УДК 553.611:547.912:544.723

Задвернюк Г.П.
Інститут геохімії навколишнього середовища

ПОГЛИНАННЯ НАФТИ І НАФТОПРОДУКТІВ ГЛИНАМИ ЧЕРКАСЬКОГО РОДОВИЩА

У статті висвітлено питання поглинання нафти і дизельного палива глинами Черкаського родовища. Показано, що кількість поглинених вуглеводнів залежить від товщини їх плівки і природи сорбенту. Встановлено, що палигорськітові глини мають більшу сорбційну ємність по відношенню до нафти і нафтопродуктів, ніж бентонітові і гідрослюдисті. Визначено, що глини поглинають більшу кількість нафти, ніж дизельного палива.

Вступ

Нафта та нафтопродукти являються одними із найбільш поширених і небезпечних забруднювачів навколишнього середовища. За різними оцінками у води Світового океану щорічно потрапляє від 2 до 10 млн. тон нафти. Значному забрудненню нафтою і нафтопродуктами піддається і українська частина шельфу Чорного моря, в першу чергу, його північно-західний район [1].

Найбільш негативного впливу внаслідок забруднення акваторій зазнає флора і фауна прибережних вод, в яких нафта та нафтопродукти накопичуються в результаті приливів. Їх акумуляція приводить до зменшенням розчиненого кисню і викликає смертність багатьох видів морських організмів. Найбільш чутливими до забруднення вод нафтою є птахи. Дизельне паливо може призводити до масової загибелі риби. Деякі нафтопродукти містять канцерогени, і їх накопичення у харчовому ланцюгу може бути небезпечним для людини. Особливо токсичними компонентами нафти та нафтопродуктів є нафталін, метилнафталін, фенатрен і триметилбензол [2]. Значна кількість нафталіну потрапляє в морську воду у складі дизельного палива та інших нафтопродуктів.

Дотепер існує кілька методів ліквідації розливів нафти і нафтопродуктів: механічний, фізико-хімічний і біологічний [3].

Механічний метод ліквідації розливів нафти і нафтопродуктів отримав найбільше поширення. Він є ефективним у перші години після розливу і у випадку значної товщини плівки.

Для ліквідації тонких плівок застосовують фізико-хімічний і біологічний методи. В основу цих методів покладені процеси руйнування плівок нафти і нафтопродуктів за допомогою диспергентів або нафтоокисляючих мікроорганізмів та поглинання вуглеводнів природними і синтетичними сорбентами.

Кожен із методів має свої переваги і недоліки. Більшість диспергентів є токсичними і їх застосування має ряд обмежень. Для поглинання нафти і нафтопродуктів застосовуються як природні сорбенти на рослинній і мінеральній основі (бавовна, торф, торф'яний мох, тирса, солома, глина, перліт та ін.), так і штучні матеріали на основі віскози, гідратцелюлози, синтетичних волокон, термопластичних матеріалів, пінополіуретану та ін. [4]. Для підвищення сорбційної ємності матеріалів по відношенню до вуглеводнів проводять гідрофобізацію їх поверхні [5, 6]. Для цього використовують парафін, силіконове масло, моноалкілові ефіри поліетиленгліколю, високомолекулярні сполуки та ін. [5]. Проте, гідрофобізація призводить до збільшення вартості сорбційних матеріалів. Тому, для очищення води від нафти і нафтопродуктів ефективними (з точки зору сорбційної здатності до вуглеводнів і вартості) є дисперсні сорбенти — глинисті мінерали [7, 8, 9]. Ще однією перевагою цих сорбентів є їх екологічність, оскільки вони (бентоніт, каолін, гідрослюдиста глина та ін.) є природними компонентами донних осадів. Застосування глин для природоохоронних цілей не викликає додаткового забруднення середовища, тоді як використання штучних сорбентів не завжди є доцільним. Відомо [10], що в анаеробних умовах на дні водоймищ мікроорганізми руйнують нафтопродукти до

розчинних малотоксичних речовин. Цьому процесу сприяють глинисті мінерали, які можуть знаходитися у донних осадах.

Метою роботи було дослідити поглинання нафти і нафтопродуктів (дизельного палива) глинами різного мінерального складу із поверхні води.

Матеріали та методика дослідження

Для очищення води від нафти і дизельного палива використано глини 1 — 5 горизонтів Дашуківської ділянки Черкаського родовища. Мінеральний склад продуктивної товщі глин Черкаського родовища наступний: перший горизонт являє собою полімінеральну глину, яка містить 40 % монтморилоніту, 20 % палигорськіту, 20 % гідрослюди, домішки кальциту та деяких акцесорних мінералів;

другий горизонт представлений, в основному, монтморилонітом (70 – 95%) та домішками високодисперсних кальциту та кварцу;

третій горизонт утворений палигорськітом (85 – 97%) та домішками кальциту, кварцу, гідроксидів марганцю;

четвертий горизонт являє собою полімінеральну глину, утворену монтморилонітом і палигорськітом у співвідношенні 1:1 (загальна кількість — 80 – 85 %) та домішками кальциту, кварцу;

п'ятий горизонт представлений полімінеральною глиною, яка складається з гідрослюди (35 – 40 %), монтморилоніту (20 %), палигорськіту (20 %) та домішками кальциту і кварцу.

Хімічний склад використаних в дослідженнях глин Черкаського родовища наведено у таблиці 1.

Таблиця 1. Усереднений хімічний склад глин Дашуківського кар'єру (у мас. %) [11]

Компоненти	1 горизонт	2 горизонт	3 горизонт	4 горизонт	5 горизонт
SiO_2	48,6	59,92	55,2	58,89	56,05
Al_2O_3	13,73	14,78	11,74	11,05	13,30
TiO_2	0,72	0,75	0,34	0,55	0,62
Fe_2O_3	5,98	6,95	6,95	6,24	7,46
FeO	0,49	0,07	0,2	0,2	0,42
MnO	0,05	0,08	0,34	0,18	0,04
MgO	2,71	2,26	5,08	1,31	3,49
CaO	8,84	1,73	1,25	4,47	1,18
Na_2O	1,53	0,35	0,26	0,44	0,09
K_2O	1,16	0,23	1,12	1,14	3,21
SO_3	0,23	0,15	0,1	0,15	0,24
P_2O_5	0,07	0,05	0,055	0,06	0,06
В. п.п.	12,89	8,42	11,76	11,35	6,32
Сума	97	100	98,85	98,7	101,3
H_2O + адсорбція	8,3	10,67	9,97	10,17	8,83
Сорг.	0,55	0,08	0,08	0,1	0,2

Для експериментів застосовували сиру нафту Надвірнянського нафтопереробного заводу та дизельне паливо.

Для визначення поглинання нафти і дизельного палива глинами на поверхню морської води, відібраної з акваторії Чорного моря (солоність — 18 проміль), наносили шар нафти певної товщини, на який насипали 1 г сорбенту. Суміш залишали на 24 год. Експерименти показали, що цього часу достатньо для встановлення рівноваги. Після повного осадження сорбенту, його відділяли від рідини і висушували за температури 105 — 120 ° С.

Отриманий зразок подрібнювали до фракції менше 100 мкм і за допомогою метода Тюріна [12] визначали в ньому вміст поглиненої нафти.

Товщину плівки нафти на поверхні води визначали розрахунковим способом із виразу:

$$t = 4\,m/\rho\pi d^2,$$

де: t — товщина плівки, см; m — маса нафти, г; ρ — густина нафти, г/см^3; d — діаметр посудини, см.

Результати та їх обговорення

Результати досліджень показали, що поглинання нафти глинами Черкаського родовища залежить від природи сорбенту і товщини плівки нафти. З рис. 1 видно, що в умовах проведення експерименту, зі збільшенням товщини плівки кількість поглиненої нафти зростає. Це можна пояснити тим, що зі збільшенням товщини плівки сорбент повільніше осідає на дно і тому, зростає час контакту між частинками глини і нафтою, а отже зростає кількість поглиненої нафти.

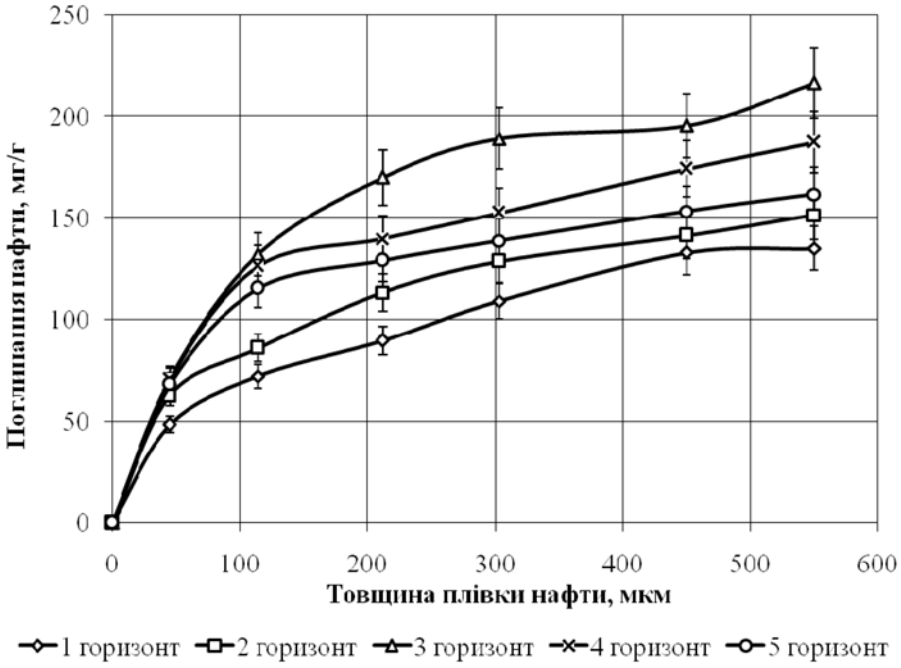

Рис. 1. Залежність поглинання нафти глинами Черкаського родовища від товщини плівки.

Згідно із отриманими даними, найбільшу кількість нафти поглинають глини третього та четвертого горизонтів Черкаського родовища, основною складовою яких є палигорськіт, а найменшу – полімінеральна глина першого горизонту. Так, за товщини плівки нафти 550 мкм, глина третього горизонту поглинає 217 мг нафти на один грам сорбенту, четвертого – 188 мг/г, п'ятого – 162 мг/г, другого – 152 мг/г і першого – 135 мг/г.

Підвищене поглинання нафти сорбентами, які містять палигорськіт обумовлено їх текстурою. Кристали палигорськіту мають яскраво виражену голкоподібну форму (рис. 2). Відповідно, коагуляційна структура цих глин має сітчасту текстуру з великою кількістю макро- та мікропор. Отримані результати узгоджуються з даними наведеними в роботі [14].

Автор встановив, що із глин Черкаського родовища найбільшу адсорбційну здатністю по відношенню до парів вуглеводнів (н-гексану, н-гептану, циклогексану, бензолу) має палигорськіт і гідрослюда.

Поглинання глинами Черкаського родовища дизельного палива аналогічне до нафти. Найбільшу кількість дизельного палива поглинають глини третього та четвертого горизонтів, основною складовою яких є палигорськіт.

Рис. 2. Електронно-мікроскопічний знімок кристалів палигорськіту [13].

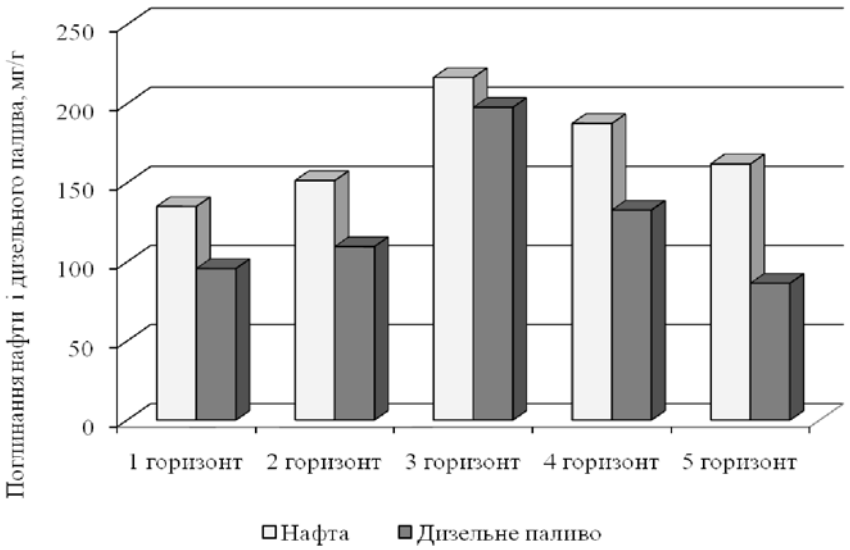

Рис. 3. Поглинання нафти та дизельного палива глинами Черкаського родовища за товщини плівки 550 мкм.

Як видно з рисунка 3, глини поглинають нафти дещо більше, ніж дизельного палива. Ймовірно, це пов'язано зі складом нафти і нафтопродуктів. Дизельне паливо є сумішшю парафінових (алканів), нафтенових (циклоалканів) і ароматичних вуглеводнів (аренів), які виділяються з нафтової ропи шляхом дистиляції з додаванням (не більше 20 %) компонентів каталітичного крекінгу. До складу нафти, окрім перерахованих вище вуглеводнів входять смоли, асфальтени та інші компоненти. Смоли і асфальтени відносять до високомолекулярних невуглеводневих компонентів. Структурний каркас смол і асфальтенів складають високомолекулярні поліциклічні ароматичні структури, які сполучені між собою гетероатомними структурами, що містять сірку, кисень, азот. У складі нафти вони відіграють важливу роль, визначаючи, багато в чому, її фізичні властивості і хімічну активність. Малосмолисті нафти містять від 1 до 10 % смол і асфальтенів, а високосмолисті нафти — 17 — 40 % [15].

Смолисто-асфальтенові компоненти є гідрофобними і можуть сорбуватись на гідрофільних центрах глинистих мінералів.

Про сорбцію породами і ґрунтами речовин, що входять до складу нафти із водних розчинів немає єдиної думки. Переважно, відбувається сорбція полярних компонентів (нафтенові кислоти, смоли, асфальтени). Здатність вуглеводнів поглинатись породами знижується у такій послідовності: олефіни → ароматичні вуглеводні → циклопарафіни → парафіни [15].

На важливу роль асфальтенів вказують автори [16]. Досліджуючи сорбцію нафти вони встановили, що ґрунти з високим вмістом глини поглинають більше сирої нафти, ніж суму її фракцій (аліфатичних, ароматичних і полярних вуглеводнів). Це пов'язано із присутністю у сирій нафті асфальтенів, які мають сильнішу сорбційну здатність.

Висновки

1. Поглинання глинами нафти та дизельного палива залежить від товщини їх плівки на поверхні води, природи сорбенту і вуглеводнів. Зі збільшенням товщини плівки від 45 до 550 мкм кількість поглинених вуглеводнів зростає.

2. Глини поглинають більшу кількість нафти, ніж дизельного палива. Це пов'язано із наявністю у нафті смол і асфальтенів, які є гідрофобними і можуть сорбуватись на гідрофільних центрах глинистих мінералів.

3. Серед глин Черкаського родовища найбільшу сорбційну здатність по відношенню до вуглеводнів (нафти і дизельного палива) мають палигорськітвмісні глини. Це можна пояснити тим, що кристали палигорськіту утворюють рихлу текстуру з великою кількістю мікро- і макропор.

1. Доценко С.А., Рясинцева Н.И., Савин Н.И., Саркисова С.А. Специфические черты гидрологического и гидрохимического режимов и уровня загрязнения прибрежной зоны моря в районе Одессы // Исследование шельфовой зоны Азово-Черноморского бассейна. Сб. науч. тр. МГИ НАН Украины. 1995. С. 31 – 34.
2. Герлах С.А. Загрязнение морей. Диагноз и терапия. — Л: Гидрометеоиздат, 1985. — 264 с.
3. Алехин О.А., Ляхин Ю.И. Химия океана. Л.: Гидрометиздат, 1984. — 343 с.
4. Сироткина Е.Е., Новоселова Л.Ю. Материалы для адсорбционной очистки воды от нефти и нефтепродуктов // Химия в интересах устойчивого развития. — 2005. — №13. — С. 359 — 377.
5. Мальований М.С., Кріп І.М., Кириченко О.В. Очищення природних водойм від нафтопродуктів гідрофобізованими сорбентами // Екологія довкілля та безпека життєдіяльності. — 2008. — №6. — С. 33 — 34.
6. Тарасевич Ю.І., Бондаренко С.В., Назаренко О.В., Патюк Л.К., Забела К.О. Спосіб одержання гідрофобного адсорбенту для видалення нафтопродуктів із водних середовищ. Патент 4919467/SU. Бюл. № 2. 25.07.1994.
7. Мальований М.С., Кріп І.М., Кириченко О.В. Очищення води від нафтопродуктів природними та модифікованими глинистими сорбентами // Екологія довкілля та безпека життєдіяльності. — 2007. — №4. — С. 61 – 65.
8. Задвернюк Г.П. Кадошніков В.М., Злобенко Б.П., Писанська І.Р., Федоренко Ю.Г. Глини Черкаського родовища як сорбенти нафтопродуктів // Зб. ст. IV Міжнар. наук.-практ. конф. «Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення», Алушта, 8 – 12 вересня 2008 р. — Т.1. — С. 319 – 323.
9. Тарасова Г.И., Деревянкина Л.В., Деревянкин Н.С., Затула А.И. Очистка сточных вод от нефтепродуктов с помощью термолизной Веселовской глины // Зб. ст. III Міжнар. наук.-практ. конф. «Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення», Алушта, 10 – 14 вересня 2007 р. — Т.1. — С. 424 – 426.
10. Емельянов В.А., Митропольський А.Ю., Наседкин Е.И., Пасынков А.А., Степаняк Ю.Д., Шнюкова Е.Е. Геоэкология Черноморского шельфа Украины. – К.: Академпериодика, 2004. – 295 с.
11. Овчаренко Ф.Д., Кириченко Н.Г., Островская А.Б., Довгий М.Г. Черкасское месторождение бентонитовых и палыгорскитовых глин. — К.: Наукова думка, 1996. – 124 с.
12. Фомин Г.С., Фомин А.Г Почва. Контроль качества и экологической безопасности по международным стандартам. Справочник. – М.: Протектор, 2001 – 304 с.
13. Handbook of Clay Science. Edited by F.Bergaya, B.K.G. Theng and G.Lagaly. — Elsevier Ltd., 2006. — V.1. — 1224 p.
14. Белик Ф.А. Исследование адсорбции углеводородов глинистыми минералами: Автореферат дис. канд. хим. наук, К.: ИКХХВ АН УССР, 1969. — 31 с.
15. Гольдберг В.М., Зверев В.П., Арбузов А.И., Казенков С.М., Ковалевский Ю.В. Техногенное загрязнение природных вод углеводородами и его экологические последствия. — М.: Наука, 2001. — 125 с.
16. Rosa S.M., Nudelmanb N.S. Multilayer sorption model for the interactions between crude oil and clay in Patagonian soils // Journal of Dispersion Science and Technology. — 2005. — V. 26, №1, P. 19 – 25.

Задвернюк Г.П. ПОГЛОЩЕНИЕ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ ГЛИНАМИ ЧЕРКАССКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

В статье освещены вопросы поглощения нефти и дизельного топлива глинами Черкасского месторождения. Показано, что количество поглощенных углеводородов зависит от толщины их пленки и природы сорбента. Установлено, что палыгорскитовые глины имеют

большую сорбционную емкость по отношению к нефти и нефтепродуктам, чем бентонитовые и гидрослюдистые. Определено, что глины поглощают большее количество нефти, чем дизельного топлива.

Zadvernyuk H.P. ABSORPTION OF OIL AND PETROLEUM PRODUCTS BY CLAYS OF CHERKASSY DEPOSIT

The article deals with questions absorption of oil and diesel oil by clays of Cherkassy deposit. It is shown that amount of absorbed hydrocarbons depends on the thickness of the film and the nature of the sorbent. It is found that the palygorskite clays have the higher sorption capacity for oil and oil products than bentonite and hydromica. It is detected that the clays absorb more oil than diesel oil.