

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій
Кафедра хімії і хімічної технології

ДОПУСТИТИ ДО ЗАХИСТУ
Завідувач випускової кафедри
_____ Антоніна Кустовська
« _____ » _____ 2022р.

**КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА
(ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА)**

ВИПУСКНИКА ОСВІТНЬОГО СТУПЕНЯ МАГІСТР
за спеціальністю: 161 «Хімічні технології та інженерія»

освітньо-професійної програми «Хімічні технології палива та вуглецевих
матеріалів»

**Тема: «Використання сорбентів у процесах ліквідації розливів вуглеводневих
рідин»**

Виконавець: студент ХП 202М Левчук М.С

Керівник: доц., к.т.н. Спаська О.А. _____

Консультант розділу «Охорона праці» _____ проф. Халмуратов Б.Д.

Консультант розділу «Охорона навколишнього
середовища»:

_____ к.б.н., доц., Падун А.О.

Нормоконтролер:

_____ Максимюк М.Р

Київ 2022

НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій
Кафедра хімії і хімічної технології
за спеціальністю: 161 «Хімічні технології та інженерія»

освітньо-професійної програми «Хімічні технології палива та вуглецевих
матеріалів»

ЗАТВЕРДЖУЮ
Завідувач кафедри Антоніна Кустовська
“ _____ ” _____ 2022 р.

ЗАВДАННЯ
на виконання дипломної роботи
Левчук Максим Сергійович

1. Тема роботи: «Використання сорбентів у процесах ліквідації розливів палива та вуглецевих матеріалів» затверджена Наказом ректора від 08.10. 2021 року № 1103/ст.

2. Термін виконання і захисту студентом роботи: з 26.09.2022 по 30.11.2022 р

3. Вихідні дані до роботи: «Використання сорбентів у процесах ліквідації розливів палива та вуглецевих матеріалів»

4. Зміст роботи:

Вступ. Не дивлячись на економічну і енергетичну кризи, що сьогодні охопили всі країни світу, проблема забруднення землі, води і повітря лишається найактуальнішою. Серед головних забруднювачів довкілля – нафта та нафтопродукти. Розділ 1. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАФТИ ТА НАФТОПРОДУКТІВ Нафта є складною, рідкою сумішшю природного походження, що містить переважно вуглеводні з різною

температурою кипіння, але також містить деякі сполуки кисню, азоту та сірки. Розділ 2. СПОСОБИ ТА МЕТОДИКИ ОЧИЩЕННЯ ДОВКІЛЛЯ ВІД НАФТОРОЗЛИВІВ Розділ 3. Експериментальна частина. ДОСЛІДЖЕННЯ СОРБЦІЙНОЇ ЗДАТНОСТІ ГЛАУКОНІТУ Розділ 4. Охорона праці. Розділ 5. Охорона навколишнього середовища. Висновки. Список використаної літератури.

6. Календарний план-графік

№ з/п	Завдання	Термін Виконання	Відмітка про виконання
1.	Літературно-аналітичний огляд з теми дипломної роботи	26.09.2022-25.09.2022р.	
2.	Проведення експерименту	26.09.2022-14.10.2022р.	
3.	Обробка результатів досліджень	15.10.2022-30.10.2022р.	
4.	Оформлення розділу «Охорона навколишнього середовища»	01.11.2022-04.11.2022р.	
5.	Оформлення розділу «Охорона праці і техніка безпеки»	05.11.2022-14.11.2022р.	
6.	Підготовка презентації до передзахисту і захисту дипломної роботи	15.11.22-24.11.2022.	

7. Консультанти з окремих розділів

Розділ	Консультант (посада, П.І.Б.)	Підпис, дата	
		Завдання видав	Завдання прийняв
Охорона праці	доц., к.м.н. Халмурадов Б. Д.		
Охорона навколишнього середовища	к.б.ц Падун.А.О		

8. Дата видачі завдання: «26» вересня 2022 р.

Керівник дипломної роботи _____
(підпис керівника)

Спаська.О.А

Завдання прийняв до виконання _____
(підпис студента)

Левчук.М.С.

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка до дипломної роботи «Використання сорбентів у процесах ліквідації розливів палива та вуглецевих матеріалів»: 101 сторінок, 5 рисунків, 13 таблиць, 79 використаних джерел.

Об'єкт дослідження – забруднення водних об'єктів нафтопродуктами.

Предмет дослідження – процеси очищення водних об'єктів із використанням природних сорбентів.

Мета дипломної роботи є проведення порівняльного аналізу фізико-хімічних параметрів найефективніших сорбентів під час очищення нафтовмісних вод.

В роботі досліджувалися комплекс заходів очищення забруднених нафтопродуктами вод сорбційним методом із застосуванням природних та модифікованих сорбентів. Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі завдання проводили аналіз можливих небезпек потрапляння нафтопродуктів в навколишнє середовище і досліджували дослідити експериментально сорбцію нафтопродуктів глауконітами.

НАФТА, СОРБЕНТИ, АДСОРБЦІЯ, АБСОРБЦІЯ, ЕКОЛОГІЧНА БЕЗПЕКА, ЗАБРУДНЕННЯ НАФТОПРОДУКТАМИ, ГЛАУКОНІТ.

ЗМІСТ

ВСТУП	8
РОЗДІЛ 1. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАТИВОСТІ НАФТИ ТА НАФТОПРОДУКТІВ	11
1.1. Склад нафти та її властивості.	
1.2. Вплив нафти та нафтопродуктів на довкілля	13
1.3. Теоретичні аспекти випаровування нафти та нафтопродуктів	
1.4. Насичені парафінові, нафтенові та ароматичні вуглеводні.....	
1.5 Технічні палива та їх модельні суміші Ошибка! Закладка не определена.	
Висновки до розділу 1	25
Розділ 2. СПОСОБИ ТА МЕТОДИКИ ОЧИЩЕННЯ ДОВКІЛЛЯ ВІД НАФТОРОЗЛИВІВ	26
2.1. Властивості природних сорбентів та їх використання у боротьбі з нафторозливами.....	35
2.2. Ефективні методики застосування природних сорбентів із кристалічною, аморфною гелево-пористою структурою Ошибка! Закладка не опре	
2.3. Інноваційна методика застосування магнітного сорбенту під час нафторозливів	48
2.4. Методи активації та модифікації глауконіту Ошибка! Закладка не определена.	
Висновки до розділу 2	
РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ СОРБЦІЙНОЇ ЗДАТНОСТІ ГЛАУКОНІТУ.....	58
3.1. Фізико-хімічні параметри та хімічний і фазовий склад глауконіту.....	58
3.2. Сорбційна здатність і водопоглинання природного та хімічнообробленого глауконіту..... Ошибка! Закладка не определена.	
3.3 Вплив хімічної обробки глауконіту на адсорбцію нафти	63
3.4 Дослідження стану води у хімічнооброблених зразках глауконіту методом термічного аналізу.....	64
Висновки до розділу 3.....	65
РОЗДІЛ 4. ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА	66
4.1 Проблеми забруднення водних об'єктів нафтопродуктами	66

4.2 Шляхи вирішення проблеми забруднення водних об'єктів нафтопродуктами	Ошибка! Закладка не определена.
4.3 Зберігання, транспортування та утилізація використаних сорбентів.....	73
4.4 Висновки до розділу 4	74
РОЗДІЛ 5. ОХОРОНА ПРАЦІ	75
5.1 Аналіз умов праці.....	75
5.2 Розрахункова частина	84
Висновки до розділу 5.	88
Висновки	89
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	Ошибка! Закладка не определена.

ВСТУП

Актуальність теми. У сучасних умовах глобалізації і урбаністичного розвитку цивілізації людство опинилося перед дилемою «бути чи не бути». Не дивлячись на економічну і енергетичну кризи, що сьогодні охопили всі країни світу, проблема забруднення землі, води і повітря лишається найактуальнішою. Серед головних забруднювачів довкілля – нафта та нафтопродукти.

Забруднення нафтою і нафтопродуктами є одним з найпоширеніших, екологічно небезпечних забруднювачів у світі, які сьогодні загрожують водним ресурсам. Витік нафти у морських та прісноводних ресурсах має згубний вплив на довкілля. Нафтові плями уповільнюють надходження кисню та зменшують проходження сонячного світла до води, послаблюють процес фотосинтезу в рослинах і планктоні, становлять загрозу життєдіяльності багатьох видів тварин і рослин. Основними причинами забруднення води нафтою є зношеність нафтопроводів, порушення техніки безпеки, незаконні перевезення та аварії. У світі найбільші катастрофи відбуваються внаслідок аварії на акваторіях. Близько 1,5 млн кубометрів нафти та нафтопродуктів потрапляють у воду щороку. Розмір екологічного та економічного збитку від розливів нафти та нафтопродуктів залежить від багатьох факторів, таких як тип розливої нафти, стан ураженої екосистеми, метеорологічні умови, морські та річкові потоки, пори року, стан місцевого рибальства та туризму тощо.

У процесі транспортування, зберігання і перекачування нафти та нафтопродуктів, значна їх частина втрачається внаслідок випаровування. Випари нафтопродуктів під час їх зберігання становлять 80 % від усіх втрат. За світовими статистичними даними ці втрати коливаються в межах 0,5–1,7 % від загального обсягу перероблюваної сировини, тоді як для України вони значно більші і становлять 2–4 %. Так, лише при одноразовому заповненні резервуара об'ємом 5000 м³, втрачається в середньому 4т бензину. За рік ці

втрати сягають 230 т, внаслідок чого істотно погіршується стан навколишнього природного середовища, знижується якість палив та експлуатаційні показники транспортних засобів. Значну екологічну небезпеку у світі становлять викиди пари нафтопродуктів під час їх зберігання, що потрапляють до атмосфери від «малих» та «великих» дихань резервуарів. Сьогодні експлуатується понад 40 тис. вертикальних і горизонтальних циліндричних резервуарів ємністю від 100 до 50000 м³ і практично кожен з них є об'єктом підвищеної небезпеки для людей та довкілля, оскільки за статичними даними 90 % резервуарних парків в Україні перевищують нормативний термін експлуатації (20 років).

За результатами аналізу аварійності встановлено, що найбільш небезпечним сценарієм (12,3% від кількості аварій у резервуарах) є вибух з відривом даху та наступним горінням нафтопродукту. При цьому втрати у резервуарних парках складають 6,6 млн грн/рік.

Об'єкт дослідження – забруднення водних об'єктів нафтопродуктами.

Предмет дослідження – процеси очищення водних об'єктів із використанням природних сорбентів.

Мета дипломної роботи є проведення порівняльного аналізу фізико-хімічних параметрів найефективніших сорбентів під час очищення нафтовмісних вод.

Методи дослідження: теоретичний аналіз наукової літератури, угазальнення науково-теоретичних і дослідних даних, системний піхід.

Наукова новизна одержаних результатів.

- Були досліджено і опрацьовано методики застосування магнітного сорбенту під час нафто розливів
- Для ефективної роботи сорбентів були визначенні їхні оптимальні параметри які дозволяють ефективно усувати розливи нафти в найкоротший час

- Визначено параметри активації та модифікування глауконіту, в результаті яких глауконіт може використовуватись як основа сорбенту для збирання нафти та нафтопродуктів.

Практичне значення одержаних результатів. Одержані результати можуть бути використані в багатьох напрямках нафтовидобувної галузі, а також дають можливість підібрати оптимальні сорбенти, що забезпечать максимальну швидкість усунення розливів нафти і мінімалізують шкідливий вплив на навколишнє середовище

Особистий внесок студента у роботу. Було проаналізовано і підібрано наукові роботи на дану тему. Користуючись допомогою керівника по дипломній роботі було проведено та опрацьовано експерименти по покращенню сорбентів та їх модифікацію.

Самостійно узагальнено всю отриману інформацію та було проведене оформлення дипломної роботи.

РОЗДІЛ 1. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАФТИ ТА НАФТОПРОДУКТІВ

1.1. Склад нафти та її властивості

Нафта є складною, рідкою сумішшю природного походження, що містить переважно вуглеводні з різною температурою кипіння, але також містить деякі сполуки кисню, азоту та сірки. Її часто називають «чорним золотом». Висхідне паливо формувалося тоді, коли велика кількість мертвих організмів, як правило, зоопланктони та водорості, були поховані під осадовими породами і знаходились під впливом високої температури та тиску.

Нафта складається з вуглеводневих сполук, в основному алканів (парафінів), циклоалканів (нафтенів), ароматичних вуглеводнів з різною температурою кипіння, інших органічних сполук, що містять азот, кисень та сірку, а в малих кількостях метали, такі як залізо, нікель, мідь та ванадій (табл.1.1)[1].

Таблиця 1.1

Хімічний склад сирової нафти

Елементи	Відсотковий діапазон
Вуглець	Від 83 до 87%
Водень	від 10 до 14%
Азот	від 0.1 до 2%
Кисень	від 0.05 до 1.5%
Сірка	від 0.05 до 6.0%
Метали	< 0.1%

Три різні види молекул вуглеводню містяться в сирій нафті. Частка хімічних елементів змінюється у досить вузьких межах (табл.1.2)[2].

Таблиця 1.2

Різні види молекул вуглеводню

Вуглеводні	Середній діапазон
Парафіни	від 15 до 60%
Нафтени	від 30 до 60%
Ароматичні сполуки	від 3 до 30%

Легкі вуглеводні $\text{C}_1 - \text{C}_4\text{H}_{10}$ мають газоподібний стан, тоді як C_5 і важчі вуглеводні перебувають у вигляді рідин чи твердих речовин.

Сира нафта істотно відрізняється за своїми властивостями в залежно від походження та співвідношення різних компонентів у її суміші.

Легкі сорти сирої нафти, зазвичай, дають більш цінні легкі та середні дистиляти, і реалізуються за найвищою ціною. Нафта, що містить високий відсоток домішок, таких як сірка, менш бажані, ніж нафта з низьким вмістом сірки, через свої корозійні властивості та додаткові витрати на очищення. Нижче наведено деякі важливі критерії, які використовують для визначення властивостей нафти[2,3].

Густина визначається як маса на одиницю об'єму речовини за певної температури та для нафти становить приблизно 800 кг/м^3 .

Найбільш значущою одиницею, що використовується в нафтовій промисловості, є питома вага, яка являє собою відношення маси даного обсягу речовини до маси такого ж об'єму води, виміряні за однакової температури. Питома вага використовується для обчислення маси сирої нафти.

В'язкість є мірою опору рідини потоку. Вона відіграє дуже важливим показником для нафтопродуктів. В'язкість зразка нафти значною мірою визначає її придатність в комерційних цілях. Легка нафта цінується інженерами-нафтовиками за здатність виступати як ідеальна рідина. Менш в'язка нафта, наприклад, легка малосірчиста, може покращити якість моторних оливок, які забезпечують захист чутливої техніки в широкому діапазоні температур[3].

Важка сира нафта вважається більш поширеною і містить більше енергії на одиницю об'єму у зв'язку з її високою концентрацією вуглеводнів. Через це, вона ідеально підходить для застосування. Вміст солі виявляється у міліграмах хлориду натрію на літр нафти (або фунтів/барель), вказує кількість солі, розчиненої у воді. Вода в нафті присутня в емульгованій

формі. Підвищений вміст солі у нафті створює серйозні проблеми, викликаючи корозію обладнання під час її переробки.

Температура застигання сирової нафти – мінімальна температура, за якої спостерігається рух нафти в умовах випробування. Завантаження та транспортування сирової нафти, а також важких палив важко здійснювати за температури нижчій від температури застигання.

Зольність вказує на кількість металевих частинок у сирій нафті. Зола, що залишилася після спалювання нафти, зазвичай, складається зі стійких солей металів, оксидів металів та оксиду кремнію.

1.2. Вплив нафти та нафтопродуктів на довкілля в період розробки скважин та їх споживання

Нафта не просто джерело енергії, що використовуються людством. Крім того вона є важливою сировиною для низки товарів споживання у всіх галузях господарства, що має значиму роль у житті людей. З іншого боку, нафтова промисловість має величезний потенціал небезпек для навколишнього середовища і може негативно впливати на нього на різних рівнях: повітря, воду, ґрунт, і, отже, на всіх живих істот. Забруднення довкілля відбувається практично на всіх етапах видобутку нафти та газу та під час їх переробки. Забруднення вод океанів та ділянок суші нафтопродуктами є великою проблемою. Такі забруднення часто є результатом аварій суден, безконтрольних витоків із свердловин нафтових бурових вишок, стоків із суден[4].

Гідрофобні (неполярні) сполуки, такі як нафта, не розчиняються в гідрофільних (полярних) розчинниках, таких як вода, та тому спричиняють проблему для навколишнього середовища, оскільки вони розпадаються повільніше, ніж водорозчинні сполуки. Інший проблемою, пов'язаною з гідрофобними сполуками, є той факт, що часто ці сполуки є надзвичайно клейкими.

Розлита нафта становить серйозну загрозу прісній воді та морським середовищам. Розлита нафта може завдати шкоди навколишньому середовищу декількома способами, включаючи фізичні ушкодження, які безпосередньо впливають на дику природу та довкілля (наприклад, покриття птахів або ссавців шаром нафти), а також токсичність самої нафти, якої можуть зазнати живі організми. Будь-який розлив нафти в океані є смертним вироком для морських птахів. Деякі види берегових птахів можуть уникнути цього шляхом переміщення, якщо вони відчують небезпеку вчасно, які плавають і пірнають за їжею, безперечно, будуть покриті нафтою. Навіть невелика кількість нафти може стати смертельною для птахів. Покриваючи пір'я, нафта унеможливорює політ птахів, але також і руйнує їх природну гідроізоляцію та теплоізоляцію, що піддає їх впливу гіпотермії чи перегрівання. Розливи нафти часто вбивають морських ссавців, таких як кити, дельфіни, тюлені та морські видри. Смертоносний збиток може набувати різних форм. Навіть тоді, коли морські ссавці уникають впливу, розлив нафти може призвести до ушкодження шляхом зараження їхньої їжі. Серйозна загроза походить від нафтового забруднення на підземні води. Коли відбувається розлив нафти, або скидання стічних вод, нафта просочується в землю і поєднується з системою ґрунтових вод[5].

Переробка нафти забруднює повітря. Перетворена сира нафта в нафтопродуктах виділяє токсини до атмосфери, що є небезпечними для людини та екосистеми. Спалювання нафтопродуктів відбувається із виділенням CO₂, що сприяє викиду парникових газів до атмосфери та посилює глобальне потепління. Великі розливи нафти, що виникають у процесі буріння та транспортування, мають небезпечний вплив на довкілля.

1.3 Теоретичні аспекти випаровування нафти та нафтопродуктів

Випаровування – одна з найважливіших і найбільш суперечливих властивостей рідких палив, що супроводжується втратою найбільш цінних легких фракцій, головним чином насичених вуглеводнів, і призводить до незворотнього погіршення їх якості. Зокрема, змінюється фракційний склад палива, погіршуються пускові властивості палив, повнота згоряння, межі стійкого горіння, рівень шкідливих речовин у відпрацьованих газах, схильність до нагароутворення. Зниження октанового числа веде до погіршення експлуатаційних показників транспортних засобів, надійності та довговічності їх експлуатації. Підвищення випаровування може викликати утворення парових пробок, що призводить до порушення подачі палива в камеру згоряння, викликає обмерзання карбюратора, а також є причиною втрати палив, що значно погіршує екологічну ситуацію.

Сучасна теорія випаровування нафтопродуктів базується на наукових дослідженнях Л.С. Лейбензона, Н.Н Константинова, В.І. Чернікіна, І.П. Бударова, І.Я. Колесніка та їх послідовників.

Згідно цієї теорії парова фаза, що утворюється на поверхні палива, у вузькому шарі досягає стану насичення і лише потім дифундує в оточуюче середовище. Дослідженню втрат палив від випаровування резервуарного парку присвячена велика кількість публікацій О.С.Ірисова, Ф.Ф.Абузової, І.С.Бронштейна, В.С.Яковлева. За даними авторів в резервуарних парках від природного випаровування при «малих» та «великих диханнях» втрати досягають близько 80 % від загальних втрат[6].

Випаровування рідких вуглеводнів при зберіганні в нормується ДСТУ 12.1.007-76 ССБТ і є статичним ендотермічним процесом. Якщо до вуглеводневої рідини ззовні не підводиться тепло, то в результаті вона охолоджується, а швидкість процесу випаровування зменшується. При випаровуванні в нерухоме навколишнє середовище над поверхнею

утворюються конвективні потоки, викликані дифузією пари, які інтенсифікують процес випаровування. Залежно від молекулярної маси парів, конвективні потоки можуть бути спрямованими вгору або вниз. При порівнянні характеристик кінетики випаровування палив, користуються універсальною формулою визначення швидкості випаровування. Фізична стабільність палив, тобто їх спроможність зберігати свої властивості при зберіганні, транспортуванні та експлуатації також залежить від випаровування.

Дослідження процесів випаровування рідин беруть початок з минулих століть. Ще Дж.Дальтоном (1803 р.) встановлено, що при сталій температурі швидкість випаровування $w_{\text{вип}}$ прямо пропорційна площі випаровування S , тиску насиченої пари за даної температури P_s та тиску P , фактично встановленим у даний момент часу, і обернено пропорційна тиску в системі $P_{\text{атм}}$:

де A – коефіцієнт пропорційності, що залежить від коефіцієнту дифузії. Якщо випаровування відбувається у відкритому об'ємі, пара безперервно надходить від рідини до атмосфери ($P=0$), випаровування відбувається з постійною і максимальною швидкістю:

$$w_{\text{вип}} = A \cdot S \cdot (P_s / P_{\text{вип}}).$$

В закритому ж об'ємі, з такою швидкістю рідина випаровується лише в початковий момент, а потім зменшується, наближаючись до нуля за $P = P_s$. З підвищенням температури рідини, зростає число молекул, що мають достатню кінетичну енергію для подолання сил міжмолекулярної взаємодії. При підвищенні тиску пари рідини і досягнення умови рівності $P_s = P_{\text{атм}}$, відбувається процес кипіння рідини. Таким чином, тиск насиченої пари вуглеводневої рідини – найважливіший показник, що визначає її випаровування. Цей показник є функцією складу рідини і залежить від температури та співвідношення парової і рідкої фаз. Тиск насиченої пари в

лабораторних умовах визначають методом Рейда (ДСТУ 1756-52), коли за показниками манометру реєструють тиск насиченої пари бензину, розміщеного в об'ємі спеціальної бомби та нагрітого на водяній бані до 38°C. Співвідношення об'ємів рідкої та парової фаз в бомбі Рейда складає 1:4. Другий метод за Валявським-Будар1 овим (ДСТУ 6668-53) ґрунтується на визначенні зміни об'єму пароповітряної суміші при нагріванні бензину до 38 °С в скляному приладі при співвідношенні об'ємів рідкої та парової фаз 1:1[7].

Температура навколишнього повітря, тиску пари рідини та її температури кипіння зумовлюють швидкість процесу випаровування. Математично цей зв'язок описується рівнянням Клаузіуса-Клапейрона.

Серед емпіричних формул визначення теплоти випаровування рідин найбільш точною (похибка 2–3%) є формула Кистяківського, яка пов'язана з температурою кипіння рідини $T_{\text{кип}}$. Оскільки палива є складною сумішшю вуглеводнів з різною температурою кипіння, то процес випаровування таких рідин проходить набагато складніше.

Швидкість випаровування не залежить від маси рідини і визначається її природою, температурою кипіння, площею вільної поверхні рідини, а в природних умовах швидкістю розповсюдження повітряних мас над вільною поверхнею рідини. Встановлено, що над поверхнею випаровування утворюються дифузійні потоки. При випаровуванні речовин, що мають молекулярну масу значно меншу, ніж молекулярна маса повітря (наприклад, H_2O), конвективні потоки направлені вгору. Для рідких вуглеводневих палив з молекулярною масою, більшою за молекулярну масу повітря, – вниз. Ці потоки інтенсифікують відрив молекул з поверхні рідини і прискорюють процес випаровування. Сумарна швидкість випаровування може визначатися інтенсивністю процесів дифузії пари газової фази або швидкістю випаровування молекул з поверхні шару рідини.

У техніці прийнято розрізняти два види дифузії: молекулярну і конвективну. За молекулярної дифузії речовина переноситься у вигляді молекулярного потоку, а її механізм подібний до перенесення тепла через теплопровідність. При конвективній дифузії речовина переноситься у вигляді часточок, або об'єму пари, значно більшого за розмірами, ніж окремі молекули[8].

Кінетика випаровування нафтових палив враховує також такі важливі впливи як часовий фактор, концентрація компонентів суміші, співвідношення об'ємів рідкої фази та фази пари, газодинамічні умови середовища. Процес молекулярної дифузії описується законом Фіка, що визначає умови статичного випаровування, яке має місце при зберіганні палив у резервуарах. При випаровуванні вуглеводневих рідин у нерухомій фазі утворюються конвективні потоки, що утворюються внаслідок різниці молекулярної маси пари вуглеводнів і навколишнього середовища (повітря) та температурного градієнта в шарі, що безпосередньо межує з поверхнею випаровування. Основними факторами, що визначають швидкість статичного випаровування рідких вуглеводневих сполук є їх властивості: тиск насиченої пари, теплота випаровування, коефіцієнт дифузії, коефіцієнт теплопровідності, теплоємність, а також умови випаровування – температура палива, тиск навколишнього середовища, розміри, форма та матеріал резервуара[9].

Випаровування є визначальним фактором стабільності палив при зберіганні, транспортуванні та експлуатації. Його оцінюють як якісно (тиск насиченої пари, фракційний склад, густина, в'язкість, теплоємність, коефіцієнт дифузії), так і кількісно – методом І.П.Бударова шляхом продувки бензину десятикратним обсягом повітря при 20 °С.

Процес випаровування належить до фазових переходів першого роду, оскільки для цього переходу характерна рівність ізобарно-ізотермічних

потенціалів двох співіснуючих у рівновазі фаз, і стрибкоподібною зміною ентропії (S) та об'єму (V) при переході речовини з однієї фази в іншу.

Вплив процесів випаровування на зміну якості нафтопродуктів, зумовлений зміною тиску насиченої пари і фракційного складу палив, а також умовами зберігання. Швидке випаровування, і пов'язане з ним погіршення якості палив, спостерігається при зберіганні в негерметичних резервуарах. За здатністю до випаровування вуглеводнів, а також за зміною їх якості внаслідок цього процесу, нафтопродукти розміщуються в такий послідовний ряд: бензини – реактивні палива – дизельні палива – газотурбінні палива – котельні палива – оливи для реактивних двигунів – оливи моторні.

Під час випаровування легких фракцій вуглеводневих рідин знижується октанове число, зменшується тиск насиченої пари, і, відповідно, підвищується температура початку кипіння ($t_{пк}$), оскільки випаровуються насамперед найлегші фракції з найменшою $t_{пк}$, а в окремих випадках підвищується температура кінця кипіння, збільшується густина через обважнення фракційного складу. Усі ці зміни зумовлюють негативні наслідки при експлуатації транспортно-технічних засобів. Так, якщо при зберіганні авіаційного бензину, загальні втрати становлять 1,2%, то його якість зміниться таким чином: відносна густина збільшиться на 0,002, температура початку кипіння підвищиться на 3 °С, температура википання 10%-вої фракції – на 2 °С, 50 %-вої фракції – на 1 °С, пружність пари знизиться на 20 %, октанове число – на 0,5 одиниць[10].

Втрати від «великих дихань» виникають внаслідок витискування в атмосферу пароповітряної суміші в процесі заповнення резервуара нафтопродуктами. При цьому об'єм газового простору зменшується. Зворотне явище – надходження повітря в резервуар – відбувається при викачуванні нафтопродукту з резервуару. Втрати від «великих дихань»

зростають із збільшенням оборотності (кількості циклів приймання-відвантаження) резервуарів і залежать від кліматичної зони[11].

Втрати від «малих дихань» виникають унаслідок коливань температури і тиску в газовому просторі резервуара протягом доби. З підвищенням температури повітря вдень, резервуар нагрівається, збільшується тиск та температура пароповітряної суміші, отже, збільшується випаровування вуглеводневих рідин, особливо легких фракцій. Зростання тиску в парогазовому просторі веде до спрацювання «дихального» клапану і виходу пароповітряної суміші в атмосферу. При цьому важливе значення має показник заповнення резервуару нафтопродуктом, і пов'язаний з цим об'єм газового простору, зменшення якого веде до зменшення втрат легких фракцій від випаровування. Вночі нафтопродукт охолоджується, знижується тиск пароповітряної суміші, створюється частковий вакуум і відбувається протилежне явище – повітря через впускний клапан надходить до резервуару. При тривалому зберіганні вуглеводневих рідин здебільшого мають місце втрати від «малих дихань».

1.4 Насичені парафінові, нафтені та ароматичні вуглеводні як складові нафтопродуктів

Насичені парафінові, нафтені та ароматичні вуглеводні є основними компонентами вуглеводневих нафтових палив. У зв'язку з цим для досліджень використовувалися як індивідуальні вуглеводні, так і їх технічні суміші, основні характеристики яких приведені у табл.1.3[12].

Пентан та його ізомери містяться у газовому конденсаті легких фракцій нафти і продуктах її деструктивної переробки, у продуктах переробки сланцевих смол, утворюється при синтезі вуглеводнів за методом Фішера-Тропша. У бензинах, отриманих з природного газу міститься до 40% технічних пентанів (суміш н-пентану та ізопентану у співвідношенні 1:1 з домішками 2% неопентану). Пентан – не токсичний, легкозаймистий, у

суміші з повітрям вибухонебезпечний, використовується як розчинник та компонент високооктанових бензинів у складі рідких палив.




Гексан та його ізомери практично не змішуються з водою, добре розчиняються у багатьох органічних розчинниках, мають усі хімічні властивості, характерні для насичених вуглеводнів.

Гептан – безкольорова рідина, що добре розчиняється у більшості органічних розчинників і не розчиняється у воді. н-Гептан міститься у бензинових фракціях нафти та газових конденсатах, при каталітичному

Таблиця 1.3.

Загальна характеристика рідких вуглеводнів

Назва вуглеводню	Формула	Мо л. мас а, г/м оль	Т- ра пла вл., °С	Т-ра кипі ння, °С	Густ ина d_4^{20} , кг/м ³	Пока зник зало мл., n_D^{20}	Пове рхн. нятя Г, мН/ м (°С)	T _с па л., °С	T _с амо з., °С	Ок та- нов е чис ло
н-Пентан	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₃	72,2	-129,8	36,1	626,2	1,3575	18,54 (8)	49	309	61,7
2,2-диметилбутан	CH ₃ C(CH ₃) ₂ CH ₂ CH ₃	86,2	-99,9	49,7	648,5	1,3688	–	–	–	–
2,3-диметилбутан	CH ₃ CH(CH ₃)CH(CH ₃)CH ₃	86,2	-128,5	58,0	661,6	1,3750	–	–	–	–
2-метилпентан	CH ₃ CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ CH ₃	86,2	-153,7	60,3	653,2	1,3715	–	–	–	–
3-метилпентан	CH ₃ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	86,2	-118,0	63,3	664,5	1,3765	–	–	–	–
н-Гексан	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	86,2	-95,3	68,7	659,4	1,3751	–	–	–	24,8
н-Гептан	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₃	100,2	-90,6	98,4	638,0	1,3876	–	–	–	0
н-Октан	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₃	114	-	125,7	702,5	1,397	37,2	1	22	19

		,2	56,8			4	5 (7)	3	0	
Ізооктан (2,2,4- триметилпе нтан	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	114,2	-107,4	99,2	691,9	1,39145	-	-9	430	100
н-Нонан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	128,3	-53,5	150,8	717,6	1,4054	23,92(20)	-46	210	25
н-Декан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$	142,3	-29,7	174,2	730,0	1,4119	-	-47	208	-
Циклогексан		84,2	-	80,7	779,0	1,4258	27,98(12)	-	-	77,2
Бензол		78,1	-5,5	80,1	879,0	1,5014	29,16(17)	-11	562	111,6
Толуол	 -CH ₃	92,1	-95,0	110,6	866,9	1,4969	28,52(17)	4	536	102,1

риформінгу ізомеризується в ізогептани та дегідроциклізується у толуол. н-Гептан виділяють з бензинових фракцій адсорбцією на цеолітах. Ізогептани утворюються також при гідрокрекінгу важких нафтових фракцій (виділяються разом з іншими ізопарафінами у складі бензинових фракцій) та при алкілуванні ізобутану пропіленом у присутності каталізатора H_2SO_4 (0-10 °C, 0,3-1,2 МПа) або HF (30-40°C, - 1,5 МПа)[13].

Октан та його ізомери – легкозаймісті, нетоксичні безбарвні рідини зі слабким запахом прямогонного бензину, у суміші з повітрям вибухонебезпечні, не мають алергенних і канцерогенних властивостей, необмежено змішуються з вуглеводнями, погано розчиняються у диетиловому етері, ацетоні та етанолі, практично не розчинні у воді. Ізооктан утворює бінарні азеотропні суміші з бензолом, метанолом, етанолом та іншими спиртами. Октан міститься у бензиновій фракції нафти та продуктах її деструктивної переробки, в алкілаті; утворюється при синтезі вуглеводнів за методом Фішера-Тропша. У промисловості його

виділяють із вказаних продуктів ректифікацією у співвідношенні з селективною адсорбцією на цеолітах чи комплексоутворенням з сечовиною.

Застосування ізооктану зумовлене його високою детонаційною стійкістю (октанове число прийнято за 100). Технічно чистий ізооктан використовується у якості первинного еталонного палива для визначення сортності бензину, технічний – як компонент авіаційних бензинів.

Нонан – безбарвна рідина, що міститься у нафті і природних та супутних нафтових газах, утворюється при крекінгу нафтопродуктів, має 35 структурних ізомерів. В бензині н-нонана міститься до 18%. Він практично не розчинний у воді (0.7 г/л), але добре розчиняється в неполярних розчинниках і сам є хорошим розчинником. Нонан застосовується у процесах екстрагування, може служити змочувачем при флотації, а також як розчинник для хімічних реакцій. Нонан входить до складу керосину[14].

н-Декан – насичений вуглеводень, що міститься у нафті. У промисловості його виділяють з бензинових і газових фракцій нафти за допомогою молекулярних сит (діаметр пор 5,1 мкм). Входить до складу дизельного палива (цетанове число 76,9); у суміші парафінів C₉-C₁₆ використовується для виробництва олефінів та миючих засобів, що біорозкладаються. За нормальних умов – це безбарвна, легкозаймиста рідина з бензиновим запахом, нерозчинна у воді, проте є добре розчинною у неполярних розчинниках.

Бензол – безбарвна рідина з своєрідним запахом. Подібно до усіх вуглеводнів бензол горить і утворює багато копоти, у суміші з повітрям є вибухонебезпечним, добре змішується з етерами, бензином та іншими органічними розчинниками, з водою утворює азеотропну суміш з температурою кипіння 69,25 °C (91% бензолу), розчинність бензолу у воді – 1,79 г/л при 25 °C.

Толуол (від ісп.*Tolu*, толуанський бальзам) — безбарвна летка рідина з характерним запахом. Змішується необмежено з вуглеводнями, спиртами та етерами, не змішується з водою (0,053г/100мл).

1.5. Технічні палива як багатокомпонентні складні суміші

Переважна частина нафтопродуктів є багатокомпонентною складною сумішшю вуглеводнів та гетеросполук, які мають різні температури кипіння. Найлегші нафтопродукти (початок кипіння – 35-40°C) – це автомобільні та авіаційні бензини. Тому якість їх погіршується найбільше унаслідок випаровування легкокип'ячих вуглеводнів C₅-C₇. Меншою мірою випаровуються нафтопродукти, одержані із середніх дистилятів – гасових і газойлевих. Проте і реактивні, і дизельні палива зазнають відчутних змін через неправильне зберігання. Найменше випаровування мають змащувальні оливи. За схильністю до випаровування, а отже, і до зміни якості всі нафтопродукти розміщуються за зменшенням в такий ряд:

бензини > реактивні палива > дизельні палива > газотурбінні палива > котельні палива > оливи для реактивних двигунів > карбюраторні оливи > дизельні оливи > оливи для поршневих авіаційних двигунів.

Індивідуальні вуглеводневі рідини входять до складу бензинів та є їх сумішшю. Характеристика окремих технічних палив, включаючи модельну суміш бензину А-95, мас. %: *n*-пентан – 11,3, *n*-гексан– 18,1, *n*-гептан– 3,9, *n*-октан – 14,4, *n*-нонан – 7,1, бензол – 3,8, толуол– 2,0, 2,2-диметилбутан– 2,0, 3-метилпентан– 6,5, 2,3-диметилбутан – 8,7, циклогексан - 5,0, 2,3-диметилпентан – 2,0, ізооктан – 8,2, 4-триметилпентан – 2,8, зведена в табл. 1.4[14,15].

Таблиця 1.4

Характеристика технічних палив та модельної суміші бензину А-95

Назва палива	Температурні межі кипіння, °С	Густина d_4^{20} ,	Показник заломлення	Поверхня натяг, ХН.	T_c пал.,	T_{ca} мо-займ	Октанове число
--------------	-------------------------------	----------------------	---------------------	---------------------	-------------	------------------	----------------

	Поча ТОК	Кіне ць	кг/м ³	ння, ρ _D ²⁰	мН/м	°С	, °С	
Бензин А- 95	35	205	755	1,57	18-24	- 39	36 0	95
Дизпаливо	60 (35 для зим)	280	850	1,43	28	55	22 0	48
Модельна суміш бензину А- 95	35	203	755	1,55	22	- 39	36 0	95

Розділ 2. СПОСОБИ ТА МЕТОДИКИ ОЧИЩЕННЯ ДОВКІЛЛЯ ВІД НАФТОРОЗЛИВІВ

2.1 Властивості природних сорбентів та їх використання у боротьбі з нафторозливами

Насьогодні проблема забруднення водного середовища стоїть надзвичайно гостро. До числа найбільш поширених і небезпечних речовин, що забруднюють поверхневі, ґрунтові і стічні води, належать зокрема важкі вуглеводні мінерального походження. Основними джерелами забруднень даного типу, окрім спеціалізованих нафтопереробних комплексів, завдяки своїй поширеності є транспортні підрозділи різноманітних підприємств, зокрема харчового профілю, а також підприємства що використовуються у якості палива для котельних (мазут). Ліквідація аварійних розливів нафти, (ЛАРН) супроводжується комплексом заходів, спрямованих на видалення плям нафти і стоків нафтопродуктів з поверхні води та ґрунтів різними методами:

- механічні методи (виїмка ґрунтів, збір нафтопродуктів)
- фізико-хімічні методи (промивка, дренавання, сорбція);
- Біологічні методи (біоремедіації і фіторемедіації);

Сучасна екологічна ситуація вимагає розробки спеціальних норм захисту біосфери від забруднень вуглеводневими сполуками. Нині існує значний арсенал методів ліквідації поверхневих забруднень води, зокрема з використанням сорбентів. Гостро стоїть питання про доцільність організації сорбентів з місцевої сировини і відходів, що дозволить не лише оперативно вирішити екологічні проблеми, пов'язані з потрапляннями нафтопродуктів до стічних вод, але і забезпечить істотний економічний прибуток, оскільки виробництво сорбентів надзвичайно вигідно за сформованого попиту. Сорбційне очищення води є ефективним способом. Перевагами даного

методу, безумовно, можна вважати можливість видалення забруднень будь-якої природи практично до будь-якої залишкової концентрації, а також керованість даним процесом і швидкістю впливу процесу сорбції, що максимально відбувається в перші 4 години[15].

Основними серед найчастіше використовуваних сорбентів є лігнін, алюмосилікат, графіт, тирса, торф.

Біологічні методи є найбільш екологічно безпечними і сприяють відновленню аварійних і систематичних нафторозливів у водоймах і водотоках до нормативних показників. Ліквідацією аварійних розливів нафти займаються спеціалізовані організації, що мають ліцензію на ведення аварійно-рятувальних робіт даного типу[16].

Однією із сучасних технологій очищення нафтостоків є, так зване, біокомпостування. Це є керований біологічний процес окиснення (розкладання) нафтових вуглеводнів спеціалізованою мікрофлорою до безпечних сполук окису вуглецю, води і органічної речовини (біомаси). Біокомпостування проводять на спеціально організованих майданчиках (тимчасових або стаціонарних) — в оформлених грядках-буртах, що складаються з структуруючих матеріалів — торфу, тирси. Ефективність процесу досягається підтримкою певного тепловологого режиму компосту, вмісту кисню, співвідношенням азотно-фосфорних компонентів та кількості нафтоокиснюючої мікрофлори. Весь процес займає від 2 до 4 місяців[17].

Метод біокомпостування має певні особливості:

- Попередньо проводиться сортування, тобто видалення з опадів чужорідних предметів, подрібнення великих шматків, нафтові шлаки перемішуються і розміщуються в грядках на підготовленому майданчику;
- У грядки вносяться (баки), структуратори, стабілізатори, біологічно-активні композиції, мінеральні добрива;

- У процесі біодеструкції періодично роблять розпушування і зволоження компосту.

1. Установка огорож, що перешкоджають подальшому поширенню забруднення (особливо актуально для збору нафтопродуктів на воді і запобігання розтікання нафтових плям), нафтовловлювачів. Розпилення сорбентів, у тому числі біосорбентів, за допомогою яких проводиться природне розсіювання нафтопродуктів, що дозволяє мінімізувати наслідки їх розтікання до того, як вони торкнуться екологічно чистої зони;

2. Механічний збір нафтопродуктів. Для цього використовуються, так звані, скимери – пристрої для збору нафти з поверхні води

Ліквідація аварійних розливів з ґрунтів відбувається за іншою схемою, ніж ЛАРН на воді. Але якщо передбачається можливість комплексного забруднення, використовуються універсальні системи ЛАРН. Як правило, вони виготовляються на замовлення з урахуванням регіональних, кліматичних та інших потреб, і являють собою комплекс професійного обладнання як для усунення аварійних розливів як на воді, так і на суші.

На Херсонському суднобудівному заводі (SmartMaritimeGroup) побудовано спеціалізоване нафтозбирне судно «SeaAnt» для адміністрації морських портів України.

Багатофункціональний нафтосміттєзбирач "SeaAnt" може виконувати функції буксира-кантовача, судна забезпечення і бункерувальника прісною водою і паливом. Таке судно призначене для гасіння пожеж берегових і розташованих в акваторії об'єктів і має льодовий захист ІСЕ 2 (ЛП2). Нафтосміттєзбирач оснащений сучасними системами навігації, засобами порятунку, додатковими засобами ліквідації надзвичайних ситуацій, а також комфортними приміщеннями для членів екіпажу[18].

У світі існує численна кількість відомостей щодо ефективності застосування сорбентів під час очищення забруднених вод. Аналіз

характеристики використання різних сорбентів указує на перспективу застосування природних органічних і органомінеральних сорбентів (деревина тріска і тирса, модифікований торф, висушені зернові продукти, шерсть, макулатура та ін.). Основними перевагами цих сорбентів є їх екологічна чистота, широка сировинна база, висока гідрофобність і нафтоємність з порівняно низькою вартістю. Перспективними нафтовими сорбентами є гідрофобні сорбенти на основі перліту, а також гідрофобізовані сорбенти, отримані з природних органічних матеріалів. Зараз у світі виробляється або використовується близько 200 видів сорбентів для ліквідації забруднень нафтового походження, які можна класифікувати за різними ознаками: походженням, дисперсністю, призначенням, за способом утилізації. Якість сорбентів визначається, головним чином, їх ємністю відносно нафти, ступенем гідрофобності, можливістю плавати після сорбції нафти або нафтопродуктів, можливістю десорбції, регенерації або утилізації сорбенту[19].

Розрізняють такі типи сорбентів: неорганічні, природні органічні і орґано-мінеральні. а також синтетичні.

В якості неорганічних сорбентів використовуються як відходи виробництва, так і матеріали природного походження. До таких сорбентів можна віднести глини різних видів, діатомітові породи, цеоліти, туфи, пемзу та інше. Для них характерна низька вартість і можливість великотоннажного виробництва. З іншого боку, якість неорганічних сорбентів неприйнятна з точки зору екологічних критеріїв. Передусім вони мають дуже низьку ємність (70 - 150 % за нафтою) і абсолютно не утримують леткі фракції бензину, гасу, дизельного палива. Під час ліквідації розливів нафтопродуктів на воді неорганічні сорбенти тонуть разом з поглинутою речовиною, не вирішуючи проблеми очищення води від забруднень. Практично єдиними методами утилізації цих сорбентів є їх промивання екстрагентами або водою з поверхнево-активними речовинами,

а також випалювання. Синтетичні сорбенти виготовляються на основі гідратцелюлози, поліуретану в губчастому або гранульованому вигляді, також поліпропіленових волокон, формованих у неткані рулонні матеріали різної товщини, застосовується також формований поліетилен з полімерними наповнювачами та інші види пластиків. Найчастіше їх використовують в країнах з високорозвиненою промисловістю (США, країни ЄЕС, Японія). Синтетичні матеріали, як правило, мають високу нафтоємність, проте більшість з них токсичні (що обмежує їх використання у вигляді тонких порошоків), особливо у разі загоряння. Найбільш перспективними для ліквідації вуглеводневих забруднень є природні органічні і органо-мінеральні сорбенти. Найчастіше застосовують деревну тріску і ошурки, модифікований торф, висушені зернові продукти, шерсть, макулатуру, відходи виробництва льону. Одним з кращих природних сорбентів, порівнянних за своєю здатністю до поглинання з модифікованим торфом, є шерсть. Вона може поглинути до 8 — 10 кг нафти на юну своєї маси, за цих умов, природна пружність шерсті дозволяє віджати велику частину летких нафтових фракцій. Проте після декількох таких віджимань шерсть стає непридатною для подальшого використання. Висока вартість шерсті, недостатня її кількість і високі вимоги до зберігання (шерсть притягує гризунів, комах, зазнає біохімічного перетворення) не дозволяють вважати її перспективним сорбентом. Окрім шерсті ефективним сорбентом є ошурки, які добре і швидко поглинають забруднення, але ще краще вбирають вологу, тому для ефективного їх застосування потрібне попереднє їх насичення водовідштовхувальними речовинами, наприклад, жирними кислотами. Утворене гідрофобне покриття забезпечує гарну якість нафтових сорбентів, але є дуже недовготривалим. Аналогічною є ситуація відносно торфу, який набагато перевершує за своєю потенційною сорбційною здатністю ошурки і навіть шерсть. В Україні широко використовується високоефективний сорбційний матеріал «екоторф» для ліквідації аварійних розливів нафти і нафтопродуктів на основі екологічно чистої природної

сировини — торфу. Адсорбенти на основі торфу здатні зібрати розливи з будь-якої поверхні і утримувати їх, не даючи повторно поширюватися. Для сорбенту «екоторф» величина ємності за сирою нафтою складає 3 — 5 г/г. Під час обробки спеціальними модифікаторами нафтоємність торф'яних сорбентів може бути збільшена [20]. Плавуність у насиченому стані складає від 2 до 10 діб завдяки невеликій величині водопоглинання (70 — 100 %). За товщини плівки забруднень 0,1 см і температурі навколишнього середовища 12 - 15 °С економічна витрата під час аварійних розливів складає 0,2 - 0,3 кг/м. Сорбент характеризується простотою нанесення і збором вручну з використанням підсобних механічних пристосувань, або із застосуванням спеціальних нагнітальних і всмоктуючих устаткувань, авіаційної техніки. Утилізація нафтонасичених сорбентів здійснюється або спалюванням, або компостуванням з ґрунтом [6]. На основі деструкторів вуглеводнів і нафтопоглинальних сорбентів в Україні створені препарати «Еколан» і «Родойл» для очищення ґрунту і води від нафтових забруднень. В умовах модельних досліджень з використанням цих препаратів досягнуто найбільшого зниження концентрації вуглеводнів у воді за 7 діб на 89,6 % . у ґрунті за 3 місяці на 92,7 % , в нафтошламах за 6 місяців — на 92,1 % . Використання препаратів не спричиняє негативного впливу на гідробіонтів прісноводних екосистем. Головною перевагою даних сорбентів є здатність практично повністю ліквідувати нафтопродукти безпосередньо на місці застосування. Як сам сорбент, так і продукти його взаємодії з нафтопродуктами є екологічно нешкідливими і не вимагають спеціальної утилізації. Використання вище розглянутих сорбентів полягає в їх розсіюванні вручну, механічними або пневматичними пристроями. Вилучення поглинутої речовини із сорбентів може відбуватися компресійними методами (віджимання на фільтр-пресах, центрифугах) чи термічними методами (відгін летких фракцій шляхом нагріву сорбентів без доступу повітря до 250 — 300 С). Проте під час використання компресійних методів порушується структура сорбентів і їх ємність, що призводить до

збільшення кратності їх регенерації під час подальшого використання. Ці методи можна використовувати лише з урахуванням термостійкості сорбційного матеріалу. Тому, новим рішенням у цій області є безреагентна фізико-хімічна обробка природних матеріалів (торф, ошурки, відходи переробки сільськогосподарських продуктів) з отриманням нафтових сорбентів. Перспективними сорбентами вуглеводнів є сорбенти на основі лузги гречки (ГС) та лузги рису (РС). З наведених у табл. 1 даних видно, що застосування сорбентів ГС і РС дозволяє ефективно вилучати нафтопродукти з гідросфери. Основними перевагами таких сорбентів є екологічна чистота і безпека, широка сировинна база, висока нафтоємність порівняно з невисокою вартістю. Загалом, цей матеріал розглядається як сировина для виготовлення активованого вугілля. Проте залишається недостатньо вивченою можливість використання термічно необробленої сировини. З іншого боку, це допоможе істотно знизити витрати на очищення води і тим самим забезпечити переробку лузги, яку часто відносять до категорії відходів[21].

Таблиця 2.1.

Результати дослідження сорбентів РС и ГС

Забруднювач	Сорбент	Маса сорбенту, г	Концентрація забруднювача у воді, г/л		Ступінь очищення, %
			До очищення	Після очищення	
Мазут	ГС-1	2,5	10	0,0020	99,0
	РС-11	2,5	10	0,0032	99,0
Дизпаливо	ГС-1	2,0	12	1,1	90,8
	РС-11	2,0	12	1,6	86,7
Нафта	ГС-1	1,8	9	0,025	99,0
	РС-11	1,8	9	0,014	99,8

Найбільш доступними для ліквідації забруднення водної поверхні є сорбенти на основі природної органічної сировини і відходів виробництва рослинного походження. Як правило, вони є органічною частиною існуючих екосистем. Тому, сорбенти на їх основі в найбільшій мірі відповідають екологічним вимогам. У роботі були розглянуті сорбенти на основі матеріалів природного органічного походження (деревина ошурків, керамзит, лузга вівса, торф, ековата, що отримана шляхом переробки пластикових пляшок та використаних медичних шприців) і досліджені їх адсорбційні властивості. Результати випробувань сорбційної ємності різних сорбентів наведено в табл. 2.2[21,22].

Таблиця 2.2

Сорбційна ємність сорбентів

Сорбент	Сорбційна ємність
Керамзит	1 1 1,0
Торф	2,5
Відходи лузги вівса	5,1
Ековата з пластикових пляшок	14,7
Деревина соснових ошурків	16.1
Ековата з одноразових шприців	40,5

Дані табл. 2.2 показують, що найбільшу сорбційну ємність відносно нафти проявляє сорбент, виготовлений з відпрацьованих медичних шприців. За показниками сорбційної ємності даний сорбент значно перевищує усі такі широко відомі природні сорбенти, як цеоліти та торф. Окрім розглянутих вище сорбентів для вилучення розливів рідких вуглеводнів з водної поверхні відомо використання гідрофобних сорбентів на основі перліту. Ці сорбенти є гранулами різного розміру, які здатні поглинати з водних розчинів нафтопродукти до 35 % від власного об'єму за рахунок пористості і особливих властивостей поверхні, наданих їй спеціальною

обробкою. Сировиною для отримання гідрофобних сорбентів є дешеві штучні алюмосилікатні матеріали (керамзит, перліт та ін.). Для отримання і регенерації гідрофобного сорбенту розроблені відповідний спосіб і пристрій [22]. При регенерації відпрацьованого сорбенту з нього вилучається зібраний нафтопродукт, який надалі може бути спрямований на переробку або утилізацію. Відпрацьований сорбент без регенерації може бути використаний у виробництві асфальтобетону. При цьому термін роботи фільтра із завантаженням 3 — 3,5 тон в залежності від умов експлуатації та ступеню забрудненості води складає від 10 місяців до двох років. Основними сферами застосування сорбентів на основі перліту є: очищення нафтовмісних вод безпосередньо на судах (переносні фільтри із завантаженням перлітовим гравієм і т.п.), очищення поверхні водостоків від плаваючих нафтопродуктів; очищення промислових стоків (стаціонарні фільтри із завантаженням гідрофобізованим керамзитовим гравієм, перлітом, цегляною крихтою і т.п.), а також при аварійних розливах нафти (гідрофобізована мінеральна вата, легкий гравій типу перліту). Останніми роками в Україні зроблено спроби створення порошкоподібних дисперсних сорбентів природного походження з попередньою їх гідрофобізацією. Цей метод дозволяє за короткий термін локалізувати вуглеводневу пляму і запобігти її розтіканню, досягаючи ступеня очищення 99 % . Перевага запропонованих сорбентів полягає в тому, що для сорбції забруднень даного типу використовуються дешеві природні матеріали, які утворюються в процесі видобутку сірки відкритим способом (бентоніт) і будівельного каменю (черепашника). При цьому добре розвинена їх поверхня забезпечує високі сорбційні властивості. Синтез гідрофобних високодисперсних сорбентів на основі природної сировини не вимагає використання складної технології і значних матеріальних витрат і може бути реалізований у великотонажному масштабі. Результати досліджень агломерації плям забруднень в процесі сорбційного очищення гідрофобізованими сорбентами наведено в табл. 2.3[23].

Таблиця 2.3.

Гідрофобізований сорбент	Нафто-продукт	Співвідношення Сорбент/ нафтопродукт г	Концентрація нафтопродукту у воді, мг/дм ³		Ступінь очищення, %
			До очищення	Після очищення	
Природний бентоніт		1:1,3	1330	0,95	99,9
Залізовмісний бентоніт		1:1	1333	1,01	99,9
Черепашник		1:1,6	1340	2,5	99,8
Природний бентоніт	нафта	1:1,2	1334	1,8	99,8

Наведені результати свідчать про ефективність очищення водної поверхні гідрофобізованими сорбентами, ступінь очищення яких досягає 99,8 %. В результаті сорбції утворюються стійкі агрегати, які легко вилучаються з водою механічними методами. Сорбент зменшує небезпеку повторного забруднення водної поверхні в результаті десорбції вуглеводнів і накопиченні їх в донних відкладеннях. Відпрацьовані сорбенти можуть використовуватися як для дорожнього покриття, замінюючи ґрунтову добавку, так і у виробництві пористого керамічного будівельного матеріалу.[23]

Виділяється широкий ряд технологій, способів та методів очищення водної та земної поверхні від різноманітних забруднювачів, до яких входять нафта та нафтопродукти. Багато дослідників сходяться на думці, що найбільше ефективним засобом очищення поверхонь застосування сорбційних матеріалів. Для виготовлення сорбентів використовують різні матеріали. Як відомо, у складі сорбентів, що застосовуються для збирання

нафти, присутні органічні, неорганічні та синтетичні компоненти, які необхідні для покращення експлуатаційних властивостей сорбуючих матеріалів для ліквідації розливів нафти із поверхні води. Початкова сировина впливає складу сорбенту.

Для характеристики сорбентів є важливими властивості:

- водопоглинання;
- нафтоємність;
- гідрофобність;
- плавучість;
- можливість видалення нафти з сорбенту;
- повна сорбційна ємність, водостійкість;
- доступність вихідної речовини та утилізованість;
- нетоксичність, екологічна чистота.

Для збирання нафти та нафтопродуктів (особливо під час ліквідації нафтових забруднень у міському середовищі) обирають сорбенти з природніх матеріалів або оброблені природним матеріалом, що ефективними та екологічними. Ціна таких сорбентів є невисокою.[24]

Водопоглинання – властивість нафтового сорбенту, що показує наскільки ефективно він вбирає воду та утримує її. Величину водопоглинання визначають за різницею маси насиченого водою та сухого зразків. У сорбентів має бути низький ступінь поглинання води .

Нафтоємність характеризує сорбенти з погляду їх здатності до поглинання та утримування нафти. Є дуже бажаним високе її значення. Рівень сорбції нафти сорбентом визначається хімічною спорідненістю матеріалу та поглинається рідини, і навіть структурою матеріалу.[25]

Гідрофобність – це здатність сорбенту відштовхувати воду. Сорбент, має високу гідрофобність (кут змочування $Q > 90^\circ$, характеризується сильним водовідштовхуючим ефектом, має довготривалу плавучість і не втрачає своїх сорбційних властивостей під водою, що дозволяє ефективно використовувати такий сорбент навіть на неспокійній водній поверхні. Гідрофобні сорбенти здатні повністю поглинати нафтопродукти і зв'язувати їх зсередини, що виключає десорбцію, що, у свою черга, допомагає уникнути появи на воді райдужної плівки. Названа обставина є підтвердженням повного очищення водної поверхні від нафти та нафтопродуктів.[26]

Усунення розливів нафти з водної поверхні за допомогою гідрофобних сорбентів відбувається наступним чином: сорбенти поміщають на забруднену поверхню води так, щоб повністю охопити площу забруднення. Не менше одного разу на добу необхідно контролювати насичення виробів нафтою. Гідрофобний сорбент можна використовувати багаторазово, по обидва боки виробу, до повного його насичення нафтопродуктами, потім він підлягає заміні на новий. З води, насичені нафтопродуктами, вироби витягують з допомогою багрів.[27]

Існує багато різних способів одержання гідрофобних сорбентів. У деяких літературних джерелах рекомендовано змінювати змочуваність поверхні сорбентів та досягати найвищу адсорбційну здатність під час усунення різних типів забруднювачів супергідрофобними сорбентами. Група зарубіжних дослідників показала, що звичайні природні сорбенти, включно з мінеральними продуктами та природною біомасою, можна модифікувати органічними молекулами під час нанесення покриття методом занурення з метою покращення їх гідрофобності. Відомі інші підходи, що включають процес занурення у розчин, наприклад, хімічне травлення, ультразвукове опромінення.[28]

Оброблення мінеральних матеріалів пальмітиною кислотою за методом нанесення покриття зануренням вважається одним із самих маловитратних прийомів для отримання недорогого, довговічного та ефективного супергідрофобного адсорбенту, що застосовується під час очищення води від нафти. Як відомо, гідрофобні молекули найчастіше є неполярними та тримаються ближче до інших нейтральних молекул і неполярних розчинників. Вода, що знаходиться на гідрофобній поверхні, характеризується високим значенням кута змочування, також вона збирається у краплі. Якщо додати у воду гідрофобну рідину, залежно від густини, вона буде збиратися в окремі згустки або розосереджуватись по водній поверхні, як це відбувається з нафтою та нафтопродуктами[29].

2.2 Ефективні методики застосування природних сорбентів із кристалічною структурою, аморфною гелево-пористою структурою

Природними сорбентами, що мають кристалічну структуру є цеоліти, глауконіти, бентонітові і палигорскітові глини, вермикуліт.

Природними цеолітами є група мінералів, які мають виняткові характеристики. У природі вони бувають у вигляді гідротермальних або осадових геологічних утворень. У різних галузях промисловості широко поширене застосування штучно синтезованих цеолітів із заданими властивостями. Інтерес до природних цеолітів викликаний тим, що їхня розробка вимагає відносно невеликих матеріальних витрат, вдалим співвідношенням хімічних елементів їхнього складу[30].

Цеолітами називають дифузійно-осадову кристалічну породу світлого забарвлення. Це – водні алюмосилікати лужних та лужноземельних металів, що містять катіони K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cr^{2+} , Ba^{2+} та інші елементів I та II груп таблиці Менделєєва.

Цеоліти характеризуються високою поглинальною здатністю. У структурі даного природного матеріалу виявляються порожнечі, заповнені молекулами води та іонами великого розміру, які безперешкодно рухаються, що призводить до іонного обміну та оборотної дегідратації. Завдяки тому, що в структурі каменю є канали та порожнечі, його можна застосовувати як сорбент. Природні цеоліти набувають властивостей сорбентів після процедури зневоднення за допомогою нагрівання. Видаляючи рідину з цеоліту, його пори згодом можна знову заповнити водою або іншою речовиною, тому цеоліти використовуються для осушення та поділу речовин.

За видом кристалічної решітки, цеоліти поділяються на волокнисті, листяні (або пластинчасті) та ізометричні.

Під час термічної обробки цеолітів (до 700°C) відбувається підвищення їх сорбційних якостей за рахунок збільшення питомої поверхні. Щоб створити сорбенти на основі цеолітів, які мають високу міцність та водостійкість, їх необхідно нагрівати до температури 1000°C з використанням хлориду і карбонату натрію[31].

Цеоліти є новим поколінням матеріалів, що фільтрують. Вони не набухають у воді, легко обробляються і фракціонуються, мають абсорбційні та молекулярно-ситові властивості, абсолютно безпечні для живих організмів, тому становлять інтерес для застосування у всіх процесах водоочищення.

Цеоліти мають такі властивості:

- здатність до іонного обміну;
- можливість оборотної дегідратації;
- сорбційну здатність.

Перелічені характеристики зумовлюють використання цеолітів для усунення нафтових забруднень, рослинних жирів, під час нейтралізації сірководню в нафтових газах, для фільтрації харчових рідких продуктів, очищення води, відходів, а також з метою екологічної реабілітації землі .

Вони отримали дуже широке застосування як каталізatori багатьох процесів нафтохімії, нафтопереробки та як гетерогенні каталізatori.

Інший вид сорбенту із кристалічною структурою є глауконіт. Це – дрібно- середньозернистий глинистий пісок зеленого кольору, складний калій вмісний водний алюмосилікат, що належить до групи гідрослюд підкласу шаруватих силікатів, які мають непостійний і складний склад. Вид глауконіту, у складі якого переважає калій, називається селадоніт. Хімічну формулу глауконіту можна записати наступним чином: $(K, H_2O)(Fe^{3+}, Al, Fe^{2+}, Mg)_2[Si_3AlO_{10}](OH)_2 \times nH_2O$ [32].

Глауконіт є корисною копалиною різнопрофільного застосування. У літературних джерелах зазначається, що виділено чотири форми його існування в палеогенових відкладах, п'ять типоморфних і три генетичні види: алотигенний далекопринесений, алотигенний реліктовий та аутигенний. У складі аутигенного глауконіту виявлено понад 50 хімічних елементів, співвідношення яких демонструють палеогеографічні умови глауконітизації. Дослідники відзначають, що склад глауконіту залежить від родовища та є непостійним. У табл. 2.4 наведено діапазон значень оксидного складу глауконітів різних родовищ. Глауконіт дуже популярний як засіб для пом'якшення води (як питної, так і котельної-технічної), а також цей мінеральний сорбент активно застосовується для очищення води та доведення її до необхідних санітарних нормативів. Відомо, що глауконітові сорбенти дуже ефективно видаляють із води солі важких металів. Природний мінерал може у виборчому порядку вбирати в себе радіоізотопи та радіонукліди (стронцій-90, цезій-137, плутоній). Фільтрування забруднених вод активованим глауконітом веде майже до повного затримування заліза та аміаку, у воді зменшується концентрація,

Оксидний склад глауконіту

Оксид	K ₂ O	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	SiO ₂	H ₂ O
Діапазон значень, %	4,4-9,4	0-3,5	5,5-22,6	6,1-27,9	0,8-8,6	2,4-4,5	47,6-52,9	4,9-13,5

значно знижується кількість радіоактивних ізотопів цезію-137 та стронцію-90. Глауконіт також відомий як адсорбент важких металів, нафтошламів, що забруднюють водні поверхні. Глауконіт використовують під час ліквідації екологічних аварій, що негативно впливають на біологічні процеси, які відбуваються у гідро- та геосфері[33].

Бентоніти – це тонкодисперсні та щільні глинисті породи, жирні на дотик, добре розбухають під час гідратації. Їх сорбційна активність ґрунтується на здатності обмінюватися іонами. Бентоніт активно використовується під час екологічної реабілітації, очищенні водних поверхонь.

Виділяють дві групи бентонітів:

- 1) кальцієвий, що має низький рівень набухання (швидкість спучування менше 7 мл/г);
- 2) натрієвий, що характеризується високим ступенем набухання (швидкість спучування понад 12 мл/г).

Проте не всі природні бентоніти мають аналогічні характеристики. У випадках, коли виявляються відмінності, вважається, що бентоніт є активованим[34].

Основним компонентом бентоніту (60–70%) є монтморилоніт:

$Al_2 [Si_4O_{10}] (OH)_2 \cdot nH_2O$ – листовий силікат зі структурним осередком, що розширюється.

Кристалічну структуру має також палигорскіт.

Палигорскіт – водний мінерал (гідроксилікат магнію і алюмінію) із групи ланцюжкових силікатів білого, сірого, жовтуватого кольорів. Формула палигорскіту:

$Mg_2Al_2(Si_8O_{20})(OH)_2 \cdot 8H_2O$. Склад: $SiO_2 \approx 61\%$; $Al_2O_3 \approx 7\%$; $MgO \approx 15\%$; $Fe_2O_3 \approx 1\%$; $H_2O \approx 30\%$.

Палигорскіт містить домішки Ca^{2+} (до 8,3%), Na^+ і K^+ . Кристалічна структура палигорскіта є перехідною від стрічкової до шаруватої, утворює сплутановолокнисті, землисті, волокнисто-губчаті, листяні агрегати. Утворюється процесом вивітрювання за рахунок магнезіальних силікатів. Поширений у доломітах, вапняках, мергелях, глинах та у ґрунтах пустель.

Вермікуліт – це мінерал, що належить до групи гідрослюд, які характеризуються шаруватою структурою. Цей мінерал є продуктом вторинної модифікації, а саме гідролізу і вивітрювання, темних слюд біотиту і флогопиту. Цей мінерал має вигляд великих пластинчастих кристалів золотисто-жовтого або бурого кольору. У процесі нагрівання пластинки вермікуліту набувають форми червоподібних стовпчиків або ниток, що мають золотистий або сріблястий колір, з поперечним поділом на дуже тонкі лусочки (так званій спучений вермікуліт). Вермікуліт легко пересувається водною поверхнею. Хімічний склад мінералу можна записати наступною формулою $(Mg^{+2}, Fe^{+2}, Fe^{+3})_3 [(Al, Si)_4O_{10}] \cdot (OH)_2 \cdot 4H_2O$. Вермікуліт найчастіше має домішки у своєму складі, тому лише зрідка відповідає загальній формулі. Для вермікуліту характерна здатність до спучування під час нагрівання зі зростанням обсягу з 15-25 до 40 разів[35].

З метою створення сорбенту для збирання нафти та нафтопродуктів на основі вермікуліту проводиться збільшення шорсткості його поверхні.

Діатоміти, трепел, опока, опал (кристобалітові породи та перліт) – це природні сорбенти з аморфною гелево-пористою структурою, є осадовими породами, мають морське походження та світле забарвлення.

До складу цих порід входить опаловий кремнезем, глинистий та уламковий матеріал. Мають високу пористість, що дорівнює 60-75%.

Природні сорбенти активно використовуються для сіркоочищення нафтових газів, мазуту, а під час очищення води або відходів служить хорошим фільтруючим елементом.

Мінерали із групи кристобалітових порід використовуються під час очищення водної поверхні від нафти. Названі сорбенти мають високу сорбційну здатність щодо води.

Діатоміт характеризується невеликою об'ємною вагою. У природі найбільш поширеними є діатоміти білих або жовтих пухких порід, до складу яких входять дрібні слабозцементовані крем'янисті шкаралупи – діатомеї. Для них властива висока пористість, погана тепло- та звукопровідність, тугоплавкість та кислотостійкість[36].

Діатоміт є більш затребуваним матеріалом, ніж бентоніт, так як діатоміт складається з активного мікрокристалічного кремнезему, який зв'язує гідроксид кальцію, що виділяється під час гідролізу портландцементу мінералів, з утворенням гідросилікату.

У діатомітів із зростанням дисперсності, природна вологість, пористість, пластичність та вологоємність, на відміну від глин, не збільшуються, а знижуються. Ця важлива особливість діатомітів зумовлена вмістом у них кремнекислоти як гелю. Незважаючи на це, у непорушеному стані вони стійкі у схилах та стінках котлованів, що пов'язано з впливом структурних зв'язків. Під час порушення структури цей зв'язок втрачається і знову не відновлюється .

Трепел – опалова порода з пухкою або слабо зцементованою структурою осадового походження. Має тонкозернисту або скритокристалічну структуру. Текстура може бути однорідною або шаруватою, в деяких випадках тонкопористою. Від діатоміту трепел відрізняється, порівняно невеликою кількістю органічних домішок. Трепел складають дрібні сферичні опалові тільця (глобули), розмір яких коливається від 0,01 до 0,001 мм. У складі трепелу є домішки глинистих мінералів, глауконіту , кварцу, опалу, польових шпатів. До складу

трепелу входить SiO_2 у кількості 70-96%. За гранулометричним складом вони схожі з глинами, що мають високу пластичність. Трепел відрізняється м'якою структурою, легкістю, вологу та кислоти вбирає добре. У нафтовій промисловості трепел використовується для відокремлення нафти від води в нафтових емульсіях, сушіння трансформаторної олії та адсорбції нафтової пари [33].

Опока – міцна мікропориста кремниста осадова гірська порода, належить до напівскельних груп мінералів сірувато-білого або жовто-коричневого кольору. Опока складається, в основному, з мікрозернистого водного аморфного кремнезему (до 97%) і, зазвичай, з домішкою глини, піску, глауконіту та ін. губок, панцирів діатомей), уламки кварцу та польових шпатів, зерен глауконіту та глинистої речовини. Опока дзвінка під час удару, для неї характерна велика пористість та гігроскопічність. Дана порода має сірий або темно-сірий колір, хороші тепло-і звукоізоляційні характеристики. Чисті види опоки мають відмінну здатність до адсорбції. Якщо опоку і трепел піддати термічній активації за температури 1000°C додаванням хлориду і карбонату натрію, вони не набухають у воді. Діатоміт і трепел застосовуються під час очищення сиропів, соків, масел, газів, нафтопродуктів та ін. Для них характерна висока пористість, можливість сорбувати різні колоїдні речовини з розчинів [37].

Перліт належить до кислих вулканічних водомістких порід. Перліт має скловатість. Після дроблення і фракціонування, під час нагрівання, скло розм'якшується, а вода, що міститься в ньому, переходить у пару, потім відбувається спукування породи. Спукування перлітів здійснюється за температури $600\text{--}700^\circ\text{C}$. Основні вимоги до сировини: вміст SiO_2 не менше 65%, води – 0,5–3,0% [71, 22]. Спукований перліт має сорбційні та технологічні властивості, що дозволяють його використовувати для видалення нафтових забруднень [23,38].

Усі названі вище природні матеріали можуть застосовуватися як основа для створення сорбентів, що використовуються під час очищення

водних поверхонь від нафтових забруднень. Однак, як відомо, сорбент для збору нафти і нафтопродуктів повинен мати певні властивості та характеристики, якими і керуються, вибираючи сорбційний матеріал.

Створюються нові сорбенти для усунення нафтових забруднень із води.

Патент №2277437 описує спосіб виготовлення сорбенту для збору нафти та нафтопродуктів з твердої та водної (як прісної, так і солоні водойми) поверхонь. Основою сорбенту став гідролізний лігнін після лужної обробки та нейтралізації. Було отримано гранульований сорбент з різним гранулометричним складом: гранули менше 1 мм; 1-5 мм; нефракціонований порошок. Отриманий сорбентний матеріал на основі гідролізного лігніну наносився на забруднену нафтопродуктами поверхню. Визначено норми витрат даного сорбенту для використання на різних видах поверхні. Розроблений вченими сорбент має наступні характеристики: нафтопоглинальна місткість від 300 до 600%, час поглинання від 15 до 30 секунд при температурі 20°C. Вироблений сорбент не забруднює навколишнє середовище та відповідає вимогам екологічної безпеки[39].

У патенті №2463106 запропоновано технологію створення сорбенту для усунення забруднень нафти та нафтопродуктів з водної поверхні та ґрунту на основі целюлозного матеріалу – вати або відходів бавовняного виробництва. Волокнистий целюлозний матеріал піддавався гідрофобізації розчином окисненого атактичного поліпропілену, потім його висушували до постійної ваги. Процес проводився за температури в діапазоні 180-240 °C від 4 до 6 годин. Потім розчином тетрахлоретилену просочували волокнистий целюлозний матеріал. Зайвий розчин зливали та повертали в рецикл. Тетрахлоретилен після висушування сорбенту регенерується. Отриманий на виході сорбент має такі властивості: високий ступінь плавучості, можливість здійснювати неодноразову механічну регенерацію (кількість віджиму – до 20 разів), яка не знижує високої сорбційної

здатності. Утилізувати цей сорбент можна під час будівництва доріг, спалюванням у топках або біорозкладом.

Автори патенту №2550425 пропонують два варіанти збору нафти та нафтопродуктів із поверхні води:

1. Поверхня нафтової плівки обробляється реагентом із природним полімером. Після цього проводиться збір продукту їхньої взаємодії. Як реагенти використовувалися мірогелі полісахаридів (маса дорівнювала 20000–200000 дальтон, діапазон розміру частинок – від 50 до 600 нм) у водному розчині (концентрація повинна бути не менше 0,2 г/л). До і після розпилення реагенту контури нафтової плівки оброблялися за допомогою біорозкладної поверхнево-активної речовини у вигляді водного розчину (концентрація не менше 0,1 г/л)[40].

2. Збір нафти з водної поверхні відрізняється від попереднього тим, що перед обробкою нафтової плівки реагент змішується з біорозкладається поверхнево-активною речовиною у вигляді водного розчину. Концентрація повинна бути не менше ніж 0,1 г/дм³. У результаті співвідношення мірогелів полісахаридів до біорозкладної поверхнево-активної речовини дорівнюватиме наступному значенню: 12:1–2:1.

Автори відзначають, що результатом їх розробки є зменшення питомої витрати реагентів, які застосовуються під час збирання нафти або нафтопродуктів з водної поверхні, та зниження залишкової кількості цих реагентів у воді. Кремнеземі та алюмосилікати та їх модифіковані форми є перспективними сорбентами, які застосовуються під час очищення нафти та нафтопродуктів з поверхні води.

Природна нафтоємність названих матеріалів є невисокою, але її можна збільшити модифікуванням їх поверхні гідрофобізуючими сполуками різного походження.

Група компаній ТОВ «ОЦНТ» здійснює вивчення та використання доступних природних сорбентів, розроблених на основі трепелу. В процесі виготовлення сорбенту для усунення нафтових забруднень на основі

трепелу його потрібно модифікувати. Це можна зробити, створивши гідрофобний шар. Для цього часто використовується парафін, силіконова олія, нафтова олія або кремнеорганічні сполуки[53] .

Сорбент з магнітними властивостями, отриманий іммобілізацією наночастинок Fe_3O_4 полімерну матрицю .

Магнітний сорбент на основі модифікованої тирси має більш високі сорбційні властивості, а також краще утримує нафту порівняно з сорбентом на основі немодифікованої тирси.

Отримані сорбенти з магнітними властивостями наносили забруднену ділянку за допомогою розпилення. Після сорбції нафтових забруднювачів легко видаляються з допомогою магнітного пристрою з водяної поверхні. Після сушіння розроблені сорбенти можуть використовуватись повторно.

Запропоновано створення сорбентів, які можна застосовувати для збирання нафтової плівки з поверхні води, на основі відходів пластмас: вторинний ПЕТ, бензиновий спирт (БС) та пластифікатор дибутилфталат (ДБФ).

Розробка таких сорбентів для очищення вод є актуальним напрямом, оскільки новий матеріал на основі відходів поліетилентерефталату (ПЕТ) є ефективним та має низьку вартість.

Особливий інтерес викликають сорбенти, що мають магнітні властивості. Магнітні сорбенти набагато простіше збираються з поверхні води за рахунок наявності магнітного поля. Розглянуто можливість створення сорбенту на основі великотонажних відходів виробництва неорганічних речовин, що складається з неорганічної та органічної частин та характеризується магнітними властивостями [52].

Названий тип сорбенту має наступний хімічний склад (% за масою): 32-35 Ca^{2+} ; 43–44 O^{2-} ; 12-14 C; 7–10 Fe^{3+} ; 0,2-0,6 H^+ ; 0,2-0,4 Na^+ .

Для надання сорбенту магнітних властивостей додається залізо. Сорбент піддають гідрофобізації, що призводить до зниження

водопоглинання та незмочування поверхні. З цією метою компоненти сорбенту змішують, нагрівають до певної температури та вводять ПАР.

У процесі гідрофобізації полярного дисперсного сорбенту з ПАР, спостерігається утворення адсорбційних шарів. Полярні групи знаходяться на поверхні твердої фази, а вуглеводневі ланцюги розташовуються в шарі ПАР.

У результаті спрямованої модифікації складу та властивостей можна створити феромагнітний сорбент для збирання нафти та нафтопродуктів. Такий сорбент має високу гідрофобність та нафтоємність, а також вважається екологічно чистим.

2.3. Інноваційна методика застосування магнітного сорбенту під час нафто розливів

Видалення суспензійних адсорбентів у стічних водах із систем із безперервним потоком є проблемою, яка за умови правильного вирішення дозволить ефективно відновлювати відпрацьований адсорбент. Відпрацьовані адсорбенти можна регенерувати та повторно використовувати, це знизить матеріальні витрати. Поширеною проблемою, що виникає під час використання тих чи інших сорбентів для очищення від нафти та нафтопродуктів, є їх збирання з водної чи земної поверхонь. Одним із рішень названої проблеми є застосування сорбентів, які мають магнітні властивості. У науковій літературі наголошуються дослідження, метою яких було виявлення магнітних властивостей адсорбентів. Їхню практичну користь необхідно вивчити до початку застосовування на комерційній основі. Останнім часом сорбенти з магнітними властивостями широко використовувалися для видалення речовин, що забруднюють воду, зокрема для усунення органічних забруднень (барвників, хлорованих вуглеводнів, ароматичних речовин), пестицидів, а також важких металів. Існує безліч технологій очищення води, після чого вона стає придатною для

пиття. Прикладами таких методів очищення є процеси адсорбції, осадження, екстракції розчинником, іонного обміну, зворотнього осмосу, мембранного поділу, випаровування та фото каталізу[55].

Відомі різні технології очищення питної води та стічних вод з використанням сучасних технологій з магнітними матеріалами, що застосовуються для видалення іонів токсичних металів, органічних та неорганічних розчинених речовин, бактерій та вірусів. Метод вилучення нафти, з використанням магнітного нанокompозиту на 30% є дешевшим за інші, вже апробовані, способи очищення нафти. Новітні лабораторні підходи до усунення нафти з водної поверхні, основою яких є магнітні наноматеріали базуються на синергічній активності сконструйованих супергідрофобних каркасів, які функціонують магнітними частинками. Такі сорбенти з магнітними властивостями набагато ефективніші за інші сорбенти, тому що їх можна витягувати з водного середовища за допомогою магнітів і електромагнітів. Перспективним є використання дисперсних феромагнітних сорбентів (ФМС) для збирання нафти та інших нафтопродуктів із дна водотоків. У Ризькому технічному університеті робота зі створення сорбентів, що мають феромагнітні властивості, та їх використання у розробках технологій з очищення водних поверхонь від нафти розпочалася наприкінці 1990-х років. Застосовувалися прості сорбенти, отримані з різних типів залізних порошків, а також дрібноздрібнені прокатні стани[56].

Магнітні властивості матеріалів визначаються хімічним складом та густиною речовини. Ефективність технологічних процесів, контрольованих магнітними чи електромагнітними полями, залежить від них. Виявлена можливість застосування залізних порошків для сорбції різних речовин. Крім того, було встановлено, що ефективне використання методу вимагає вирішення багатьох завдань: оцінити ефективність сорбції і знизити витрати на сорбенти, підвищити їх плавучість за допомогою високошвидкісних

магнітних пристроїв, розробити пристрої для розпилення сорбенту і збору осаду.

2.4. Методи активації та модифікації глауконіту

Для усунення наслідків розливу нафтопродуктів мають дуже широке застосування речовини з властивостями сорбентів. Робота таких речовин полягає у зв'язуванні, утворенні в'язкої маси, що зберігає високий показник пожежної безпеки, а також у поглинанні, замиканні забруднювача всередині матеріалу.

Сорбційні речовини відрізняються високим уловлюванням нафти, можливістю триматися на плаву та низькими показниками водопоглинання.

Під час вибору нафтосорбенту, окрім інших важливих характеристик, якими поглинач повинен володіти, до уваги береться показник сорбційної ємності. Оцінюючи ефективність нафтових сорбентів, використовують коефіцієнт сорбції, який визначають методом занурення сорбенту у чистий нафто- продукт .

Усі матеріали, що застосовуються як сорбенти, характеризуються такими параметрами як утримування нафти, плавучість, насичення, віджимання нафти, ступінь поглинання води, ферментація. Іншими важливими характеристиками сорбентів є:

- граничний час знаходження у воді до початку небажаних процесів, від яких залежить руйнація структури і зворотна віддача нафти;
- Зручність транспортування;
- Вартість матеріалу.

Є актуальним використання як сорбенту нафтопродукту природного алюмосилікату – глауконіту, що є природним аутогенним монопризматичним мінералом зеленого кольору зі складною структурою.

Він належить до групи гідролідів, до підкласу шаруватих силікатів. Глауконіт видобувають у прибережних морських відкладеннях, а також у ґрунтах на інтрузивних породах, що утворилися після прориву магми у глибини земної кори. Глауконіт – глинистий мінерал змінного складу, в якому міститься більше 20 хімічних елементів, до яких входять, наприклад, такі: Cu, Ag, Ni, Co, Mg, Zn, Mo, As, Cr, Sn та ін. Для названих елементів періодичної системи характерна наявність легко видобутої форми змінних катіонів, які можуть заміщатися елементами, що перебувають у надлишку.

Висока сорбційна здатність відносно нафтопродуктів, важких металів, радіонуклідів зумовлена шаруватою структурою. Глауконіт має високу сорбційну ємність і катіонообмінні властивості, що дозволяють використовувати його як селективний сорбент, призначений для очищення нафтопродуктів та інших речовин від шкідливих домішок. Цей природний мінерал є ефективним засобом для сорбування нафти та нафтопродуктів, він здатний доводити їхню концентрацію до допустимих санітарних нормативів. Один кілограм глауконіту може поглинути із ґрунту до шести кілограмів нафтопродукту, йому властива хороша змочуваність вуглеводнями нафти та висока технологічність.

Як відомо, глауконітовий сорбент не розчиняється у воді, швидко розподіляється по поверхні, вбирає та нейтралізує масляну плівку, усуваючи розливи нафти. Виняткові сорбційні властивості глауконіту пояснюються тим, що в його структурі крім слюдяних шарів є ще монтморилонітові шари. Саме вони дозволяють мінералу спочатку абсорбувати шкідливі рідини та гази з навколишнього середовища, а потім блокувати їх у своєму міжшаровому просторі. Глауконіт не обмежений терміном придатності, є пожежобезпечним, його використання не викликає алергічних реакцій, відсутня негативна дія на природу, не порушується природна екологічна рівновага під час довготривалого знаходження глауконіту в ґрунті. Його можна застосовувати як засіб для знезараження водних об'єктів від сирої нафти та багатьох відомих видів палив (аварійні

розливи, баластові та стічні води). Глауконіт здатний реабілітувати забруднений нафтохімією та важкими металами ґрунт. Ґрунт, що піддавався очищенню за допомогою сорбенту, не вирушає на полігон із небезпечними відходами. Оброблені сорбентом площі є санованими та придатними для будь-якого застосування.

Глауконіт не розчиняється кислотами, не замерзає, не набухає і не втрачає механічних властивостей. Просочений нафтопродуктами сорбент можна продавати та спалювати в печах, він при згорянні не утворює шкідливих та небезпечних сполук, має низьку десорбцію, не виділяє назад поглинені ранні шкідливі речовини, що запобігає вторинному забрудненню[58].

Після сорбції нафти глауконіт розкладає складні речовини (нафтопродукти) на більш прості і менш небезпечні, він є катіонним деструктором, тобто руйнує нафту методом каталітичної деструкції. Коли глауконіт сорбує нафтові та інші забруднювачі, окрім того, що зупиняє їх, ще й закриває для них усі шляхи поширення у ґрунті та водах, у тому числі підземних. Глауконіт є блокатором отруйних речовин, здатних проникати у структуру рослин.

Для створення більш ефективних сорбентів на основі глауконіту, його активують і модифікують.

Використовуючи різні методи активації та модифікації, можна покращити якість природних сорбентів. Завдяки цьому процесу, створюються матеріали з певними фізичними, хімічними та технологічними властивостями. Під активацією розуміємо збільшення швидкості фізико-хімічних процесів за допомогою виведення систем зі стабільного стану впливом на параметри процесу, на фізичний або хімічний стан матеріалу. Засобами активування можуть бути термічний і механічний вплив, радіоактивне випромінювання, електромагнітне поле і т.д.

Під модифікацією мається на увазі видозміна, перетворення предмета або явища, що не торкається сутності, але характеризується появою нових властивостей. В процесі модифікації того чи іншого матеріалу його структурна будова не змінюється. Під час модифікації вдаються до використання солей та органічних сполук. Під час активації спостерігається протилежне: у структурі вихідного матеріалу відбуваються зміни. Існує фізичний та хімічний методи активації сорбентів. Модель кислотної активації показана на рис 2.1.

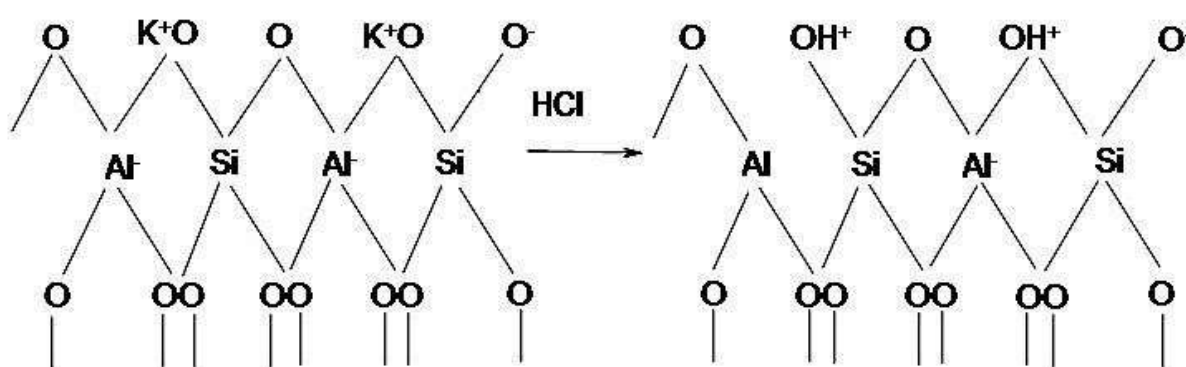


Рис.2.1. Схема кислотної активації глауконіту

Внаслідок процесів dealюмінівання у цеолітів зростає обсяг ефективних пір. Кислоти впливають на структуру цеолітів, що призводить до штучного збільшення сорбційної ємності. Відомі методи отримання сорбентів, коли термообробка проводиться як перед кислотною активацією, так і після неї [54].

З активації природного мінералу глауконіту 16% сірчаною кислотою (1:2), його сорбційна активність помітно зростає – приблизно на 30 %-ків.

Результати термічної обробки глауконіту за різної температури:

– Під час дії на глауконіт за температури 120-190°C відбувається видалення зв'язаної води та органічного компонента. Колір мінералу змінюється та стає оливково-зеленим[59].

– Обробка глауконіту за температури 300-600 ° С призводить до усунення води з кристалічних ґрат, тобто виділення кристалізаційної води. Оксид заліза стає неупорядкованим та слабо кристалізованим. Коли глауконіт піддається дії температури 700°C, з'являється добре кристалізований гематит.

– За температури 880-980 °С у глауконіту руйнується кристалічна решітка.

Активація глауконіту проводиться в режимі кипіння за методикою:

1. Після проведення очищення дослідного зразка від механічних домішок та подрібнення, внаслідок чого отримується гомогенний фракційний склад.

2. Додавши соляну кислоту та розчин гідроксиду натрію в об'ємному співвідношенні 1:10 (тверда фаза: розчин). Отриману масу ретельно перемішували.

3. Активацію проводити протягом 1 години, частину зразків промивали дистильованою водою об'ємному співвідношенні 1:5 (суспензія: дистиллят).

4. Проводили просочення глауконіту.

5. Активовані сорбенти сушили за нормальних умов.

Важливою властивістю природних мінералів є пористість та стан поверхні, яку можна збільшувати за допомогою різних видів активації. Необхідно відзначити, що термічна та механічна активація алюмосилікатів підвищує сорбцію на 25–30%, а лужна та сірчаноокислотна активація – на 40%. Найважливіша і основна мета активації полягає у збільшенні числа дефектів кристалічної структури глауконітових порід, оскільки це дозволяє збільшити питому поверхню та пористість.

Хімічна модифікація сорбентів може кардинально змінити їх сорбційні властивості. Умовно поділяються на «м'яке» та «жорстке» хімічне модифікування. Під час «м'якого» модифікування спостерігається зміна поверхні («зовнішньої» і «внутрішньої»), у разі «жорсткого» модифікування

змінюється як природа поверхня, а й пористість. Наприклад, модифікування сорбентів за допомогою неорганічних та органічних катіонів, силікоорганічних сполук, азотовмісних речовин відносять до групи «м'якого» модифікування. Під час хімічній активації спостерігається трансформація кристалічних ґрат природного сорбенту, що призводить до утворення великих порожнин.

Метод гідротермальній обробки (ГТО), що полягає в нагріванні за високої температури зразків у воді або водних розчинах. Співвідношення $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ істотно впливає такі показники сорбентів, як пористість і питома поверхня.

Використання тих чи інших хімічних реагентів може змінювати хімічний склад природних сорбентів, а також дозволяє регулювати їх характеристики та властивості. Наприклад, можна підвищувати концентрацію SiO_2 і молярне співвідношення $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Модифікація глауконіту відбувається двома найбільш поширеними засобами – лужною та кислотною активацією, що призводить до зміни адсорбційної здатності іонів амонію. Найкращі адсорбційні властивості щодо йонів амонію має модифікований хімічним способом зразок. Цей зразок був активований концентрованою соляною кислотою, піддавався кипінню та промиванню. Час активації – 60 хвилин. Ступінь очищення активованого зразка глауконіту щодо неактивованого зразка глауконіту зросла на 13,3%.

Термічна активація (1000°C) опоки і трепелу разом NaCl і Na_2CO_3 призводить як підвищення сорбційної здатності, а й знижує набухання даних мінералів.

Композиційні сорбенти на основі природних матеріалів з використанням різних органічних та сполук привертають увагу дослідників. Застосування активованих та модифікованих природних сорбентів забезпечує максимальне використання потенційної сорбційної ємності природної сировини, гарантуючи інтенсивну об'ємну сорбцію забрудненої

рідини. Перспективним та доступним сорбційним матеріалом, що застосовується для усунення нафти та нафтопродуктів з водної поверхні, вважається гранульований глауконіт.

Відомі різні технології виготовлення названого сорбенту. Так, під час виробництва гранульованого сорбенту виконується ряд операцій: сушіння – подрібнення – гранулювання – сушіння – термообробка – сепарація.

Гранулювання може проводитися, наприклад, за допомогою екструдера шнекового або кільцевим гранулятором.

Запропоновано технологію очищення ґрунтів від нафти та нафтопродуктів з використанням сорбуючого матеріалу, що складається з декількох компонентів: гранульований сорбент на основі природного глауконіту 95% очищення, біогумус та біопрепарат. Така технологія дає можливість очищати ґрунт і ґрунт від нафтопродуктів відразу на місці знаходження, вивезення не потрібно. Ця обставина зменшує витрати до 60%.

Проведено порівняння ефективності кількох типів сорбентів під час видалення нафти та нафтопродуктів з водної поверхні. Були використано сорбенти: активоване вугілля, сорбент ManganeseGreensand, сорбент Birn та сорбент на основі глауконіту. Найкращий результат під час усунення нафтових забруднень було досягнуто у разі застосування сорбенту на основі природного глауконіту: вміст нафтопродуктів у воді знизився до 0,06 мг/дм³. Ступінь очищення води від нафти та нафтопродуктів гранульованим глауконітовим сорбентом було збільшено на 10-20% порівняно з різними сорбентами. Основні вимоги, що висуваються до сорбентів:

- 1) не токсичність;
- 2) ефективність;
- 3) дешевизна;
- 4) плавучість;
- 5) здатність до багаторазового використання;
- 6) легкість утилізації.

Висновки до розділу 2.

1. Перспективним є використання сорбентів, отриманих з природної целюлозовмісної сировини: деревної тирси, відходів переробки рису, гречки, бавовни, льону та ін. За еколого-економічними показниками перспективними є гідрофобні сорбенти на основі перліту, гідрофобізовані сорбенти отримані з природних органічних матеріалів.

2. Ідентифіковано джерела екологічної небезпеки та можливі шляхи потрапляння нафтопродуктів у довкілля.

РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ СОРБЦІЙНОЇ ЗДАТНОСТІ ГЛАУКОНІТУ

3.1. Фізико-хімічні параметри та хімічний і фазовий склад глауконіту

Розміри частинок глауконіту коливаються від 0,045 мм до 0,25 мм.

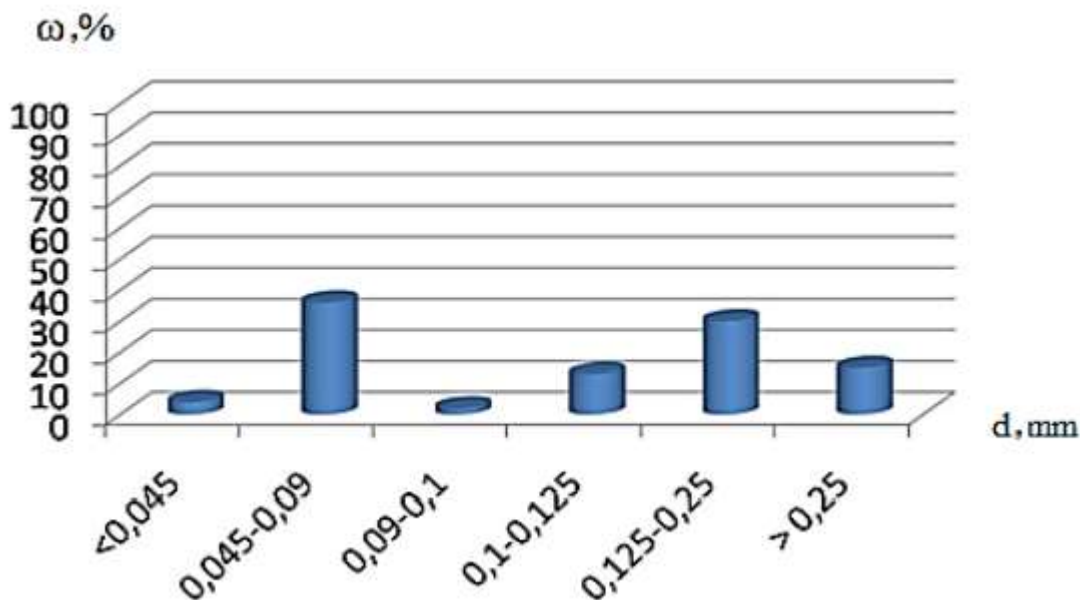


Рис.3.1. Гістограма розподілу частинок глауконіту за розмірами d ,
 d – діаметр отвору сита, ω , % – масова частка фракцій глауконіту.

За фракційним складом частинки глауконіту поділяються на три групи:

- 1) найбільший відсоток посідають частки глауконіту, розмір яких варіюється від 0,045 до 0,09 мм, що відповідає 31,62% від загальної маси зразка;
- 2) частки розміром від 0,125 до 0,25 мм становлять 25,57% від загальної маси зразка;
- 3) фракція розміром 0,25 мм становить 15,34% загальної маси.

Різні фракції глауконіту різняться за кольором. Більші екземпляри мають більш темне забарвлення.

У ході експерименту було виявлено унімодальний розподіл розміру частинок глауконіту. Після розсіювання ультразвуком великі частки розміром десятки мікрометрів осаджуються раніше. Після експерименту

великі частки не було виявлено, проте наведено статистику щодо частинок, що відповідає діапазону вимірювань ZetasizerNanoZSP. Виявлено одномодовий розподіл часток глауконіту за розмірами (Пік на діаграмі розподілу інтенсивності розсіювання світла в залежності від об'єкту). Середній розмір часток становить 922 нм (0,9 мкм)

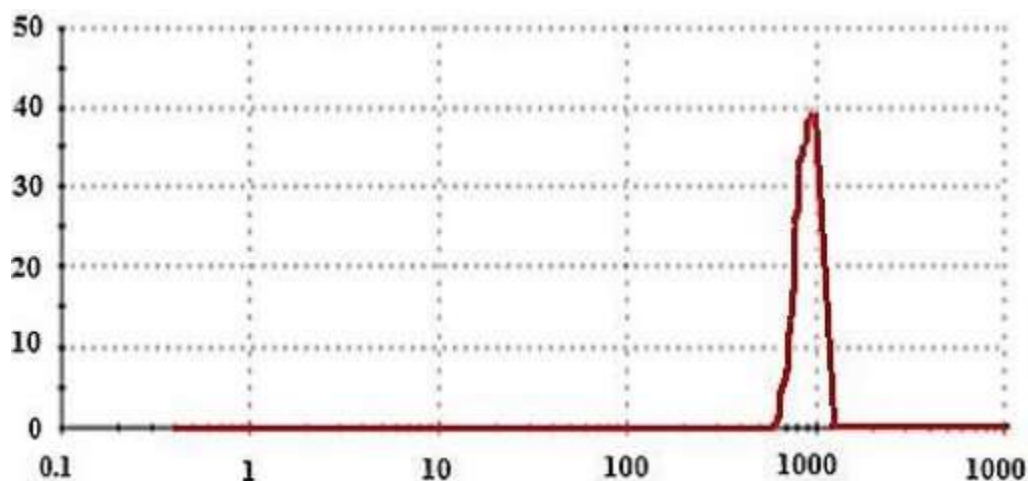


Рис.3.2. Розподіл розмірів частинок зразка глауконіту, порохований за методом динамічного світлорозсіювання, з піком, що відповідає середньому розміру 0,9 мкм

Таким чином, переважна фракція частинок знаходиться в мікрометричному діапазоні. Як показано на графіку розподілу інтенсивності глауконіту (рисунок 16), його інтенсивність стабільна і дорівнює 0%, а за піку глауконіту (0,9 мкм) спостерігається його інтенсивність (40%). Також було виявлено наявність частинок дрібних (~1 мкм) та великих (~10 – 30 мкм) фракцій. У контрастному режимі ВЕС (відбиті електрони) отримали наступну інтерпретацію зображення: відповідно до середнього атомного номером (що більший атомний номер, тим світліша площа), що дозволило ідентифікувати однорідне розподілення хімічних елементів. Що щодо морфології глауконіту, то вона різноманітна. У порошку глауконіту, не підданому механічному подрібненню, було продемонстровано присутність частинок довільної форми поверхні (неправильного, витягнутого, напівкруглого) і правильного огранювання.

У ході експерименту було встановлено, що глауконіт має неоднорідну внутрішню структуру. Як показує мікрофотографія, поверхня глауконіту неоднорідна, нерівна, шорстка, містить мікро-, мезо- та макропори, порожнини, тріщини.

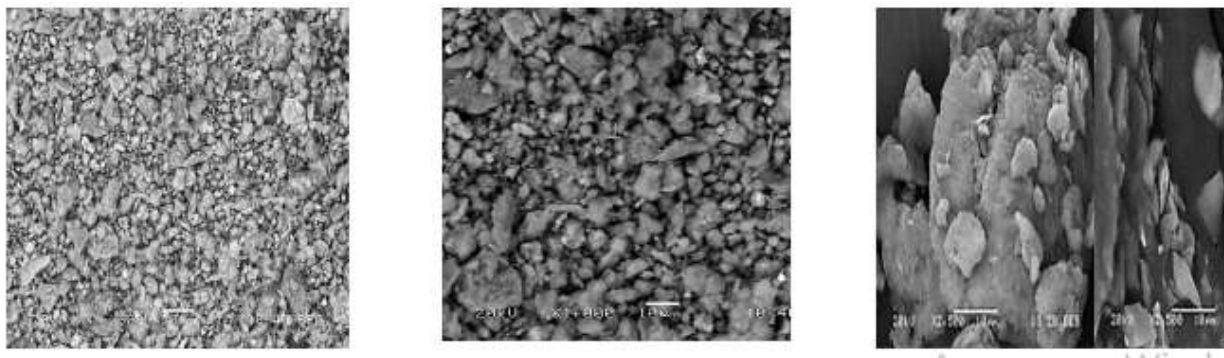


Рис.3.3. Мікрофотографія поверхні глауконіту

Аналіз хімічного складу глауконіту проведено за допомогою QuantExpress: присутні сімнадцять хімічних елементів, більшість з яких – кисень та кремній (табл.3.1).

Таблиця 3.1

Елементний склад глауконіту

№ п/п	Хімічний елемент	Концентрація, маси. %
1	O	46,88
2	Na	0,14
3	Mg	1,41
4	Al	4,89
5	Si	30,77
6	P	0,35
7	S	0,01

8	Cl	0,02
9	K	2,99
10	Ca	1,53
11	Ti	0,37
12	Mn	0,02
13	Fe	10,57
14	Zn	0,01
15	Rb	0,02
16	Sr	0,02
17	Zr	0,01
Сумарно		100,01

Аналіз показань рентгенівської дифрактометрії дозволив визначити фазовий склад зразка глауконітового матеріалу (рис.3.4)[61].

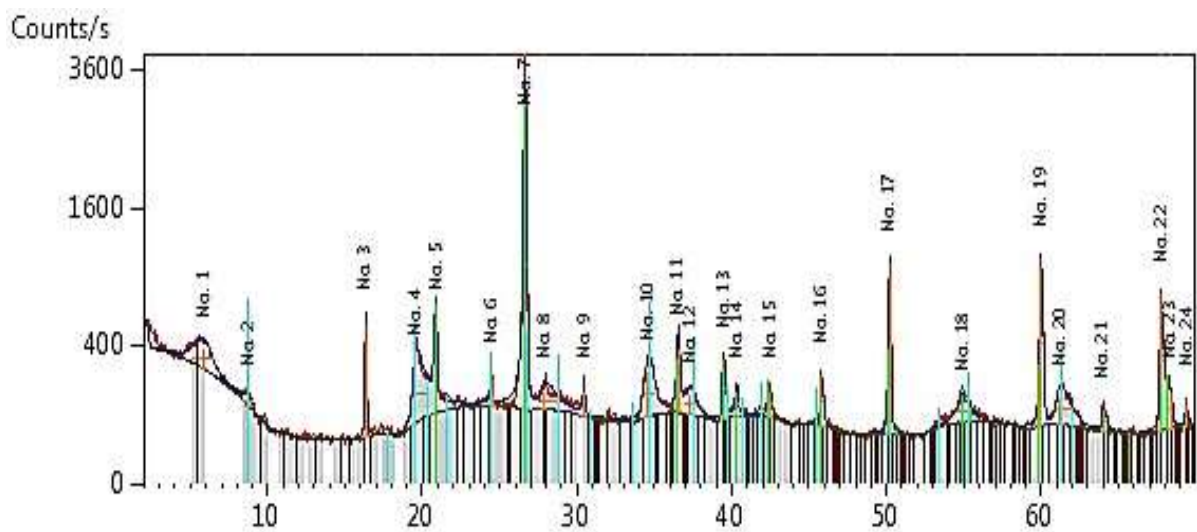


Рис 3.4. Дифрактограма порошку глауконіту

Сильний пік на діаграмі вказує на основні хімічні компоненти глауконіту. Відповідно до візуальної кореляції максимальних інтенсивностей, фази SiO_2 і $\text{K}(\text{Fe}, \text{Al})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ можна порівняти з фазами К-11.7; А1-1.8; Si-34.2; О-72.

Таблиця 3.2

Фазовий склад глауконіту

Зразок	Хімічна формула	Частина кристалічної фази, %
Вихідний Глауконіт	SiO_2	45
	$\text{K}_{11.7} \text{Al}_{1.8} \text{Si}_{34.2} \text{O}_{72}$	10
	$\text{K}(\text{Fe}, \text{Al})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	45

Різниця між ними становить 45/45/10% відповідно.

3.2. Сорбційна здатність і водопоглинання природного та хімічнообробленого глауконіту

У ході експерименту з вивчення водопоглинання глауконітомнами були відібрано 3 фракції: 0,045–0,10 мм; 0,10-0,25 мм; >0,25 мм та вихідний матеріал. Максимальне водопоглинання фракціями глауконіту спостерігалось протягом 5 хвилин, далі ця величина мало змінювалася. Визначено, що фракція глауконіту, розмір зерен якого дорівнює 0,045-0,10 мм, поглинає найбільшу кількість води в порівнянні з іншими фракціями інших розмірів. Граничне насичення зразка вихідного глауконіту водою зафіксовано приблизно через 35 хвилин з моменту початку контактування. Після 40 хвилин значних змін у водопоглинання не було виявлено. Різниця у максимальному часі водонасичення вихідного глауконіту та трьох глауконітових фракцій пояснюється тим фактом, що первинний глауконіт є сумішшю всіх фракцій, має високий відсоток піску, що ускладнює адсорбцію води.

Результати поглинання нафти та нафтопродуктів зразками природного мінералу глауконіту в залежності від часу контакту та розміру частинок показані. У перші п'ять хвилин спостерігається різке нафтопоглинання глауконітом. Подальше збільшення часу контакту для зразка глауконіту з розміром частинок 0,045-0,1 мм. суттєвим зростанням поглинання нафти. У той час як для зразків з розмірами частинок 0,10-0,25 мм і більше 0,25 мм характерно незначне підвищення нафтопоглинання. На підставі результатів проведеного дослідження можна укласти, що простежується чітка залежність нафтопоглинання від розмірів глауконітових частинок. За шкалою зростання поглинання нафти та нафтопродуктів розглянуті зразки мінералу глауконіту можна розташувати в такому ряді:

«0,10-0,25 мм < 0,25 мм і більше < 0,045-0,10 мм»

У ході експерименту з поглинання нафти та нафтопродуктів було визначено, що фракція розміром частинок 0,045-0,1 мм дає найкращий результат. Фракція розміром частинок 0,045–0,10 мм поглинає максимальну кількість води, нафти та нафтопродуктів завдяки вищій пористості порівняно з рештою фракцій. Тому саме цей зразок глауконіту (0,045-0,10 мм) зазнав термічної активації та хімічної обробки

3.3. Вплив хімічної обробки глауконіту на адсорбцію нафти

Експериментально нами з'ясовано, що нафтопоглинання у глауконіту, хімічно активованого за допомогою лугу (NaOH), краще, ніж у зразка, обробленого HCl та NaCl. Активація глауконіту NaOH збільшує поглинання оливи та бензину в 2,33. Зразки глауконіту, оброблені NaCl та HCl, гірше поглинають нафту. Для глауконіту, хімічно активованого NaOH, навпаки, характерне збільшення поглинання нафти.

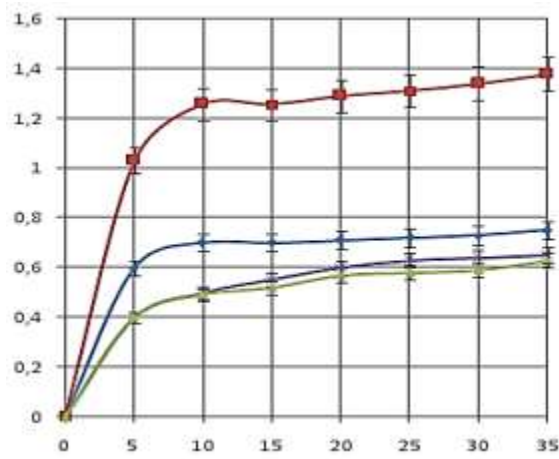
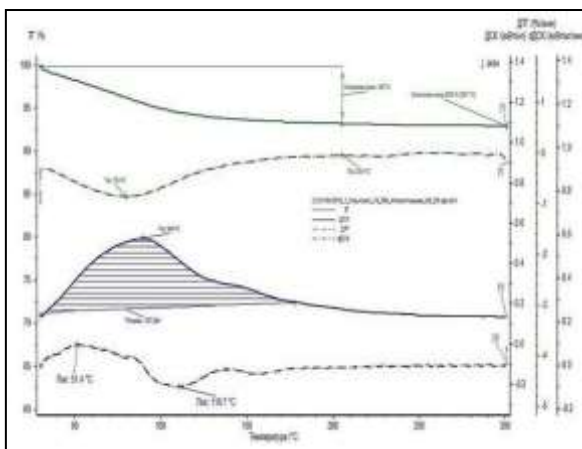


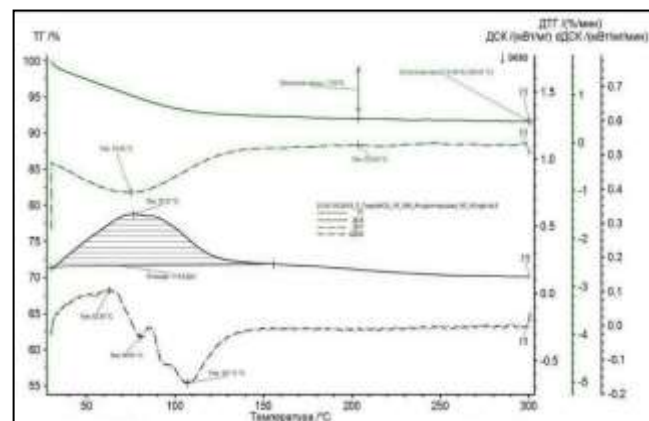
Рис. 3.5. Залежність поглинання нафти, оливи та бензину від часу контакту хімічно оброблених зразків глауконіту з розміром частинок 0,045-0,1 мм.

3.4 Дослідження стану води у хімічно оброблених зразках глауконіту методом термічного аналізу

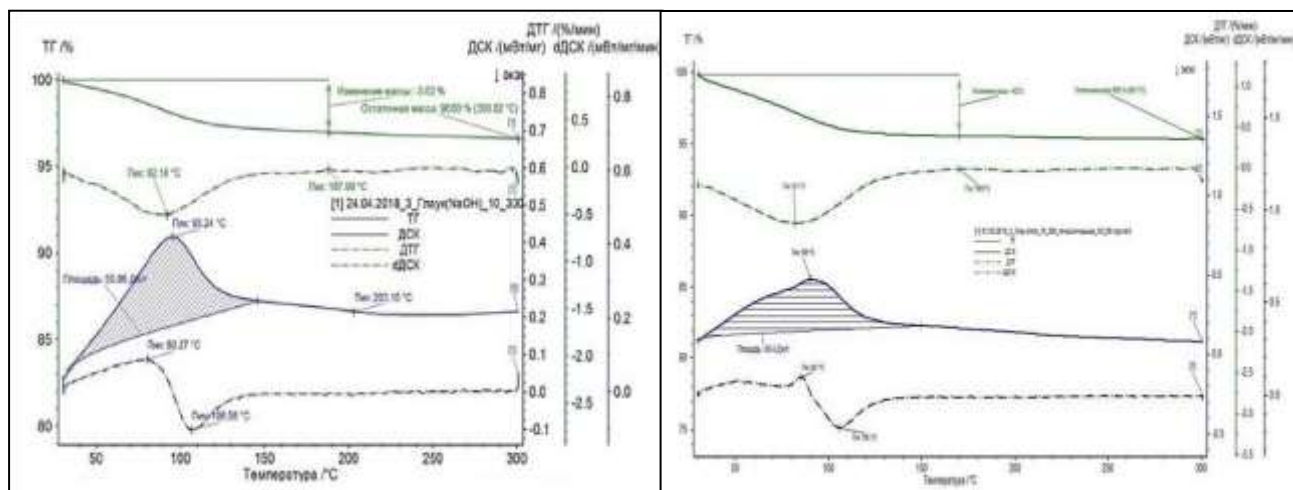
Результати проведеного термічного аналізу продемонстровано на термограмах. На криві нагрівання впливає хімічний склад природного мінералу глауконіту та особливості його структури як показано на рис.3.7 кривих нагрівання зразка вихідного глауконіту та зразка мінералу, що пройшов хімічну обробку. Процес видалення води супроводжується ендотермічним ефектом та втратою маси. Обробка глауконіту хімічними сполуками призвела до збільшення теплового ефекту процесу дегідратації. Під час нагрівання, втрата маси зразків глауконіту оброблених NaCl і NaOH зменшилася порівняно з вихідним, а обробленого HCl – збільшилася.



a)



b)



в)

г)

Рис 3.6. Термоаналітичні криві глауконіту: а) вихідного; б) активованого HCl; в) активованого NaOH; г) модифікованого NaCl

Висновки до розділу 3

1. Одержано експериментальну залежність сорбентів щодо дизпалива, 90% ступінь адсорбції дизпалива на глауконіті настає за відношення кількості глауконіту до дизпалива 15 кг/л для застосування в технологіях очищення ґрунтів від нафтових розливів, має задовільну зв'язуваність дизпалива глауконітом у процесі десорбції.

2. Визначено інтервали температур видалення води для хімічно оброблених зразків: гідроксидом натрію – 35–148°C, соляною кислотою – 30– 156°C, хлоридом натрію 30-150°C. Максимальна температура видалення вологи для

вихідного глауконіту становить 179°C. Втрата маси в останньому випадку – найменша. Лужна активація аналізованого мінералу змінює його склад, що, ймовірно, супроводжується утворенням алюмосилікатів.

РОЗДІЛ 4. ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

4.1 Проблеми забруднення водних об'єктів нафтопродуктами

Внаслідок господарської діяльності людини світовий економічний розвиток несе за собою збільшення негативного впливу на навколишнє природне середовище, і призводить до ряду проблем, які потребують негайного вирішення. Суттєвим аспектом у розгляді даного питання є вплив процесів експлуатації нафти та нафтопродуктів, які за даними ЮНЕСКО, належать до числа десяти найбільш небезпечних забруднювачів. Зростання обсягів видобування, транспортування та переробки нафти призводять до нагромадження нафтового забруднення, що з кожним роком набуває все більших масштабів. Оскільки практично всі процеси використання нафти і нафтопродуктів супроводжуються їх постійними втратами внаслідок випаровування, аварійних розливів, промислових скидів забруднених вод тощо, що призводить до забруднення довкілля та негативного впливу на життя людей. А об'єкти, які пов'язані з видобуванням, переробкою, зберіганням та використанням вуглеводневих сполук є потенційними джерелами забруднення. Нафтові забруднення мають подвійну загрозу: перш за все вони отруйні, за їх концентрації більше 0,05 мг/л псуються смакові якості води, вона набуває неприємного присмаку нафти, за концентрації більше 0,5 мг/л гине риба, а за вмістом у воді 1,2 мг/л – планктон і бентос. Нафта – екологічно небезпечна речовина, яка, випаровуючись, з опадами потрапляє до ґрунту, а далі відповідно до води, істотно впливає на всі життєві процеси, що проходять у них. Так, потрапивши у ґрунтове середовище, рідкі вуглеводневі сполуки знижують дихальну активність і процеси мікробного самоочищення, змінюють співвідношення між окремими групами природних мікроорганізмів та напрямки метаболізму, пригнічують процеси азотфіксації, нітрифікації, руйнування целюлози, зумовлюють накопичення важкоокиснювальних

продуктів. Під час потрапляння на водну поверхню, наприклад, 40 літрів нафти, формується пляма, що може розтікатись на площу до 1 км², утворюючи суцільну нафтову плівку, що стає перешкодою для нормального газообміну у водному середовищі. За цих умов змінюються процеси розчинення і виділення кисню, вуглекислого газу, теплообміну, змінюється відбивна здатність (альbedo) морської води. Термін розкладання такого забруднення може досягати 10-12 років. Відомо, що нафтове забруднення Світового океану найбільш розповсюджене явище. Від 2 до 4 % водяна поверхня Тихого й Атлантичного океанів постійно вкрита нафтовою плівкою. За допомогою сучасних методів аналізу в пробах морської води і морських організмах, вдається виявити багато слідів людської діяльності, включаючи нафту і нафтопродукти[66]. Серед речовин, забруднюючих гідросферу, одне з перших місць належить нафті та продуктам її переробки. Як відомо, нафта належать також до найбільш поширених і небезпечних токсикантів, які забруднюють воду. Вони являють собою суміш надзвичайно токсичних вуглеводнів, і можуть перебувати у різних міграційних формах: розчиненій, емульгованій, сорбованій та у вигляді плівки. Форми знаходження, поведінка нафти в морському середовищі, її вплив на морські екосистеми дуже складні, різноманітні і динамічні через багатокомпонентність нафти. Порівняльна оцінка токсичного впливу основних компонентів забруднення морського середовища показує, що найбільшу небезпеку для морських екосистем та біоресурсів має саме нафтове забруднення, оскільки об'єм нафти, що надходить у океан, більш ніж на порядок перевищує надходження інших токсикантів разом узятих. Вуглеводні нафти відносять до найбільш поширених токсикантів. Їх присутність багаторазово реєструвалася не тільки в морській воді, гідробіонтах, але і в деяких районах світового океану (наприклад, у Північній Атлантиці поле нафтового забруднення стало практично безперервним. Усі види нафтопродуктів, відрізняючись один від одного за ступенем отруйності, активно абсорбують різні хімічні речовини, особливо

отрутохімікати. Це призводить до зростання вмісту шкідливих хімічних речовин у різних біологічних продуктах моря, частина з яких використовується у якості продуктів харчування. Нафтопродукти становлять серйозну небезпеку для морських організмів. З екологотоксикологічної точки зору нафта являє собою токсикант неспецифічної дії [67]. Особливо гострою є проблема забруднення в прибережних зонах морів. Кількість нафтових вуглеводнів, що надходять до Світового океану, за різними джерелами оцінюється в 5-10 млн. тон щорічно. Майже половина цієї кількості пов'язана з транспортуванням і розробкою родовищ нафти на шельфі. Континентальне нафтове забруднення надходить у океан через річковий стік та функціонування екосистеми. Небезпечне забруднення природних вод є можливим, як при скиданні в них неочищених вод, так і при розливі, змиві власне токсичних речовин у водойми, ґрунтові та підземні води. Їх кількість у водних об'єктах залежить від способу їх потрапляння у водойми, відстані від пунктів скиду забруднених стічних вод, особливостей гідрохімічного режиму водойм. Тільки під час миття танкерів, а також перевантаженні і очищенні їх, у моря та океани потрапляє приблизно 2 млн. тон нафти на рік. За статистичними даними в Україні щорічно споживається до 10 млн. тон нафти, 40 тис. тон з яких складають офіційно зафіксовані втрати внаслідок розливів. Але найбільші економічні та екологічні збитки наносяться аварійними розливами нафти на танкерах та нафтопроводах. Так, 11 листопада 2007 р. внаслідок сильного шторму в Керченській протоці в Україні були пошкоджені, викинуті на мілину або затонули 13 суден. У море вилилось щонайменше 1300 т мазуту. Інцидент призвів до людських жертв, майнових втрат та екологічних збитків, загальний розмір яких складав від 25,5 до 28,6 млн. дол. США. Більш за все від розливу постраждали рибальство й туристична галузь [67]. Джерела забруднення водних об'єктів нафтою та її похідними – різноманітні. Стічні води промислових підприємств несуть у собі залишки автомобільного палива, мастил та ін. Сира нафта потрапляє у

моря та океани під час її добування, транспортування, з баластними та мийними водами. Серед джерел забруднення водних об'єктів на сьогодні найбільшу небезпеку являють, безумовно, аварійні викиди і відкрите фонтанування нафти, мінералізованих пластових вод, а також порушення герметичності систем збору і транспорту нафти на суші і особливо на морі, а також втрати під час зберігання нафтопродуктів. У результаті таких аварій у моря, річки, озера можуть потрапляти буровий розчин, вибурена подрібнена порода, нафта, паливно-мастильні матеріали, хімічні реагенти, стічні води тощо. Найбільш вразлива частина магістральних нафтопроводів – переходи через річки, канали, озера і водосховища. Під час розливу, аваріях на нафтоналивних судах, сховищах нафти, нафтопроводах, пунктах заправки і перекачування палива вони досить швидко розтікаються під дією сили тяжіння і поверхневого натягу, збільшуючи свою площу і утворюючи плями забруднення на водній поверхні[68]. Розлита нафта утримується на поверхні води у вигляді плівки протягом тривалого часу. Відразу після розливу товщина шару нафти становить кілька сантиметрів. Після деякого часу товщина зменшується до 1-0,1 мм. Вважають, що розтікання під дією поверхневого натягу припиняється за товщини плівки 20-30 мкм. Іншим основним джерелом нафтових забруднень морського середовища є річковий стік. Він збирає нафтові забруднення від різних об'єктів, розташованих далеко від моря. Внаслідок промислово-побутової діяльності людини утворюються великі маси НП, які з суші разом із побутовими та зливними стоками надходять у моря по річкам. Обсяг забруднення гідросфери за рахунок поверхневого стоку перевищує 2 млн. тон нафти на рік. Зі стоками промисловості і нафтопереробних заводів у море щорічно потрапляє до 0,5 млн. тон НП. Однією з причин забруднення вод НП є їх потрапляння у дренажні води, змив зливовими стоками з територій міст і промислових підприємств. Ці забруднення локалізуються, в основному, у прибережних зонах морів і містять НП в емульгованому, розчиненому і плівковому вигляді. Хоча стічні води промислових підприємств очищаються в різних

очисних спорудах, повної очистки стічних вод від нафти і НП досягти не вдається. Відомо, що стічні води підприємств нафтохімії зберігають токсичність навіть після шести місяців відстоювання, а в місцях розливів нафти і НП на ґрунт трав'яний покрив не з'являється протягом багатьох років. Склад нафтовмісних вод характеризується складністю, великим різноманіттям і залежить від виду, призначення та технології виробництва. В свою чергу, склад нафтових забруднень у стічних водах конкретних підприємств (нафтобази, станції технічного обслуговування автомобілів тощо) визначається головним чином товарними НП. Це автомобільне (бензини, лігроїни, керосини, газойлі, солярні дистиляти), дизельне (суміш керосинових та солярних фракцій крекінга нафти, каталітичний газойль), котельне паливо (мазут) і мастильні матеріали. Основна особливість нафто забруднень у стоках – менша густина порівняно з водою (бензин 0,70-0,76 г/см³, дизельне паливо 0,8-0,9 г/см³, реактивне паливо 0,80-0,85 г/см³, мазут 0,94-1,0 г/см³) і низька розчинність у воді. Для мілких фракцій нафти (бензинова) розчинність не перевищує 20-30 мг/л, для керосинів – 70-90 мг/л, а для тяжких фракцій – практично дорівнює нулю. В стічних водах НП за дисперсним складом можуть бути у вільному, емульсованому і розчиненому стані. Відомо, що в основній масі НП в стоках знаходяться у вільному (грубодисперсному) стані, утворюючи плаваючу плівку чи шар. Менша частина може опинитись в тонко дисперсному стані, утворюючи емульсію «нафта у воді». Стійкість емульсії зумовлена поверхневим натягом, кінетичною стійкістю частинок, невеликою їх концентрацією. Жорсткі вимоги до якості води питного і господарсько-побутового призначення щодо вмісту НП диктують необхідність видалення нафтових забруднень із поверхневих і стічних вод, які підлягають повторному використанню чи зливу у природні водойми. Виходячи з цього, слід зазначити, що ГДК нафтових забруднень у різних об'єктах НС залежить від виду НП чи призначення води. Відповідно до ГОСТ 38.01378-85 прийнято, що сумарний вміст НП у воді не має перевищувати 0,05 мг/л. Встановлено

ГДК для деяких видів НП: фенол (0,01-3 мг/л); бензол (0,3 мг/л); толуол (0,3 мг/л); ксилол (0,3 мг/л); для повітря – 0,05-5 мг/м. У глобальному масштабі втрати нафти та НП – нагальна проблема екологічної безпеки. Не останнє місце серед числа об'єктів, що забруднюють НС нафтою займають і підприємства авіатранспортної галузі. Території авіапідприємств можуть забруднювати водні об'єкти виробничими та господарсько-побутовими стічними водами, що містять різні механічні, фізичні та хімічні домішки. Ці забруднюючі речовини можуть з'являтися в результаті мийки наземних транспортних засобів і повітряних суден, обслуговування аеровокзалу і повітряних суден, очистки штучного покриття, будівельних і ремонтних робіт в аеропорту. Природні води також забруднюються в результаті осідання із атмосфери поллютантів з відпрацьованими газами авіадвигунів, наземного транспорту та котелень. У стічних водах виробничих дільниць аеропорту містяться бензол, ацетон, кислоти, луги, розчинені різні сполуки металів, як, наприклад, алюмінію, міді, берилію, хрому тощо, а також інші забруднюючі речовини. З літературних джерел відомо, що в стічних водах аеропорту міститься до 150 мг/л НП, органічних домішок до 200 мг/л, етиленгліколю до 40 мг/л, азоту амонійного до 195 мг/л і т.д. Таким чином, потрапляння у водні об'єкти такої кількості НП із стічними водами аеропорту викликає різноманітні і глибокі зміни у водних біоценозах, фауні і флорі водойм. Це зумовлено фізико-хімічними властивостями самої нафти[68].

Широке застосування отримали вуглецеві та мінеральні матеріали. До перших відноситься активоване вугілля, до других – неорганічні матеріали: силікагелі, цеоліти і гідроксиди металів, а також природні глинисті мінерали. Таким чином, фізико-хімічні характеристики, дешевизна, можливість утилізації, а у деяких випадках і регенерація сорбентів, робить їх застосування у процесах очистки води економічно обґрунтованими. Розрізняють сорбційні засоби на мінеральній основі, синтетичні сорбційні

засоби та сорбційні матеріали рослинного походження. Останнім часом застосування рослинних сорбентів набуває все більшої популярності. Причиною цьому слугують вимоги до чистоти та екологічності отриманих сорбентів і забезпечення належного рівня водоочищення. Привертає увагу можливість використання вуглецевих матеріалів на основі відходів сільськогосподарської продукції для поглинання нафтових забруднень з водної поверхні. Однак, невеликі запаси вихідної сировини, складність технологічного процесу отримання таких сорбентів, досить висока собівартість перешкоджають їх широкому застосуванню. Перспективними для очистки водного середовища є вуглецеві сорбенти на основі листя, соломи, що залишилися на полях після збору врожаю, та відходи деревообробної промисловості. Сировиною для отримання таких сорбентів є деревина (у вигляді тирси), шкаралупа грецького горіху, кокосу, арахісу, фруктові кісточки, насіння різних плодів і фруктів, очерет, вилущені початки кукурудзи. Також існують наукові розробки сорбентів на рослинній основі – торф, целюлоза, кора, лузга вівса, рису, гречки, деревне вугілля, тирса бамбуку, волокна бавовнику, шишки хвойних дерев та хвоя, відходи виробництва оливкової олії та ін. Практика використання відомих сорбентів показала, що в реальних умовах їхня сорбційна здатність виявляється, як правило, у 10–15 разів нижчою, порівняно з експериментальними даними. Причиною цього може бути багато чинників, зокрема зміна фізико-хімічних властивостей розливої нафти внаслідок її випаровування, окиснення, емульгування та ін. Відомо, що підвищення вмісту в нафті газу, летких фракцій і емульсованої води призводить до збільшення витрат сорбенту для її видалення з поверхні води. Тому, оцінюючи ефективність сорбентів, керуються трьома критеріями: нафтоємність, вологоємність і плавучість. У зв'язку з високим зростанням населення та збільшенням потреб у НП, забруднення водойм з кожним роком стає все більш гострою проблемою, і вже досягло глобального масштабу. Нищівних наслідків завдають НП, які, потрапляючи у воду, впливають на усі компоненти НС – припиняють

доступ кисню, порушують процеси обміну речовин, перешкоджають розвитку природної флори та фауни, роблять воду непридатною для подальшого використання. У зв'язку з цим існує необхідність розробки комплексних заходів реагування на забруднення як нагального так, і превентивного характеру. На сьогодні вже існує велика кількість науково–практичних розробок щодо шляхів і методів зменшення або ліквідації нафтового забруднення. Для очистки водних об'єктів від нафти та НП використовують різні механічні, фізико-хімічні та біологічні методи. Але проблема продовжує існувати, не втрачаючи свою актуальність. Тому існує необхідність удосконалення широкого спектру методів та матеріалів, які були б особливо ефективними під час процесів очищення та видалення нафти із забруднених територій.

4.3 Зберігання, транспортування та утилізація використаних сорбентів

Після відновлення територій та акваторій від забруднення нафтою та нафтопродуктами зберігається використаний сорбент у спеціальний контейнер і транспортується у спеціальне місце, де зберігаються тверді відходи. Шляхи ліквідації сорбентів, як твердих відходів. Є дуже мало способів ліквідації сорбентів, забруднених нафтою та нафтопродуктами. Теоретично, можна повторно використовувати сорбенти за умови, що вдається від сорбенту б1 повністю відділити нафту та нафтопродукти. Із цією метою використовуються фільтр та компресор. Також, можна використовувати центрифугу, прес тощо. Звичайно, будемо мати на увазі, що сорбенти все ще будуть містити часточки забрудника. Один із варіантів утилізації сорбентів, що не придатні до повторного використання, полягає у їх спалюванні, за умови, що такі сорбенти не містять вологи[70]. Для цього використовуються спеціальні високотемпературні печі, що спеціально призначені для цього, та відповідають усім вимогам. Перевага органічних сорбентів полягає у тому, що дозволяє утилізацію через компостування залежно від місцевих нормативів та від відсотку забруднення сорбентів.

Процес біодеградації може тривати кілька років. Тривалість цього процесу можна зменшити шляхом проведення аерації, яку здійснюють машини для культивуації і шляхом внесення добрива[69].

4.4 Висновки до розділу 4

1. Найбільшу увагу світової громадськості приваблює забруднення океанів сирою нафтою і нафтопродуктами, що виникають унаслідок ряду причин недбальства людської діяльності.

РОЗДІЛ 5. ОХОРОНА ПРАЦІ

Охорона праці являє собою систему правових, соціально-економічних, організаційно-технічних, санітарно-гігієнічних і лікувально-профілактичних заходів та засобів, спрямованих на збереження життя, здоров'я і працездатності людини у процесі трудової діяльності. (Закон України «Про охорону праці» № 264-ХІІ від 14.10.1992).

Сукупність чинників виробничого середовища і трудового процесу, які впливають на здоров'я та працездатність людини під час виконання нею трудових обов'язків, визначають як умови праці.

5.1 Аналіз умов праці

Умови праці – це сукупність чинників виробничого середовища та трудового процесу, які впливають на здоров'я та працездатність людини в процесі її професійної діяльності. На підприємстві повинно бути створено виробниче середовище, яке необхідно для якісної та здорової праці. До виробничого середовища слід віднести фізичні та людські фактори. Фізичні фактори це фізичні параметри умов праці: температурний режим у виробничому приміщенні, вологість, шум, вібрація, забруднення, запиленість, різні види випромінювань та ін. Фізичні фактори повинні контролюватися та підтримуватися на рівні, який необхідний для якісної праці та збереження здоров'я працівників[71].

Робоче місце — це зона трудової діяльності робітника, або групи робітників, оснащена всім необхідним для успішного здійснення роботи.

Водночас це первинна ланка виробничої структури підприємства, яка може функціонувати відносно самостійно.

Організація робочого місця — це система заходів щодо його планування, оснащення засобами і предметами праці, розміщення в певному порядку, обслуговування й атестації.

Планування робочого місця передбачає раціональне розміщення у просторі матеріальних елементів виробництва, зокрема устаткування, технологічного та організаційного оснащення, а також робітника. Робоче місце має робочу, основну і допоміжну зони. В основній зоні, яка обмежена досяжністю рук людини в горизонтальній і вертикальній площинах, розміщуються засоби праці, що постійно використовуються в роботі. У допоміжній зоні розміщуються предмети, котрі застосовуються рідко.

Велике значення має раціональне технологічне й організаційне оснащення робочих місць, що передбачає забезпечення їх основним технологічним устаткуванням, технологічним і організаційним оснащенням (інструментом, пристроями, допоміжними матеріалами, запасними частинами та устаткуванням для їх зберігання і розміщення, а також засобами сигналізації, освітлювальною апаратурою, робочими меблями, тарою тощо).

Лабораторія, в якій проводяться всі роботи, знаходиться на другому поверсі Кафедри хімії і хімічної технології.

Розміри хімічної лабораторії: $L = 8$ м – довжина приміщення; $B = 5$ м – ширина приміщення, висота $h = 3$ м. $S = 40$ м² – площа приміщення, загальна площа столів, шаф, приладів $S_{\text{п}} = 19$ м², а корисна площа $S = S' - S_{\text{п}} = 21$ м².

Об'єм приміщення становить $V = Sh = 63$ м³[72].

В даній лабораторії знаходиться 3 робочих місця, а отже на кожного працівника: площа – 13,3 м²; висота – 3 м.

Об'єм виробничого приміщення на одного працівника має становити не менше як 15 м³, а площа — 4,6 м². Отже, розраховані показники повністю задовольняють нормативну документацію.

Мікроклімат виробничого приміщення

Мікроклімат (метеорологічні умови) виробничого середовища суттєво впливає на стан організму працівника, його працездатність протягом робочого дня, зміни.

В процесі трудової діяльності людина перебуває у тепловій взаємодії з виробничим середовищем.

За оптимальних мікрокліматичних умов в організмі працівника, завдяки терморегуляції, підтримується постійна температура тіла (36,6 °С). Кількість тепла, що утворюється в організмі, залежить від фізичного навантаження працівника, а рівень тепловіддачі — від мікрокліматичних умов виробничого середовища. Віддача тепла здійснюється за допомогою випромінювання та випаровування вологи з поверхні шкіри. Чим нижча температура повітря і більша швидкість його руху, тим більше тепла віддається організмом. При високій температурі повітря значна частина тепла втрачається випаровуванням. Разом з потом організм втрачає воду, вітаміни, мінеральні солі. Таким чином, внаслідок зневоднювання, порушується обмін речовин. Тому працівники «гарячих» цехів повинні забезпечуватись газованою підсоленою водою[73].

Вологість повітря істотно впливає на самопочуття та працездатність. Через високу вологість зменшується віддача тепла за допомогою випаровування. Зниження вологості покращує процес тепловіддачі. Однак, і надто низька вологість викликає висихання слизових оболонок дихальних шляхів. Для забезпечення допустимих параметрів мікроклімату на виробництві впроваджується механізація важких робіт, обов'язкова наявність припливно-витяжної вентиляції з механічним спонуканням, а також додатково, кондиціонування повітря. У відповідності до ДСН 3.3.6.042-99 «Санітарні норми мікроклімату виробничих приміщень», фізіологічно

оптимальна відносна вологість становить 40–60 %, допустиме значення не більше 75%.

Від швидкості руху повітря у виробничому приміщенні залежить тепловіддача з поверхні шкіри. У жарких виробничих приміщеннях при температурі повітря +35 °С рух повітря сприяє збільшенню віддачі тепла організмом. Підвищення швидкості повітря при низьких температурах викликає його переохолодження. Різкі коливання температури в приміщенні, яке продувається холодним повітрям (протягом), значно порушують терморегуляцію організму і можуть викликати простудні захворювання. Можливості організму пристосовуватись до метеорологічних умов значні, однак не безмежні.

Верхньою межею терморегуляції людини, що знаходиться у стані спокою, прийнято вважати 30–31 °С при відносній вологості 85% або 40 °С при відносній вологості 30 %. При виконанні важкої фізичної праці ця межа значно нижча, рівновага (комфортні умови) зберігається при температурі повітря 12–14 °С[74].

Завдання роботодавця, для збереження здоров'я працюючих, створити на робочому місці оптимальні, або допустимі мікрокліматичні умови.

Оптимальні — це комплекс мікрокліматичних чинників, які в умовах тривалої та систематичної дії на людину створюють комфортні теплові відчуття та збереження нормального теплового стану організму без напруження механізмів терморегуляції.

Допустимі мікрокліматичні умови — комплекс мікрокліматичних чинників, які в умовах тривалої та систематичної дії на людину можуть викликати дискомфортні відчуття та зміни теплового стану організму, однак вони швидко минають і нормалізуються за рахунок напруження механізмів терморегуляції в межах фізіологічних пристосувальних можливостей.

Мікрокліматичні умови виробничого середовища залежать від таких факторів: особливостей технологічного процесу, видів обладнання, клімату, сезону або періоду року, числа працівників, опалення та вентиляції, розмірів і стану виробничого приміщення (теплоізоляція та ін.) та інших. Параметри мікроклімату:

- 1) температура повітря T , °С;
- 2) відносна вологість Y , %;
- 3) швидкість руху повітря V , м/с.

Нормування параметрів мікроклімату здійснюється згідно ДСТ 12.1.005-88, ГОСТ 12.1.005-88 та ДСН 3.3.6.042-99 (табл.5.1).

Таблиця 5.1.

Оптимальні і припустимі норми температури, відносної вологості повітря і швидкості руху повітря в робочій зоні виробничих приміщень для категорії робіт Іб.

Період року	Температура повітря, °С		Відносна вологість повітря, %		Швидкість руху повітря, м/с	
	Оптимальна	Допустима	Оптимальна	Допустима	Оптимальна	Допустима
Холодний	21-23	20-24	60-40	Не більше 75	0,1	не більше 0,1
Теплий	22-24	21-28	60-40	60 - при 27°С	0,1	0,3-0,1
Існуючі умови на робочому місці	21-22		49		0,1	

Параметри мікроклімату нормуються залежно від наступних факторів:

- 1) періоду року;
- 2) категорії важкості робіт по фізичному навантаженню;

3) виду робочого місця.

Згідно норм виконувана мною робота належить до категорії Іб, оскільки більшість часу необхідно проводити в сидячому положенні, іноді в стоячому або ходити, при одержанні незначних фізичних навантажень. В табл. 4.1 наведені оптимальні, допустимі та існуючі умови праці.

Шкідливі речовини в повітрі робочої зони

За ступенем впливу на організм людини шкідливі речовини поділяються на чотири класи небезпеки:

- 1) надзвичайно небезпечні;
- 2) особливо небезпечні;
- 3) помірно небезпечні;
- 4) малонебезпечні.

Під час виконання роботи використовувалися наступні шкідливі речовини: моторні оливи.

Моторні оливи – густі, темного кольору рідини, з густиною 850 – 950 кг/м³. Гранично допустима концентрація пари моторної оливи в повітрі робочої зони – 300 мг/м³. Клас небезпеки моторної оливи – III – помірно небезпечні речовини. Для моторних олив характерний токсичний вплив на живий організм[75].

Освітлення

Освітленням називають використання світлової енергії сонця і штучних джерел світла для забезпечення зорового сприйняття довкілля. Освітлення дає сприятливий психофізіологічний ефект, впливає на працездатність людини і на безпеку праці. Раціональне освітлення в цехах промислових підприємств є показником естетики виробництва й високого рівня культури праці. Освітлення є важливим стимулятором організму людини, і тому недостатній рівень його підвищує втому зорового аналізатора у процесі виконання роботи, чим сприяє травматизму[76].

В умовах виробництва застосовують природне, штучне і комбіноване.

Природне освітлення зумовлюють прямі сонячні промені й дифузне

світло небосхилу. Природне освітлення поділяється на: бокове (одно – або двостороннє), що здійснюється через світлові отвори (вікна) в зовнішніх стінах; верхнє – через ліхтарі та отвори в дахах і перекриттях; комбіноване – поєднання верхнього та бокового освітлення.

Штучне освітлення може бути загальним та комбінованим. Загальним називають освітлення, при якому світильники розміщуються у верхній зоні приміщення (не нижче 2,5 м над підлогою) рівномірно (загальне рівномірне освітлення) або з урахуванням розташування робочих місць (загальне локалізоване освітлення).

Комбіноване освітлення складається із загального та місцевого. Його доцільно застосовувати при роботах з високої точності, а також, якщо необхідно створити певний або змінний в процесі роботи напрямок світла. Для місцевого освітлення робочих місць слід використовувати світильники з непросвічуючими відбивачами. Світильники повинні розташовуватися так, щоб їх елементи, які світяться, не влучали в поле зору працюючих на освітленому робочому місці і на інших робочих місцях. Застосування лише місцевого освітлення не допускається з огляду на небезпеку виробничого травматизму та професійних захворювань.

Норми освітлення залежать від параметрів, які передбачено роботою. Відстань від очей до предмета праці повинна бути визначена в кожному окремому випадку. Що менше відношення діаметра деталі до відстані від очей, то інтенсивнішим повинно бути освітлення. При цьому необхідно урахувати й здатність поверхні відбивати світло. Спектр джерел світла повинен максимально наближатися до спектра сонячного випромінювання. Важливо також захистити очі робітники від сліпучого світла. Усі системи освітлення повинні забезпечувати правильне сприйняття відтінків світла, аби в робочих приміщеннях було рівномірне освітлення. Тому слід подбати про загальне та місцеве. Освітлювальні пристрої мають забезпечувати гігієнічні вимоги: освітлення, якого було б достатньо для виконання певної роботи без напруження зору; рівномірність освітлення, без тіней, у межах

робочої поверхні, рівень освітлення проходів; захист очей від блиску; виконання вимог безпеки (шляхом обладнання в окремих випадках аварійного освітлення)[77].

Хімічна лабораторія

Національного авіаційного університету, де проводилися роботи, має комбіноване освітлення, що складає близько 320 лк. Освітлення забезпечується вікнами в кількості 2 шт. та 10 світильниками (40 шт. люміноесцентних ламп типу T8 TL-DStandardColours 18W/54-765 G13 Philips), що знаходяться на стелі. Також присутнє додаткове освітлення у витяжних шафах (2 лампи типу T8 TL-DStandardColours 18W/54-765 G13 Philips).

Освітлення застосовується для створення оптимальних рівнів освітленості на робочих поверхнях завдяки одночасному використанню системи загального і місцевого освітлення.

Шум

Виробничий шум – це сукупність несприятливих звуків, що передаються на людину і викликають неприємні суб'єктивні відчуття, знижують працездатність та, в окремих випадках, порушення стану здоров'я.

Основним джерелом виробничого шуму в лабораторії є витяжна шафа та компресор. Рівень звукового тиску в джерелі становить 80 та 100 дБА відповідно.

Допустимі рівні звукового тиску на робочих місцях в лабораторії згідно ДСН.3.3.6.037-99 (для наукової діяльності) – 50 дБа.

Зниження шуму досягається використанням таких заходів:

- зниження шуму в джерелі створення (малошумні механічні передачі, розроблення способів зниження шуму у вентиляторах);
- раціональне планування роботи працівників лабораторії;
- раціоналізація режимів праці та відпочинку;
- застосування індивідуальних засобів захисту (наушники, заглушки).

Допустимі рівні звукового тиску і рівню звуку на робочих місцях в лабораторії відповідає ДСН.3.3.6.037-99[78].

Небезпека ураження електричним струмом

Електричне обладнання, що встановлене на виробничих підприємствах, є потенційно небезпечним для працюючих, оскільки органи відчуття людини не можуть на віддалі виявити електричну напругу.

Причинами, які викликають ураження людей електричним струмом, можуть бути такі: випадковий дотик або небезпечне наближення до струмопровідних частин, які перебувають під напругою; ураження полум'ям електричної дуги, яка виникає іноді при розриві ланцюга струму, коротких замикань та ін.; дотик до конструктивних не струмопровідних металевих частин електроустаткування, які зазвичай не знаходяться під напругою; але виявилися під напругою внаслідок пошкодження ізоляції струмопровідних частин.

Електрична мережа в хімічній лабораторії НАУ має наступні характеристики: кількість фаз – 1, вид струму – змінний, напруга – 380/220 Вт, частота струму – 50 Гц. Електроприймачі відносяться до 3 категорії за класифікацією ПУБ.

При виконанні дослідної частини дипломної роботи електромережі та електроприлади знаходилися у справному стані.

Пожежна безпека

Пожежна безпека — стан об'єкта, при якому з регламентованою ймовірністю відкидається можливість виникнення та розвиток пожежі, і впливу на людей її небезпечних факторів, а також забезпечується захист матеріальних цінностей.

Всі лабораторії повинні відповідати вимогам пожежної безпеки по (ДСТУ 3789-98) та мати засоби пожежогашіння по (ДСТУ 4041-2001).

У приміщенні в якому я проводив експерименти (хімічній лабораторії), зберігалася велика кількість горючих вибухонебезпечних речовин (ізооктан, олива), тому вона відноситься до категорії В –

пожежонебезпечних виробництв.

У моєму виробничому приміщенні знаходився:

– вогнегасник ОУ-5 (ДСТУ 3675-98) – 1 шт.;

Така кількість вогнегасників відповідає вимогам ISO3941-87.

На рис. 5.1. наведений план евакуації з лабораторії у випадку пожежі[79].



Рис. 5.1 План евакуації у випадку пожежі

У робочому приміщенні виконуються усі вимоги по пожежонебезпеці відповідно до вимог НАПБ.А.01.001 95 «Правила пожежної безпеки в Україні».

5.2 Розрахункова частина

Перевірочний розрахунок штучного освітлення виробничого приміщення.

Природне і штучне освітлення в приміщеннях регулюється нормами СНиП II-4-79 в залежності від характеристики зорової роботи, найменшого

розміру об'єкта розрізнення, розряду зорової роботи (I–VIII), системи освітлення, характеристики фону, контрасту об'єкта розрізнення з фоном.

В промислових підприємствах штучне освітлення здійснюють штучними джерелами світла. Упровадження нових технологічних процесів, які потребують напруження зору, подальший розвиток компактності забудови, масове застосування блоків промислових споруд неминуче пов'язане з посиленням ролі штучного освітлення, що у ряді випадків залишається єдиним (безвіконні промислові будинки і споруди) або доповнює недостатнє природне освітлення у віддалених від світлопрорізів зонах приміщення (у безліхтарних і багатоповерхових будинках). На цей час розроблені освітлювальні установки (ОУ), які за яскравістю, характером, спектром випромінюваного світла наближаються до природного спектра, що дає змогу доповнювати штучним «денним» світлом недостатність природного світла. Однак використання штучного освітлення пов'язане з витратами енергії, труднощами його монтажу, високою вартістю і потребує постійного нагляду за експлуатацією ОУ.

За функціональним призначенням штучне освітлення поділяється на робоче, аварійне, евакуаційне, охоронне і чергове.

За способом розташування джерел світла – на загальне, місцеве і комбіноване.

До джерел штучного освітлення належать лампи розжарювання газорозрядні лампи.

Штучне освітлення має створювати достатню освітленість на робочих місцях. Норми передбачають найменшу необхідну освітленість робочих поверхонь виробничих приміщень E_{min} , лк, виходячи з умов зорової роботи. Норми носять загальний, міжгалузевий характер.

На їх основі з урахуванням зорової роботи розробляються галузеві норми для різних видів промисловості (електронної, текстильної, машинобудівної та ін.). Норми ділять зорові роботи на розряди та

підрозряди з урахуванням найменшого розміру об'єкта розрізнення, значень контрасту об'єкта розрізнення з фоном та характеристик фону [54].

Для робіт розрядів I–V норми освітленості встановлюються залежновід системи загального чи комбінованого освітлення. Для інших розрядів (Vв–VIIIв – робота, яка не потребує надзвичайної точності) нормується освітленість тільки системи загального освітлення. Місцеве освітлення при таких роботах є недоцільним або неможливим (робота зі світними матеріалами, виробами в гарячих цехах, періодичнечи постійне спостереження за ходом виробничого процесу, робота наскладах). Норми й якісні характеристики штучного освітлення стосуються установок із газорозрядними джерелами світла. У випадках застосування ламп розжарювання встановлюються знижені значення освітленості. Слід зазначити, що в ряді випадків СНиП передбачає як підвищення, так і зниження норм освітленості залежно від характеру роботи. Освітленість підвищується не більш ніж на один ступінь при безупинній зоровій роботі, підвищеній небезпеці травматизму, високих вимогах до продукції, що виготовляється, за відсутності абонедостатності природного освітлення. Знижується освітленість прикороткочасному перебуванні людей у приміщеннях і наявності устаткування, яке не потребує постійного нагляду.

Поряд із нормуванням якісного показника E_{min} нормуються й якісні показники штучного освітлення:

- показник засліпленості P (від 20 до 60%);
- коефіцієнт пульсації освітленості K_p (від 10 до 20%);
- показник дискомфорту M (тільки для громадських будівель) (від 25 до 90%).

Розрахунок штучного освітлення в приміщеннях можна проводити такими чотирма методами: крапковим, методом питомої потужності (за таблицями питомої потужності), графічним і методом коефіцієнта використання світлового потоку.

Розв'язок

Для освітлення хімічної лабораторії: $L = 8$ м – довжина приміщення; $B = 5$ м – ширина приміщення, висота $h = 3$ м. $S = 40$ м² – площа приміщення використовуються 8 світильників рastosих накладних з чотирьома люмінесцентними лампами типу ЛБ-40. Коефіцієнти відбиття світлового потоку від стелі, стін і підлоги відповідно рівні $\rho_{\text{ст}} = 70\%$, $\rho_{\text{ст}} = 50\%$, $\rho = 10\%$. Затінення робочих місць немає. Висота звісу світильника $h_{\text{с}} = 0$, висота робочої поверхні над рівнем підлоги $h_{\text{р}} = 0,8$ м.

Знайдемо нормативну величину освітленості для лабораторій хімії і препараторських $E_{\text{н}} = 300$ лк.

Під час перевірки відповідності освітленості в приміщенні нормативному рівню, коли відома кількість світильників, ламп, їх тип і потужність, фактичну освітленість в приміщенні визначаємо за формулою:

$$E_{\text{ф}} = \frac{N \cdot F \cdot n \cdot \eta}{S \cdot z \cdot k_3}, \text{ лк}$$

де $N = 8$ – число світильників, шт;

$F = 3120$ лм – світловий потік лампи (для люмінесцентних ламп ЛБ);

$n = 4$ – число ламп в світильнику;

S – площа освітлюваного приміщення;

$z = 1,1$ – коефіцієнт нерівномірності освітлення для люмінесцентних ламп (відношення $E_{\text{ср}} / E_{\text{мин}}$);

k_3 – коефіцієнт запасу, що враховує зниження освітленості через забруднення і старіння лампи, значення $k_3 = 1,8$.

η – коефіцієнт використання освітлювальної установки.

Для визначення η необхідно знати тип світильника, індекс приміщення і коефіцієнта відбиття світлового потоку від стелі стін і підлоги. Так як тип світильника і коефіцієнти відображення світлового потоку відомі, то для знаходження η необхідно визначити значення індексу приміщення i .

Індекс приміщення i визначається рівнянням:

$$i = \frac{A \cdot B}{h_{\text{п}} \cdot (A+B)}$$

де А і В – відповідно довжина і ширина приміщення в м,

$h_{\text{п}}$ – висота від робочої поверхні до світильника, визначається висотою приміщення (Н, м) і висотою умовної робочої поверхні ($h_{\text{р}} = 0,8$ м) по формулі:

$$h_{\text{п}} = H - h_{\text{с}} - h_{\text{р}} = 3 - 0 - 0.8 = 2,2\text{м}$$

$$i = \frac{8 \cdot 5}{2,2 \cdot (8+5)} = 1,399$$

Визначаємо коефіцієнт використання освітлювальної установки, який виявляється рівним 55%. Підставляємо всі знайдені величини в формулу для E_{ϕ} :

$$E_{\phi} = \frac{8 \cdot 3120 \cdot 4 \cdot 0,55}{40 \cdot 1,1 \cdot 1,8} = 693,3 \text{ лк.}$$

Отже, $E_{\phi} > E_{\text{н}}$.

5.3. Висновки до розділу 5.

1. Важливим фактором робочого середовища для приміщень з робочими місцями для працівників є природне та штучне освітлення.

2. Раціональне освітлення робочого місця є одним із найважливіших чинників, що впливають на ефективність трудової діяльності людини, травматизм і фахові захворювання. Правильно організоване освітлення створює сприятливі умови праці, підвищує працездатність і продуктивність праці.

3. У роботі виконано розрахунок штучного освітлення для лабораторії кафедри хімії і хімічної технології НАУ. Визначено, що встановленої кількості вистачає для нормованого функціонування робітників та студентів.

ВИСНОВКИ

У результаті виконання наукової роботи розв'язано актуальну науковопрактичну задачу підвищення рівня екологічної безпеки шляхом очищення інфільтратів ґрунтів і водних об'єктів від нафтопродуктів. Основні наукові та практичні результати роботи полягають у:

1. Проведена ідентифікація джерел екологічної небезпеки та можливих шляхів потрапляння нафтопродуктів в навколишнє природне середовище.

2. Визначено основні методи ліквідації забруднення нафтопродуктами, запропоновано найоптимальніші з них для використання.

3. Досліджено адсорбційну здатність глауконіту щодо дизпалива. Одержано експериментальну залежність, 90% ступінь адсорбції дизпалива на глауконіті настає вже за відношення кількості глауконіту до дизпалива 15 кг/л, що і дозволяє рекомендувати це відношення для застосування в технологіях очищення ґрунтів від нафтових виливів.

4. Визначено стабільність зв'язування адсорбованих нафтопродуктів на глауконіті. Досліджено стадії десорбції дизпалива із глауконіту, який перед тим підлягав циклу адсорбції. Встановлено, що у воді, якою проводилась десорбція, знайдено тільки сліди дизпалива, що дозволяє стверджувати про задовільну зв'язуваність дизпалива глауконітом у процесі десорбції.

СПИСОК БІБЛІОГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ ВИКОРИСТАНИХ

ДЖЕРЕЛ

1. Вернадский В. И. Философские мысли натуралиста / В. И. Вернадский. – М. : Наука, 1988. – 168 с.
2. Андриевская А. Человечество перед выбором энергетики будущего / А. Андриевская // Нефть и газ. – 2000. – № 4. – С. 56–57.
3. Бурлака В. Сучасні тенденції на українському ринку нафти і нафтопродуктів / В. Бурлака // Діловий вісник. – 2009. – № 4. – С. 14–15.
4. Козин Л. Ф. Современная энергетика и экология: проблемы и перспективы / Л. Ф., Козин, С. В. Волков. – К. : Наукова думка, 2006. – 772 с.
5. Кіщенко Г. В. Сучасний стан розвитку нафтопереробної галузі в Україні / Г. В. Кіщенко // Економічний простір. – 2008. – № 14. – С. 134–143.
6. Мельник Т. Проблемні питання розвитку ринку нафти і нафтопродуктів в Україні / Т. Мельник // Економіст. – 2008. – № 3. – С. 38–40.
7. Ковалко М. П. Энергозбереження – пріоритетний напрямок державної політики України / М. П. Ковалко, С. П. Денисюк. – К. : УЕЗ, 1998. – 506 с.
8. Антекар С. С. Сучасний стан нафтової промисловості України : проблеми подолання кризи нафтових ресурсів / С. С. Антекар, А. Ю. Дронова // Актуальні проблеми економіки. – 2010. – № 4. – С. 39–50.
9. Суригала Я. Значення нафти в паливноенергетичній економіці / Я. Суригала., О. Пухович, М. Братичак // Нафтова і газова промисловість. – 1999. – № 2. – С. 3–8.
10. Бурлака Г. Про причини кризових явищ на ринку нафтопродуктів України / Г. Бурлака // Дзеркало тижня. – 2005. – № 24. – С. 11.11.
11. Артемчук І. О. Нафта і газ України / І. О. Артемчук, М. І. Барановський та ін. – К. : Наук. думка, 1997. – 379 с.
12. Енергетична галузь України: підсумки 2015 року / Центр Разумкова, 2016. – 71 с.

13. Бурлака Г. Стратегія нафтопродуктозабезпечення як складова енергетичної безпеки України / Г. Бурлака // Дзеркало тижня. – 2009. – № 16. – С. 8–11.
14. Джигирей В. С. Екологія та охорона навколишнього природного середовища / В. С. Джигирей. – К. : Знання, 2004. – 310 с.
15. Ковальов І. В. Досвід створення стратегічних запасів нафти і нафтопродуктів у державах – членах ЄС / І. В. Ковальов // Формування ринкових відносин в Україні. – 2009. – № 6. – С. 106–110.
16. Кириллов Н. Г. Улавливание легких фракций углеводородов при хранении нефтепродуктов / Н. Г. Кириллов // ИИЦ Стирлинг-технологии. – Санкт-Петербург. – 2000. – С. 32–37.
17. Енергетична стратегія України на період до 2030 року [Електронний ресурс] / М-во палива та енергетики України. – К. 2005. – Режим доступу: [zakon.rada.gov.ua/signal/kr06145a.doc\(26.07.2010\)](http://zakon.rada.gov.ua/signal/kr06145a.doc(26.07.2010)).
18. Боровиков В. Тушение в резервуарах: о проблемах противопожарной защиты резервуаров для хранения нефти и нефтепродуктов. / В. Боровиков // Техника и технологии. – 2004. – Вып. 9. – № 3. – С. 42.
19. СНИП 2.11.03-93 Склады нефти и нефтепродуктов. Противопожарные нормы.
20. Руководство по тушению нефти и нефтепродуктов в резервуарах – М. : ГУГГС – ВНИИ ПО–МИПБ, 1999.
21. Протоерейский А. С. Безопасность труда при применении горюче-смазочных материалов в гражданской авиации / А. С. Протоерейский. – М. : Транспорт, 1987. – 248 с.
22. Хатковая Л. В. Пожарная безопасность при эксплуатации резервуаров с нефтью и нефтепродуктами // Л. В. Хатковая, С. В. Куценко // Наука, освіта, суспільство, техніка. Вісник ЧДТУ. – 2007. – № 3–4. – С. 237–239.
23. Цвигун А. О пожаробезопасности резервуаров различных конструкций на предприятиях магистрального транспорта нефти / А. Цвигун, В.

Чучковский // «Бюлетень пожежної безпеки». – 2000. – Вип. 4. – № 2. – С. 47–49.

24. Новоселов Є. Ф. Екологічна хімія / Є. Ф. Новоселов, С. В. Іванов, О.А. Спаська. – К. : НАУ, 2010. – 200 с.

25. Гаркавий С.І. Очистка стічних вод у малогабаритних каналізаційних установках конструкції НДКТІ МГ / С.І. Гаркавий // Довкілля та здоров'я. – 2002. – № 3. – С. 20-23.

26. Шпак О. Г. Нафта і нафтопродукти / О. Г. Шпак. – К. : Ясон-К, 2000. – 370 с.

27. Шевцов А., Земляний М., Вербинський В. // Аналітичні матеріали НІСД : [сайт] ; Нац. ін-т стратегічних досліджень при Президентові України. – Режим доступу. Disert Spas`ka repozitarium FINISH.doc (26.07.2010).

28. Шевцов А. Нафта і нафтопродукти. Перспективи стабільності ринку: (аналітичні записки НІСД щодо проблем і подій суспільного розвитку) [Електронний ресурс] /

29. Дияк И. Энергетическая безопасность государства / И. Дияк // Нефть и газ. – 2000. – № 2. – С. 4–7.

30. Яковлев В. А. Экологические проблемы нефтехимического загрязнения окружающей природной среды Украины / В. А. Яковлев, В. А. Сляднев, О. И. Бент // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 1998. – № 1. – С. 33–36.

31. Бойченко С. В. Рациональне використання вуглеводневих палив: Монографія / С. В. Бойченко. – К. : НАУ, 2001. – 216 с.

32. Дильман В. В. Динамика испарения / В. В. Дильман, В. А. Лотхов, Н.Н. Кулов, В. И. Найденов // Теорет. основы хим. Технологии. – 2000. – Т. 34. – № 3. – С. 227–236.

33. Чулков П. В. Топлива и смазочные материалы: ассортимент, качество, применение, экономия, экология / П. В. Чулков, И. П. Чулков. – М. : Политехника, 1998. – 302 с.

34. ДСТУ 4063:2001 Бензини автомобільні. Технічні вимоги.

35. Бойченко С. В. Втрати вуглеводнів під час виконання технологічних процесів переробки, транспортування, зберігання та заправки / С. В. Бойченко, Л. А. Федорович, Л. Н. Черняк, С. В. Вдовенко, Ю. А. Кальницька // Нефть и газ. – 2006. – № 3. – С. 90–94.

36. Кальницька Ю. А. Втрати вуглеводнів під час підготовки, переробки, трубопровідного транспортування нафти і нафтопродуктів / Ю. А. Кальницька, С. В. Бойченко // Вісник НАУ. – 2006. – № 1. – С. 224–226.

37. Молчанов В. П. Основные принципы обеспечения опасности объектов добычи нефти и газа / В. П. Молчанов // Пожарная опасность. – 2004. – № 1. – С. 29–32.

38. Сізіков О. О. Про екологічну безпечність, ефективність і сертифікацію вогнегасних речовин / О. О. Сізіков, В. С. Куликівський, Н. В. Кравченко // Бизнес и безопасность. – 2003. – № 1. – С. 85.

39. Цегельский В. Г. Защита атмосферы от выбросов углеводородов из резервуаров для хранения и транспортирования нефти и нефтепродуктов / В. Г. Цегельский, П. Н. Ермаков, В. С. Спиридонов // Безопасность жизнедеятельности. – 2001. – № 3. – С. 84–89.

40. Бойченко С. В. Апробация математических моделей расчета коэффициента диффузии бензинов / С. В. Бойченко, С. В. Иванов, Л. А. Федорович // Химическая технология. – 2004. – № 8. – С. 46–47.

41. Иванов С. В. Теплова модель процесу конденсації палива / С. В. Иванов, С. В. Бойченко // Доповіді Національної академії наук України: тези доп., 2002. – № 5. – С. 34.

42. Гутаревич Ю. Ф. Характеристика автомобільного транспорту як штучного джерела забруднення атмосфери України / Ю. Ф. Гутаревич, В. П. Матейчик, Л. П. Мержиєвська // Вісник НТУіТАУ: УТУ. – 2000. – С. 66–70.

43. Boychenko S. V. Fuels and lubricants laboratory Practicals Works / S.V.Boychenko, E. F. Novoselov, O. A. Spas`ka, O.S. Titova. – K. : НАУ, 2004. – 68 с.

44. Наследнікова М. А. та ін. Дифузія викидів парів бензину / М. А. Наследнікова, Д. Ф. Тимків, Т. Ф. Тутко // Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ. – 2007. – № 1(22). – С. 120–124.

45. Повар С. В. Пошук адекватних математичних моделей випаровування бензину при його зберіганні / С. В. Повар // Качество минерального сырья. – 2011. – Вып. 2011. – С. 433–438.

46. Бойченко С. В. Мониторинг антропологической деятельности в сфере использования нефтяных источников энергии / С. В. Бойченко, Е. Л. Матвеева // Энергия и ресурсосбережение. – 1999. – № 5. – С. 54–58.

47. Белянський В. П. Коригування «природних втрат» нафти і нафтопродуктів – шлях до високоефективного та раціонального їх використання / В. П. Белянський, С. В. Бойченко // Нафта і газова промисловість. – 1997. – № 3. – С. 47–48.

48. Шевцов А. Нафта і нафтопродукти. Перспективи стабільності ринку: (аналітичні записки НІСД щодо проблем і подій суспільного розвитку) [Електронний ресурс] /

49. Федорович Л. А. Адекватність математичних моделей для розрахунку тиску насиченої пари бензинів / Л. А. Федорович, С. В. Іванов // Мат. VII Міжн.наук.-техн.конф. «АВІА–2006». – 2006. – С. 41.49–41.52.

50. Черняк Л. М. Перспективи впровадження сучасних екологічних систем на об'єктах системи нафтопродуктозабезпечення «Вопросы химии и химической технологии». – 2013. – № 1. – С. 156–160.

51. Долوماتов М. Ю. Прогноз физико-химических свойств углеводородных систем на основе оптических характеристик растворов / М. Ю. Долوماتов, В. В. Карташева // Технология полимерных и композиционных материалов. – 2002. – № 1. – С. 11–14.

52. ДСТУ 4019-2001 Нафтопродукти. Визначення ароматичних вуглеводнів у бензині методом газової хроматографії.

53. Вихрестюк М. І. Масспектральна методика визначення природних втрат автомобільних бензинів при їх прийманні, зберіганні та відвантаженні

/ М. І. Вихрестюк, А. Д. Мартинюк, Б. Ф. Кочірко // Нафта і газ України, Івано-Франківськ: Факел. – 2000. – Т. 3. – С. 187–188.

54. Бойченко С. В. Застосування мас-спектрального методу для оцінки ефективності заходів запобігання втратам бензинів від випаровування / С. В. Бойченко, М. І. Вихрестюк, С. М. Лютий, Б. Ф. Кочірко, М. А. Мартинюк // «Экотехнологии и ресурсосбережение». – 2002. – № 5. – С. 53–57.

55. Басаєв А. М. Огляд способів і технічних засобів вибухозахисту ємностей, що містять горючі парогазові середовища / А. М. Басаєв // Науковий вісник УкрНДПБ. – 2009. – № 2(20). – С. 62–68.

56. Зеркалов Д. В. Энергозбереження в Україні. Монографія / Д. В. Зеркалов. – К. : Основа, 2012. – 582 с.

57. Липовий В. О. Техногенні ризики забруднення довкілля під час ремонтних робіт резервуарів із нафтопродуктами / В. О. Липовий, М. М. Удянський // Екологічні науки. – 2015. – № 9. – С. 185–191.

58. Матусевич Г. Г. Проблемы нефтеперерабатывающей промышленности Украины и пути их решения / Г. Г. Матусевич, А. В. Степанов, В. Н. Николаенко // «Экотехнологии и ресурсосбережение». – 2005. – № 2. – С. 3–8.

59. Тищенко О. М. До питання щодо захисту від термічного впливу резервуарів зі зрідженим вуглеводневим газом під час пожеж / О. М. Тищенко, Ю.Ю. Дендаренко, О. Д. Блащук, В. М. Гвоздь // «Пожежна безпека: теорія і практика». – 2012. – № 10. – С. 98–102.

60. Нефтяная промышленность. Приоритеты научно-технического развития / Под ред. Ю. К. Шафранюка. – М. : Мир, 1996. – 512 с.

61. Коршак А. А. Выбор средств сокращения потерь нефтепродуктов от испарения / А. А. Коршак, Г. Н. Бусыгин, А. М. Шаммазов // Нафта і газ України, Івано-Франківськ : Факел. – 2000. – Т. 3. – С. 15–18.

62. . Черняк Л. М. Автореф.дис. Розроблення технології уловлювання парів бензинів з використанням кремнійорганічних адсорбентів / Л. М. Черняк. – Л. : 2009. – 23 с.

63. Бойченко С. В. Обоснование сорбционнотермодинамического принципа уменьшения потерь нефтепродуктов от испарения / С. В. Бойченко, Л.М. Черняк// Экотехнологии и ресурсосбережение, 2007. – № 6. – С. 45–48.

64. Бойченко С. В. «Креосорб» – перспективный адсорбент для систем уловливания летких фракций / С. В. Бойченко, Л. М. Черняк // Вопросы химии и химической технологи. – 2007. – № 2. – С. 176–178.

65. Топчій Р. І. Шляхи зниження втрат бензину та підвищення пожежної й екологічної безпеки на складах та пунктах заправки паливними матеріалами / Р. І. Топчій, О. В. Іванченко, А. А. П'янков, В. П. Греков // Вісник Донецької академії автомобільного транспорту. – 2013. – № 2. – С. 58–64.

66. Lundeen J. VOC emissions from oil and condensate storage tanks / Lundeen J., Nunn J., Hendler A. Lundeen J., Nunn J., Hendler A. // Final report for Texas Environmental Research Consortium, 2009. – № 3. – P. 43.

67. Спаська О. А. Використання поверхнево-активних речовин для зниження випаровуваності вуглеводневих рідин при їх тривалому зберіганні / О. А. Спаська, С. В. Іванов, С. В. Бойченко // Вісник НАУ. – 2006. – № 1. – С. 121–125.6.

68. Спаська О. А. Зменшення випаровування вуглеводневих рідин плівкотвірними пінами / О. А.Спаська, С. В. Іванов, С. В. Бойченко // Вопросы химии и хим. технологии. – 2006. – № 1. – С. 119–123.

69. Саранчук В. І. Основи хімії і фізики горючих копалин / В. І. Саранчук, М. О. Ільяшов, В. В. Ошовський, В. С. Білецький. – Донецьк : Східний видавничий дім, 2008. – 640 с.

70. Гуревич И. Л. Общие свойства и первичные методы переработки нефти и газа / И. Л. Гуревич. – М. : Химия, 1972. – Ч. 1. – 360 с.

71. Довідник з нафтогазової справи. – Львів, 1996. – 620 с.

72. . Fingas M. F. Modeling oil and petroleum evaporation / M. F. Fingas // Petroleum Science. – 2013. – Is. 3 – Vol. 2. – P. 104–115.

73. Mellios G. An empirical model for estimating evaporative hydrocarbon emissions from canister-equipped vehicles / G. Mellios, S. Zissis // Fuel. – 2007. – Is. 15. – Vol. 86. – P. 2254–2261.

74. Spas`ka O. A. Determination of structure of air filled high-flexible fluorine tenside coating by IR-spectroscopy / Spas`ka O. A., Ivanov S. V., Novoselov E. F. // Проблеми та перспективи розвитку залізничного транспорту – 2009 : 69 міжнар.наук.-практ. конф., 22.05–23.05.2009. – Дніпропетровськ, – 2009. – С. 233.

75. Spas`ka O.A. Air filled high-flexible containing foams for liquid hydrocarbons aerodissipation suppression / Spas`ka O. A., Ivanov S. V, Boychenko S. V. // Мат. IV наук.-техн. конф. «Поступ у нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості». – 2007. – С. 150–151.

76. Патент № 29641 України, МПК В65D 90/22. Спосіб запобігання випаровуванню летких вуглеводневих рідин при їх тривалому зберіганні / Іванов С. В, Спаська О. А., Білокопитов Ю. В. : заявник та патентовласник НАУ. – № 200708495; заявл. 24.07.2007; опубл. 25.01.2008, Бюл. № 2.

77. Спаська О. А. Мінімізація втрат легких вуглеводневих рідин від аеродисипації стабілізованими плівкоутворюючими ПАР / О. А. Спаська, С.В.Іванов // Вопросы химии и хим. технологии. – 2011, № 1. – С. 48–52.

78. Spaska O. A Evaporation of liquid hydrocarbons under the influence of glass microspheres / O. A. Spaska, S. V. Ivanov // Proceedings The V-th world congress «Aviation in the XXI-st century. Safety in aviation and Space Technologies». – 2012. – Volume 2. – P. 4.2.55–4.2.60.

79. Поп Г. С. Полегшені інвертні мікродисперсії для мінімізації випаровування вуглеводневих рідин / Г. С. Поп, О. А. Спаська., Л. Ю. Бодачівська // Каталіз і нафтохімія. – 2011, № 12. – С. 84–89.