатора складають 10% і 15% мас. для М300 та М130 відповідно (ступінь гідрофобізації досягається 96%). Оскільки вартість використаних гідрофобізаторів приблизно однакова, оптимальною кількістю гідрофобізуючого агенту слід вважати 10% мас. марки М300. За аналогічною методикою в подальшому проводилась гідрофобізація усіх дослідних зразків.

3.2 Дослідження сорбційної ємності сорбентів

Дослідні зразки сорбентів дослідженні в лабораторних умовах на сорбційну ємність щодо дизельного палива.

Таблиця 3.1 - Ступінь очищення нафтових плям гідрофобізованими сорбентами

Гідрофобізований сорбент	Співвідношення забрудника і сорбента	Концентрація забруднюючої речовини у воді, мг/дм^3		Ступінь очищення, %
		До очищення	Після очищення	
Природний бентоніт	1 : 1,5	1250	17,5	98,6
Залізовмісний бентоніт	1 : 1,5	1250	6,25	99,5
Черепашник	1 : 1,5	1250	5,05	99,6

Як видно з таблиці 3.1, гідрофобізовані сорбенти ефективно очищують поверхню води, а ступінь очищення сягає майже 100%. Унаслідок сорбції

утворюються стійкі агрегати, які видаляють з водної поверхні механічним способом. Сорбент усуває небезпеку повторного забруднення водойм унаслідок десорбції нафтопродуктів та їх накопичення у донних відкладеннях [50-52].

Таблиця 3.2 - Сорбційна характеристика гідрофобізованих матеріалів

Гідрофобізований сорбент	Оптимальні співвідношення, З/С	
	d < 1,25мм	d = 1,25-2,5мм
Природний бентоніт	1 : 0,85	1 : 1,2
Залізовмісний бентоніт	1 : 0,75	1 : 1
Черепашник	1 : 1	1 : 1,6

Як видно з таблиці, із зменшенням фракційного складу сорбційна ємність сорбентів по відношенню до дизельно палива (ДП) зростає, що пояснюється збільшенням дисперсності і відповідно питомої поверхні сорбентів.

Сорбційна здатність в межах однієї фракції вища відносно дизельного палива (ДП) ніж відносно сирої нафти [43,44], що пояснюється фізико-хімічними характеристиками речовин.

Таблиця 3.3 - Склад сорбенту та результати досліджень

Бентонітова глина					
Номер досліду	Вміст кремнезему (орісіл АМ1-300), %	Вміст бентонітової глини, %	нафтопродукт	Співвідношення нафтопродукт : сорбент	Ступінь очищення, %

1	10	90	диз.паливо	1 : 0,85	98,6
2	20	80	диз.паливо	1 : 0,6	98,7
3	30	70	диз.паливо	1 : 0,45	98,9
4	40	60	диз.паливо	1 : 0,35	98,6
	50	50	диз.паливо	1 : 0,3	98,7
5	100	0	диз.паливо	1 : 0,18	99
6	10	90	нафта	1: 1	98,8
7	20	80	нафта	1 : 0,65	98,8
8	30	70	нафта	1 : 0,5	99,0
9	40	60	нафта	1 : 0,4	98,6
	50	50	нафта	1 : 0,35	98,8
10	100	0	нафта	1 : 0,2	99
Модифікована бентонітова глина					
Номер досліду	Вміст кремнезему (орісіл АМ1-300), %	Вміст ЗГ, %	нафтопродукт	Співвідношення нафтопродукт : сорбент	Ступінь очищення, %
1	10	90	диз.паливо	1 : 0,75	98,8
2	20	80	диз.паливо	1 : 0,5	98,6
3	30	70	диз.паливо	1 : 0,4	98,9
4	40	60	диз.паливо	1 : 0,3	98,7
5	50	50	диз.паливо	1 : 0,25	98,6
6	100	0	диз.паливо	1 : 0,18	99
7	10	90	нафта	1: 0,8	98,6
8	20	80	нафта	1 : 0,6	98,8
9	30	70	нафта	1 : 0,5	99,0

10	40	60	нафта	1 : 0,4	98,7
11	50	50	нафта	1 : 0,35	98,7
12	100	0	нафта	1 : 0,2	99
Карбонатовмісний черепашник					
Номер досліду	Вміст кремнезему (орісіл АМ1-300), %	Вміст черепашника, %	нафтопродукт	Співвідношення нафтопродукт : сорбент	Ступінь очищення, %
1	10	90	диз.паливо	1 : 1	98,8
2	20	80	диз.паливо	1 : 0,65	98,6
3	30	70	диз.паливо	1 : 0,55	98,9
4	40	60	диз.паливо	1 : 0,4	98,7
5	50	50	диз.паливо	1 : 0,35	98,6
6	100	0	диз.паливо	1 : 0,18	99
7	10	90	нафта	1: 1,5	98,6
8	20	80	нафта	1 : 1	98,8
9	30	70	нафта	1 : 0,8	99,0
10	40	60	нафта	1 : 0,7	98,7
11	50	50	нафта	1 : 0,6	98,7
12	100	0	нафта	1 : 0,2	99

Як свідчать результати досліджень, співвідношення сорбенту: гідрофбізуючого агенту мало впливає не ступінь очищення; в кожному випадку цей показник досягається як мінімум 98%. Враховуючи високу вартість гідрофобізатора, в порівнянні з природною глиною запропоновано оптимальне співвідношення глина: орисіл як 90:10% на незначних площах забруднень. При очищенні великих акваторій найвагомішим фактором

вибору оптимального співвідношення є стійкість утворюваних поверхневих агрегатів та швидкість декантації (таблиця 3.2).

Порівнюючи результати досліджень з літературними даними можемо стверджувати, що ступінь очищення нафти, та окремої її очищеної фракції, яким є дизпаливо мало відрізняються і становлять 98÷99%.

Таким чином дослідження показали, що гідрофобізовані сорбенти добре очищають поверхню води. Ступінь очищення досягає 99,8%. В результаті сорбції утворюються стійкі агрегати, які видаляються з водної поверхні механічним способом. Сорбент ліквідовує небезпеку повторного забруднення водойм в результаті десорбції нафтопродуктів і нагромадження їх у донних відкладеннях. Відпрацьовані сорбенти можуть бути використані для дорожнього покриття, замінюючи ґрунтову добавку, а також при виробництві пористого керамічного будівельного матеріалу.

Перевагою запропонованих сорбентів є те, що для сорбції нафтових забруднень використовуються дешеві природні матеріали, які утворювались в процесі видобування сірки відкритим способом (бентоніт) і будівельного каменю (черепашник). При цьому добре розвинута поверхня зумовлює високі сорбційні властивості. Синтез гідрофобних високодисперсних сорбентів на основі природної сировини не потребує використання складної технології та значних матеріальних затрат і може бути реалізований в крупнотонажному масштабі. Це дозволить використовувати запропоновані сорбенти в процесах очищення природних водойм від нафтопродуктів.

3.3 Дослідження впливу процесу модифікування на властивості природного мінералу

Для прогнозування впливу процесу модифікування на властивості природного мінералу необхідно мати надійні інструментальні методи дослідження його структури, для чого і був застосований метод

рентгенофазового дослідження мінералів.

Рентгенофазовий аналіз зразків проводили за дифрактограмами порошку, одержаними на автоматичному дифрактометрі ДРОН-3М (Cu-K випромінювання, 35 кВ, 20 мА). Дифракторграми отримувади в режимі крокової реєстрації сигналу (крок сканування 0,05°) із записом на твердий диск ПК. Усі розрахунки здійснювали з використанням комплексу програм структурного аналізу CSD. Для ідентифікації фаз використовували бази даних по кристалічних структурах сполук CRYSMET та ISCD. Результати досліджень наведені на рис. 3.3-3.4.

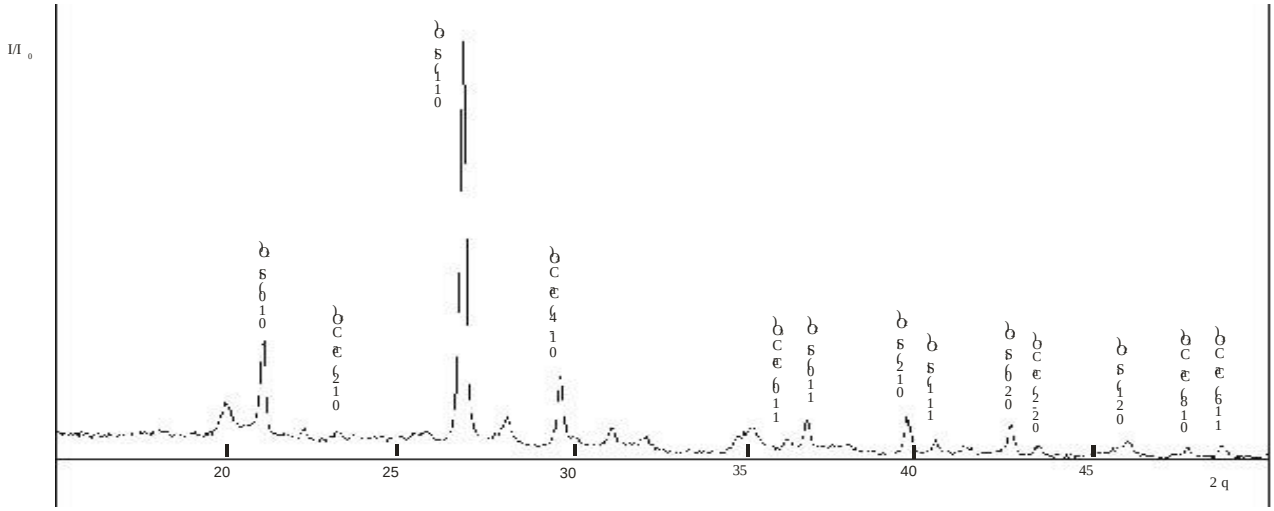

Рисунок 3.3 – Дифрактограма природного зразка глини

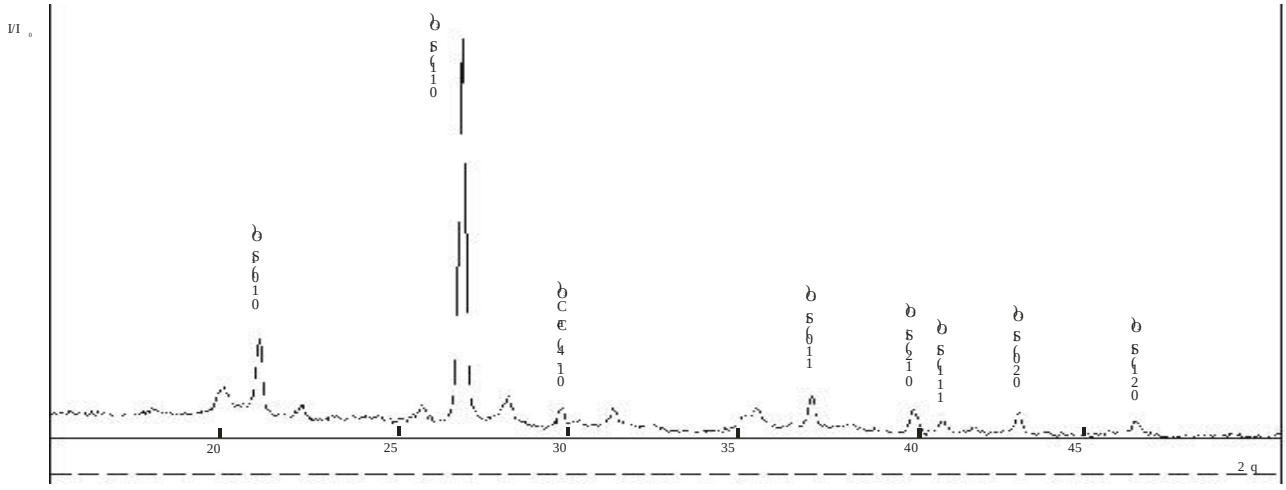

Рисунок 3.4 – Дифрактограма залізовмісного зразка

У природному зразку основну фазу складав SiO_2 (мінерал кварц, просторова група $P32_21$, a=0,4916, c=0,5405 нм). Уміст кальциту є максимальним у зразку, який не піддавали термічній та хімічній обробці (він складає ~15 %). Після обробки кислим розчином Fe^{3+} уміст карбонату кальцію зменшується до ~5 %, що підтверджує методику модифікування, яка відбувається за рахунок вимивання карбонатної складової. Непроіндетифіковані рефлекси на рентгенограмах належать невпорядковим структурам алюмосилікатів (мінерали монтморилоніту, гідрослюди та польового шпату), вміст яких не перевищує ~10 %. У результаті модифікування утворився рентгеноаморфний продукт, тому для проведення структурних досліджень та визначення характеру взаємодії нанесеного модифікатора з поверхнею глинистого мінералу як доповнюючий і уточнюючий було вибрано термогравіметричний метод [52].

Термічну стійкість зразків досліджували на дериватографі системи «Паулік-ПаулікЕрдей». Маса зразків становила 750 мг, чутливість за шкалою ТГ становила 50мг, за шкалою ДТА – 100 мкВ.

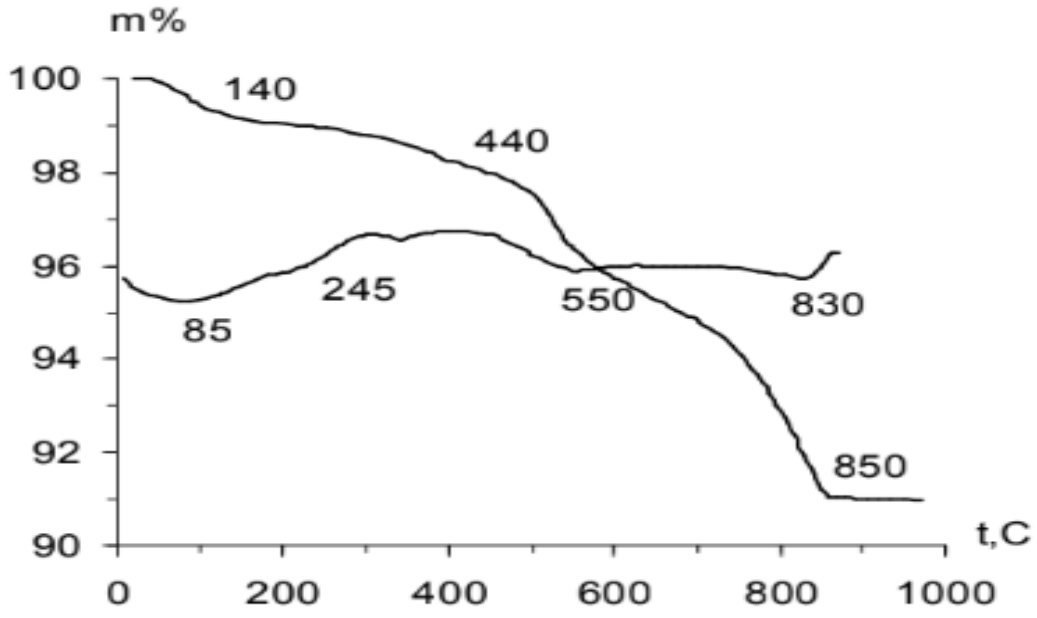

Рисунок 3.5 – Термограма природного зразка

Зразки нагрівали в атмосфері повітря зі швидкістю нагрівання 5˚С/хв.

Криві ТГ і ДТА містяться на рис. 3.5-3.6, результати порівняльного термогравіметричного аналізу зразків – на рис. 3.7.

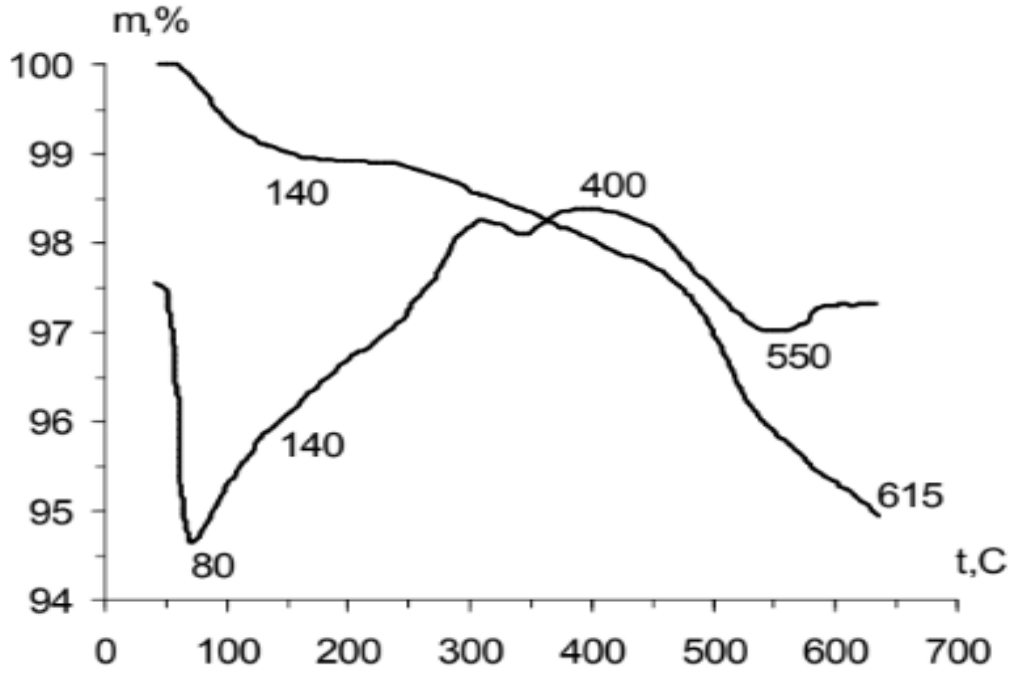

Рисунок 3.6 – Термограма залізовмісного зразка

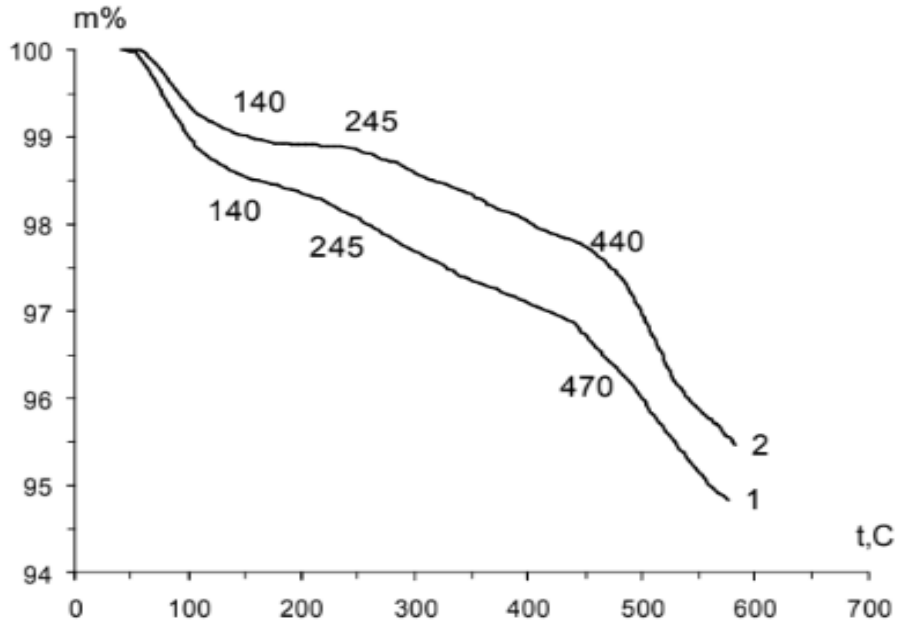

Рисунок 3.7 – Зведені криві ТГ для 1- залізовмісного та 2- природного зразків відповідно

В температурному інтервалі 140-245°С відбувається втрата хімічно

зв’язаної вологи. Цей процес супроводжується появою нечіткого ендоефекту на кривій ДТА. Згідно даних термогравіметричного аналізу втрата маси зразка природної глини складає 0,23%. У зразку залізовмісної глини в цій області, на відміну від зразка природної глини, протікає ряд складних процесів, які супроводжуються появою двох ефектів на кривій ДТА. Ендотермічний ефект в області температур 140- 20°С із максимумом при температурі 200°С відповідає процесу втрати хімічно зв’язаної вологи та розкладу гідроксиду заліза (III) - $Fe(OH)_3$ з утворенням моногідроксиду заліза (III) (FeO(OH)). Екзотермічний ефект в області температур 220-245°С із максимумом при температурі 238°С відповідає процесу кристалізації моногідроксиду заліза (III) (ромбічна структура кристалів). Утрата маси в області температур 140-245°С складає, згідно даних ТГ, 0,55%, що значно перевищує втрату маси природного зразка (0,23%) (рис. 3.6) і зумовлена протіканням додаткових процесів, пов’язаних із розкладом сполук заліза, введених шляхом модифікації природного зразка [8,52].

Втрату маси зразків у температурному інтервалі 245- 40°С згідно даних ДТА можна пов’язати з процесами окислення та згоряння органічних залишків, які містяться у зразку. Цей процес супроводжується появою двох екзотермічних ефектів на кривій ДТА з максимумом при температурах 310 і 400°С для зразка природної глини, та 285 і 390°С - для зразка залізовмісної глини. Втрата маси на цій ділянці складає 1,01% та 1,23°С відповідно.

Втрату маси зразка природної глини в області температур 440-615°С і появу ендотермічного ефекту на кривій ДТА з максимумом при температурі 550°С можна пов’язати з процесом розкладу карбонату магнію ($MgCO_3$) та виділенням конституційно зв’язаної води. Втрата маси на цій стадії складає – 2,6%. У цьому ж інтервалі зразка залізовмісної глини протікає ряд складних процесів, які супроводжуються появою двох ефектів на кривій ДТА. В області температур 440-470°С на кривій ДТА з’являється екзотермічний ефект, його появу можна пов’язати з процесами початку деструкції карбонату магнію ($MgCO_3$) та розкладом моногідроксиду заліза з утворенням

кристалів оксиду заліза (III) (Fe_2O_3) (тригональна структура). Екзотермічний процес кристалізації оксиду заліза (III) є переважаючим над ендотермічним процесами розкладу карбонату магнію та моногідроксиду заліза, чим і можна пояснити появу екзотермічного ефекту на кривій ДТА. Втрата маси на цій стадії природного зразка глини складає 0,2%, а залізовмісного зразка є значно більшою і складає 0,4% (рис. 3.5).

В області температур 470-615°С на кривій ДТА з'являється глибокий ендотермічний ефект із максимумом при 540°С, який відповідає процесам завершення розкладу карбонату магнію. Загальна втрата маси модифікованого зразка в області температур 440-615°С складає 2,4%.

На основі даних термогравіметричного та диференційного термічного аналізу природної та модифікованої глини, можна зробити висновок, що термоліз зразків протікає за подібним механізмом. Однак на кривій ДТА зразка модифікованої глини на певних етапах термолізу з'являються додаткові ефекти, які відсутні на термограмах природної глини. Появу цих ефектів і більш інтенсивну втрату маси зразка на відповідних стадіях деструкції можна пояснити процесами розкладу та кристалізації відповідних сполук заліза, якими був збагачений модифікований зразок у процесі активації [52,53].

Структурні дослідження показали, що модифікування природної глини розчинами хлоридів заліза (III) призводить до руйнування карбонатної складової з одночасним введенням у її склад відповідних нерозчинних гідролізованих металоформ.

За допомогою термогравіметричного дослідження вивчено вплив температури на структуру вихідного глинистого мінералу та модифікованого зразка. Виявлено температурні інтервали, в яких відбувається зміна структури матеріалу, що супроводжується зміною його фізико-хімічних властивостей.

Таким чином, отримані результати окреслюють максимальну температуру, за якої можна проводити сушіння адсорбентів без ризику зміни структури сорбенту. Як свідчать отримані результати, описані вище, залізовмісну глину необхідно сушити за температур не вище 140^{o}C, оскільки з підвищенням температури вище цього рівня починається процес втрати хімічно зв'язаної вологи та розкладу гідроксиду заліза (III) $Fe(OH)_3$ з утворенням моногідроксиду заліза (III) (FeO(OH)), унаслідок чого змінюється структура адсорбенту. Природну глину можна сушити при температурах не вище 440^{0}C. На цьому температурному інтервалі не проходить ніяких структурних змін адсорбенту, а з підвищенням температури розпочинається процес розкладу карбонату магнію ($MgCO_3$), що призводить до зміни структури адсорбенту [52].

3.4 Розрахунок ізотерм адсорбції на основі експериментальних досліджень

Здійснили розрахунки ізотерм адсорбції на основі експериментальних досліджень в статичних умовах.

Графічні залежності, одержані на основі експериментальних даних (рис.3.8) вказують на їх можливу адекватність ізотермам типу L (1) або ж N(5) за класифікацією Гільса.

Ізотерми типу L найчастіше використовують для опису сорбції односкладних компонентів з водних розчинів на сталих сорбентах. Такі ізотерми поділяються на два типи, залежно від теоретичних основ їх виведення. Ізотерми типу Ленгмюра відносяться до графічного опису теорії мономолекулярної адсорбції. Ізотерми типу Дубиніна базуються на теорії заповнення мікропор, доповненні теорією мономолекулярної адсорбції Ленгмюра [8,52].

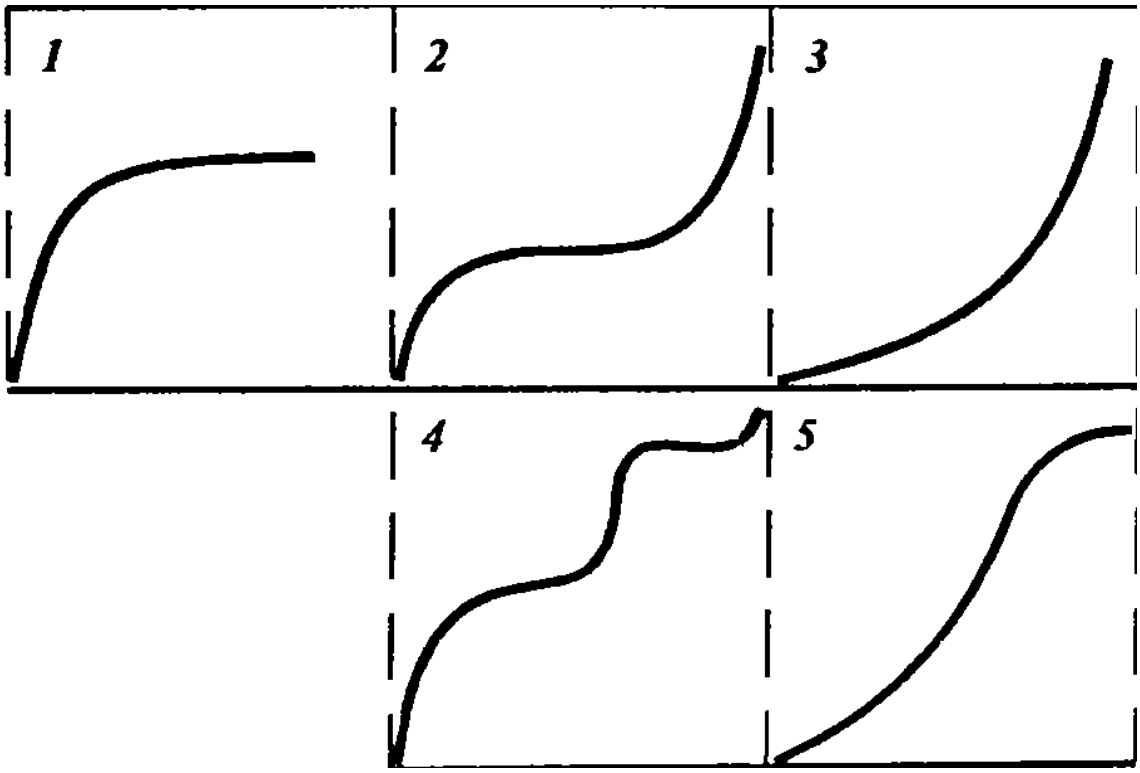

Рисунок 3.8 - Типи ізотерм адсорбції: 1 - Ізотерма мономолекулярної адсорбції; 2 - Ізотерма полімолекулярної адсорбції; 3 - Ізотерма з відносно слабкою адсорбційною здатністю; 4,5 - Ізотерми для складних процесів адсорбції.

Враховуючи складність хімічної будови сорбенту та багатоскладниковість вилучених компонентів (при їх схожій вуглеводневій хімічній будові) не виключена можливість адекватності одержаних графічних залежностей ізотермам типу N, що описують складні процеси адсорбції, шляхом накладання та доповнення декількох теорій. Маємо на увазі, що в ізотермах цього типу врахована теорія полімолекулярної адсорбції для абсорбції з водної фази на порошках. Найбільш адекватною для такого виду адсорбції є біосорбційна модель.

Шляхом ідентифікації експериментальних даних відомим теоретичним моделям встановлювався вид теоретичної ізотерми, яка найбільш коректно

описує експериментально досліджений процес.

Ідентифікація проводилась із допомогою програми “Kolumna Chromatograficzna v2.03” для найбільш поширених теоретичних моделей, що використовуються для системи вода-твердий сорбент [8,52-54] :

1) Відповідають теорії мономолекулярної абсорбції: Ленгмюра, Тоха, Марчевського- Яронца.
2) Відповідають теорії заповненні мікропор: Фрейндліха.
3) Відповідають складним процесам адсорбції, які частково описані теорією БЕТ: біосорбційна.

Таблиця 3.4 - Порівняння статистичних оцінок ідентифікації експериментальних даних теоретичним моделям

Сорбція дизпалива			
Критерії статистичної оцінки	Природний бентоніт	Залізовмісний бентоніт	Черепашник
Ізотерми Ленгмюра			
R^2	0,996	0,998	0,997
F	268,89	576,26	363,68
Ізотерми Тоха			
R^2	0,999	0,998	0,999
F	1443,81	942,16	2741,36
Ізотерми Марчевського – Яронца			
R^2	0,999	0,999	0,999
F	7380,75	4393,28	1932,25
Ізотерми Фрейндліха			
R^2	0,986	0,976	0,981

F	70,55	41,09	51,72
Ізотерми біосорбційна			
R^2	0,538	0,999	0,999
F	1,16	1225,38	1932,22

Критерієм вибору теоретичної моделі служили максимальне значення критерію Фішера (F) та максимальне значення коефіцієнта детермінації, які приведені в таблиці 3.4.

Як видно з результатів таблиці 3.4, всі моделі добре репрезентують експериментальні значення, за виключенням біосорбційного рівняння та рівняння Ленгмюра – Фрейндліха для: для них низьке значення коефіцієнта детермінації та коефіцієнта Фішера. Скоріш за все, це вказує про недоцільність використання рівнянь в окремих випадках, а не про випадкові похибки експерименту, або ж про неадекватність обраних моделей. Високі значення коефіцієнтів детермінації (від 0,976 до 0,999) показують, що більша частина відмінностей експериментальних значень визначена за обраними рівняннями, і лише незначну кількість факторів (4-0,1%) не враховано вихідними параметрами.

В цілому, показники вище для модифікованих сорбентів, а порівняння сорбції дизпалива та нафти вказує на вищу адекватність всіх моделей для дизпалива. Це свідчить про те, що вища хімічна неоднорідність як сорбенту так і сорбованого компоненту призводить до більшої кількості неврахованих факторів в теоретичних ізотермах, їх меншій тісноті зв'язку з експериментальними значенням.

Процес сорбційного вилучення дизпалива найкраще описується три-параметричними моделями на основі теорії мономолекулярної адсорбції, вилучення нафти краще описується багатопараметричною моделлю Марчевського – Яронца та біособційною моделлю, що характеризує більш складні процеси сорбції. Більш низькі статистичні параметри моделей за

теорією заповнення мікропор вказують про доцільність врахування багатошаровості структури глинистих матеріалів; в той же час фактор ступеня насиченості сорбенту має менший вплив.

Статистичні показники вказують на високу репрезентабельність рівнянь Марчевського – Яронца для всіх випадків, при їх стабільності паралельних значень. Ізотерми Тоха також мають високі значення статистичних показників. Про доцільність використання цих рівнянь при порівнянні експериментальних даних вказують також значення дисперсії для основних параметрів моделей (Таблиця 3.5): середньоквадратичні відхилення параметрів цих моделей від експериментальних значень для всіх випадків будуть найменші.

Таблиця 3.5 - Параметри моделей адсорбції дизпалива в статичних умовах

Параметр	Сорбція дизпалива		
Середньо квадратичне відхилення	Природний бентоніт	Залізовмісний бентоніт	Черепашник
Ізотерми Ленгмюра			
K	0,44	0,27	12,0
σ^2	1,42	10,5	12,6
G	35,6	281	279
σ^2	3,49	13,1	28,5
Ізотерми Тоха			
K	0,04	0,23	0,085
σ^2	0,69	9,59	5,38
G	24,8	269	240

N	3,17	1,32	2,26
σ^2	16,5	8,82	25,5
Ізотерми Марчевського – Яронца			
К	0,09	0,59	0,16
σ^2	0,36	5,27	7,9
G	25,7	184	247
M	1,63	1,78	1,51
σ^2	5,07	4,69	3,16
N	1,61	1,68	1,00
Ізотерми Фрейндліха			
К	2,59	77,6	50,3
σ^2	2,72	37,7	31,7
G	0,017	3,35	2,51
σ^2	284	40,3	92,2
Ізотерми біосорбційна			
К	2,75	4,01	16,4
σ^2	12,4	8,44	6,45
G	4,26	270	2,47
N	0,31	1,21	0,73
σ^2	283	6,45	35,5

Розрахункові ізотерми Марчевського- Яронца та Тоха найбільш точно відповідають експериментальним даним. Висхідні частини кривих експериментальних значень характеризуються різким підйомом, що більш характерно для багатопараметричних моделей мономолекулярної адсорбції.

Рівняння Марчевського- Яронца враховує значення константи рівноваги, коефіцієнта, що враховує гетерогенність процесу (n) та коефіцієнта m, що характеризує черговість заповнення моношарів. При

цьому спостерігаємо значні розходження у значеннях максимальної сорбційної ємності матеріалів: для дизпалива вона збільшується у ряду: БГ-КЧ-БГМ.

Якщо ж порівнювати значення g_{max} для бентонітової глини і модифікованого продукту (БГ та БГМ), то спостерігається залежність підвищення сорбційної здатності при зниженні коефіцієнтів m та n та їх сумарних значень. З цього випливає що сорбційна здатність матеріалів підвищується при зниженні гетерогенності процесу та при максимальному поглинанні верхніми шарами сорбенту Ленгмюра [8,50].

Таким чином, проведені дослідження довели залежність сорбційної здатності від стану поверхні, та від адсорбованих компонентів, їх можливості взаємодіяти з існуючими адсорбційними центрами, та додатково утвореними у результаті модифікації.

Співставлення ізотерм адсорбції за допомогою теоретичних рівнянь та експериментальних даних показало, що найкраще корелюють моделі Марчевського - Яронца (R^2=0,999), та Тоха (R^2=0,994-0,999), що вказує на доцільність їх використання.

Відповідність експериментальних даних двох - та три параметричним ізотермам мономолекулярної адсорбції свідчить про те, що сорбція відбувається з утворенням молекулярних шарів з найвищою активністю верхнього шару.

Розраховані коефіцієнти моделі Марчевського - Яронца вказують на більшу спорідненість дизпалива до використаних сорбентів. Загалом нижче значення гетерогенності поверхні та підвищення енергії поглинання її верхнього шару досягається в результаті модифікації сорбентів та сприяє підвищенню сорбційної здатності.

ВИСНОВКИ

Серед існуючих методів очищення води від нафти та нафтопродуктів найбільш перспективним є сорбційний метод, який має надзвичайно високу ефективність очищення, не потребує утилізації, універсальний в застосуванні.

Перевірено сорбційні властивості природних глинистих мінералів в статичних умовах. Зважаючи на великі запаси глинистого мінералу та дешевизну сірі язівські глини можуть бути запропоновані для промислового очищення води від нафтопродуктів.

На основі аналізу проведених досліджень вибраний оптимальний метод відділення відпрацьованого сорбенту. Внаслідок попереднього дозування до сорбенту гідрофобного компоненту орісілу, в результаті сорбції утворюються стійкі агрегати, які видаляються з водної поверхні механічним способом.

Доведено, що найкращу сорбційну здатність щодо дизпалива має залізовмісний сорбент, гідрофобізований орисілом у співвідношенні 1:0,75.

На основі структурних дослідженнь показано, що модифікування природної глини розчинами хлоридів заліза (III) призводить до руйнування карбонатної складової з одночасним введенням у її склад відповідних нерозчинних гідролізованих металоформ.

Вивчено вплив температури на структуру вихідного глинистого мінералу та модифікованого зразка: залізовмісну глину необхідно сушити за температур не вище 140^{o}C, природну глину при температурах не вище 440^{0}C.

Експериментальні дані адсорбції дизпалива запропонованими сорбентами з використанням розробленої програми ідентифіковані відомим теоретичним ізотермам. Шляхом аналізу розрахованих значень критерію Фішера встановлено, що найкраще описує процеси ізотерми Марчевського – Яронца і Тоха.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Стан довкілля в Україні. Інформаційно-аналітичний огляд [Електронний ресурс]. Міністерство охорони навколишнього природного середовища України. 2008. URL: http://iac-menr.rgdata.com.ua.
2. Офіційний сайт Міністерства захисту довкілля та природних ресурсів України [Електронний ресурс]. URL: http://www.menr.gov.ua.
3. Водний кодекс України [Електронний ресурс]. Кодекс України від 06.06.1995 № 213/95-ВР. *Відомості Верховної Ради України*. 1995. № 6. Ст. 70–75.
4. Технологічні основи нафто- та газопереробки: навчальний посібник / В. І. Склабінський, О. О. Ляпощенко, А. Є. Артюхов. Суми: Сумський державний університет, 2011. 186 с.
5. Зеленько Ю.В. Ліквідація екологічних наслідків транспортних аварій з нафтопродуктами. К., 2005. 19 с.
6. Клименко Л. П. Техноекологія. Сімферополь: Таврія, 2000. 542 с.
7. Lloyd S. D., Fletcher T. D., Wong T. H. F., Wootton R. M. Assessment of Pollutant Removal Performance in a Biofiltration System. – Preliminary Results. In: *2nd South Pacific Stormwater Conference: Rain the Forgotten Resource*. Auckland, New Zealand, 2001, June 27–29. P. 20–30.
8. Кириченко О.В. Поліпшення екологічного стану об'єктів, стічні та поверхневі води яких забруднені нафтопродуктами: дис. ... канд. техн. наук: 21.06.01. Київ, 2011. 177с.
9. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод / А. К. Запольський, Н. А. Мішкова-Клименко, І. М. Астрелін та ін. Київ: Лібра, 2000. 552 с.
10. Матвєєва О. Л., Демянко Д. О., Огданська І. О. Аналіз проблем та перспектив використання методів очищення нафтовмісних стічних вод. *Інститут екологічної безпеки НАУ*. Київ, 2011. С. 181–186.1-186.

11. Сакалова Г.В. Науково-теоретичні основи комбінованих процесів очищення водних середовищ із використанням природних сорбентів: дис. ... д-ра техн. наук: 21.06.01. Івано-Франківськ, 2016. 340 с.
12. Ковальова І. М., Ткаченко Ф. П. Оцінка токсичної дії нафтопродуктів на гідробіонти та екологічний стан водних екосистем. *Екологія та ресурси*. 2022. № 1 (55). С. 78–85.
13. Грицак З. Р., Матійчук В. С. Мікробіологічна деструкція нафтопродуктів у різних типах водних середовищ: кінетика та механізми. *Біотехнологія*. 2019. Т. 12. № 4. С. 60–67.
14. Мельник Л. В., Смірнов Ю. Г. Накопичення вуглеводнів нафти у донних відкладеннях та їхній вплив на бентос Чорноморського регіону. *Проблеми екології та охорони навколишнього середовища*. 2018. № 2. С. 45–54.
15. Gersberg R. M., Elkins B. V., Lyon S. R., Goldman C. R. Role of Aquatic Plants in Wastewater Treatment by Artificial Wetlands. *Water Research*. 1986. Vol. 20, No 3. P. 363–368.
16. Dunbabin J. S., Bowner K. H. Potential use of constructen wetlands for treatment of industrial wasterwaters containing mettals. *Sci. Total. Environ*. 1992. Vol. 111, No 2/3. P. 56–60.
17. Дяченко Н. А., Реут О. Л. Патофізіологічні зміни та біохімічні маркери стресу в осетрових при хронічному впливі низьких концентрацій нафтопродуктів. *Проблеми екології*. 2016. № 4. С. 98–104.
18. Гудзь С. В., Морозова Т. В. Вплив нафтового забруднення на ранні стадії розвитку осетрових риб (Acipenseridae): гостра токсичність та морфологічні зміни. *Рибне господарство*. 2021. № 1 (182). С. 58–65.
19. Кононенко В. В., Швець С. М. Оцінка біоакумуляції поліциклічних ароматичних вуглеводнів у тканинах осетра в умовах експериментального нафтового забруднення. *Гідробіологічний журнал*. 2018. Т. 54. № 5. С. 67–75.

20. Петров В. О., Рибалко В. І. Фізико-хімічні трансформації нафти у воді: емульгування, окислення та формування стійких агрегатів. *Хімія і сучасність*. 2021. Т. 3. № 1. С. 112–120.
21. Конвенція про захист Чорного моря від забруднення (Бухарест, 21 квітня 1992 р.). [Чинна]. URL: https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/995_331.
22. Стратегічний план дій щодо відновлення та захисту Чорного моря (Стамбул, 1996 р.). [Чинний].
23. Про затвердження Загальнодержавної програми охорони та відтворення довкілля Азовського і Чорного морів: Закон України від 22 берез. 2001 р. № 2333-III. *Відомості Верховної Ради України.* 2001. № 17. Ст. 85. URL: http://zakon3.rada.gov.ua/laws/show/2333-14.
24. Гвоздяк П. І., Мокін В. Б., Наконечна Н. О. Очищення стічних вод від нафтопродуктів: монографія. Вінниця: ВНТУ, 2011. 238 с.
25. Каніболоцький В. О., Скок Ю. Я., Малигіна І. В. Очищення стічних вод від нафтопродуктів: проблеми та перспективи. Київ: НТУУ «КПІ», 2018. 192 с.
26. Курсова В. П., Денисенко В. І. Фізико-хімічні методи очищення морських вод від нафтових забруднень: ефективність та екологічні ризики. *Водне господарство України*. 2017. № 6. С. 34–40.
27. Тарасевич Ю. І. Природні сорбенти в процесах очищення води. Київ: Наукова думка, 1981. 176 с.
28. Кочубей В. В., Доманський В. В. Підвищення ефективності природних сорбентів за рахунок термічної та хімічної обробки для ліквідації нафтових забруднень. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Серія «Хімічна інженерія та промислова екологія»*. 2018. № 3 (1282). С. 135–140.
29. Мальований М. С. Застосування природних дисперсних сорбентів в природоохоронних технологіях. *Экология и здоровье человека. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов:* XI научн.-техн. конф., 9–13 червня 2003 р.: праці. Т. 3. 2003. С. 861–863.

30. Білий О. В., Поліщук В. Ю. Сучасні тенденції та перспективи використання сорбційних та комбінованих методів очищення вод від нафтопродуктів. *Екологічні науки*. 2020. № 3 (30). С. 98–105.
31. Казанок А. В., Матвєєва О. Л. Очищення нафтозабруднених стічних вод за допомогою біосорбентів. *Наукоємні технології*. 2014. № 1. С. 131–134.
32. Павлюх Л. І. Удосконалення технології очищення нафтовмісних стічних вод сорбентами рослинного походження: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 21.06.01. Київ, 2012. 23 с.
33. Павлюх Л. І. Удосконалення технології сорбційного очищення нафтовмісних стоків. *Нафтогазова галузь України*. 2013. № 1.
34. Бондарець Ю. В., Матвєєва О. Л. Аналіз технологій ліквідації нафторозливів із застосуванням сорбентів на основі торфового моху роду *Sphagnum*. *Національний авіаційний університет, м. Київ*. 2010. № 2. С. 17–24.
35. Пастухова Н. О., Пастухов О. В. Сорбенти на основі торфу. *Вісник Національного університету водного господарства та природокористування. Збірник*. 2007. № 4 (40), ч. 3. С. 146–152.
36. Пат. 72785 Україна, МПК C 02 F 103/00 (2006.1). Спосіб очищення нафтовмісних стічних вод / Павлюх Л. І., Бойченко С. В.; власник патенту Національний авіаційний університет. № u 2012 02438; заявл. 01.03.12; опубл. 27.08.12, Бюл. № 16.
37. Павлюх Л. І., Бойченко С. В. Перспективи використання сорбентів на основі рослинної сировини для очищення стічних вод від нафтопродуктів. *Нафтова і газова промисловість*. 2011. № 3. С. 54–56.
38. Андрєєва О. О. Бентонітові глини України: запаси, потреби, використання. *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Геологія*. 2006. Вип. 36. С. 39–41.
39. Андрєєва О. О., Курило М. М. Використання сучасних класифікацій запасів і ресурсів при оцінках вітчизняних родовищ бентонітових глин

[Електронний ресурс]. *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Геологія*. 2013. Вип. 1. С. 56–58.

40. Задвернюк Г. П. Поглинання нафти і нафтопродуктів глинами Черкаського родовища. *Інститут геохімії навколишнього середовища*. 2011. № 19. С. 110.
41. Гірник І., Левицька В., Макарова І. Синтез та дослідження сорбційних властивостей модифікованого бентоніту щодо нафтопродуктів. *Хімія, фізика та технологія поверхні*. 2021. Т. 12. Вип. 2. С. 132–139.
42. Кириченко О. В., Мальований М. С., Сакалова Г. В. Дослідження сорбційного вилучення нафти з води глинистими сорбентами в статичних умовах. *Вісник Вінницького політехнічного інституту*. 2010. № 3. С. 19–22.
43. Кириченко О.В., Мальований М.С., Сакалова Г.В. Дизпаливо. Дослідження сорбційного вилучення з води глинистими сорбентами в статичних умовах. *Хімічна промисловість України*. 2010. № 4. С. 26–29.
44. Про затвердження Інструкції про порядок розробки та затвердження гранично допустимих скидів (ГДС) речовин у водні об'єкти із зворотними водами: Наказ Міністерства охорони навколишнього природного середовища України від 15 груд. 1994 р. № 116. [Чинний]. URL: http://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0018-95.
45. ДСТУ 3868:2020. Паливо дизельне. Технічні умови. [Чинний від 2021-04-01]. Київ : ДП «УкрНДНЦ», 2020. IV, 18 с. (Національний стандарт України).
46. ТУ У 20.1-31695418-003:2018. Кремнезем модифікований (Орісіл АМ). Технічні умови. [Чинний від 2018]. Калуш : ТзОВ «Завод ДК Орісіл», 2018. 15 с.
47. Про затвердження Гігієнічних регламентів допустимого вмісту хімічних і біологічних речовин в атмосферному повітрі населених місць: Наказ Міністерства охорони здоров'я України від 14 січ. 2021 р. № 43. *Офіційний вісник України*. 2021. № 10. Ст. 524.

48. ДСТУ ISO 9377-2:2003. Якість води. Визначення вуглеводнів нафти. Частина 2: Метод із застосуванням екстракції розчинником та газохроматографічного аналізу (ISO 9377-2:2000, IDT). [Чинний від 2003-10-01]. Київ: Держспоживстандарт України, 2003. 25 с.
49. ASTM D 3921-85-1990. Standard test method for oil and grease and for oil and grease and petroleum hydrocarbons in water. Philadelphia: ASTM, 1990.D 3921-85 – 1990.
50. Кріп І. М., Степова К. В. Модифікування сірих язівських глин кислими розчинами хлориду заліза (III) з метою одержання залізовмісних глинистих сорбентів. *Вісник НУ „Львівська політехніка”*. 2005. № 536. С. 163–165.
51. Мальований М.С., Кріп І. М., Кириченко О. В. Очищення води від нафтопродуктів природними та модифікованими глинистими сорбентами. *Екологія довкілля та безпека життєдіяльності*. 2007. № 4. С. 61–65.
52. Кириченко О.В., Кочубей В.В., Мальований М.С. Дослідження структурних особливостей карбонатовмісних природних і модифікованих бентонітових глин. *Екологічна безпека*. 2009. № 2 (6). С. 64–69.
53. Бобков А. С., Козаченко Г. О. Ефективність застосування модифікованих глинистих матеріалів для очищення водних об’єктів від нафтопродуктів. *Вісник Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна. Серія «Екологія»*. 2019. Вип. 21. С. 45–52.
54. Лозовицький П. С., Мороз О. В., Петренко І. В. Використання місцевих карбонатовмісних порід для розробки сорбційних фільтрів очищення стічних вод від нафтопродуктів. *Наукові праці Інституту біоенергетичних культур і цукрових буряків*. 2016. Вип. 24. С. 143–149.