



## ЕФЕКТИВНІСТЬ МАГНІТОСОРБЦІЙНОГО ОЧИЩЕННЯ НАФТОВІСНИХ ВОД

Марта ВОЗНЮК, Тетяна ШАБЛІЙ, Микола ГОМЕЛЯ, Данило БЕНАТОВ

*Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського*

пр. Берестейський, 37, м. Київ 03056, Україна

**e-mail:** [vozniukeco@gmail.com](mailto:vozniukeco@gmail.com)

В умовах сьогодення функціонування водного транспорту є важливою та перспективною складовою транспортної галузі. Близько 62% світового вантажообігу та обслуговування 4/5 усієї світової торгівлі припадає на водний транспорт [1]. Разом з тим, саме судноплавство спричиняє значне забруднення природних водойм. Зокрема забруднення відбувається вуглеводнями, і в першу чергу, нафтопродуктами, що надходять до водойм в результаті експлуатаційних та аварійних скидів з суден [2, 3].

Для очищення нафтовмісних вод пропонується широкий спектр методів та технологій. До основних методів очищення воднонафтових емульсій відносять фізичні, хімічні, фізико-хімічні, електрохімічні, біологічні методи [4].

Одним з перспективних методів очищення нафтовмісних вод є сорбційний метод. В області сорбційних методів очищення вод виділяють методи обробки води дисперсійними сорбентами з магнітними властивостями [5, 6].

Існує багато наукових робіт, присвячених вилученню важких металів з водних розчинів за допомогою магнетиту. Проте, наукових робіт щодо підвищення ефективності очищення нафтовмісних вод із використанням магнетиту відносно небагато. Що можливо пояснити плинністю складу даних стічних вод, через що виникає необхідність проведення великої кількості експериментів для встановлення оптимальних форм модифікації магнетиту, їх робочих доз та умов обробки води.

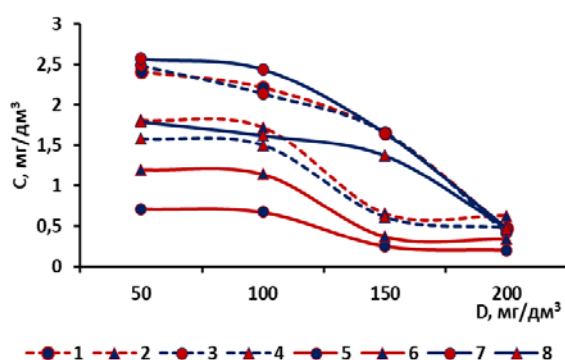
Метою даної роботи є оцінка ефективності застосування магнетиту та його модифікованих форм для очищення нафтовмісних вод різної мінералізації, в залежності від способу модифікації магнетиту, його дози, рН середовища та часу обробки води.

В роботі використовували модельні воднонафтові розчини двох типів: емульсія на основі водопровідної води та емульсія на основі солоної води (30 г/дм<sup>3</sup> хлориду натрію) з концентрацією нафти у воді 100 мг/дм<sup>3</sup>. В якості сорбентів використовували звичайний (синтезований за класичною методикою) та модифіковані гідрофобізуючими агентами (сульфонолом або алкілімідазоліном з масовими частками гідрофобізуючого агента 0,5% та 1%) магнетити в дозах 50, 100, 150 та 200 мг/дм<sup>3</sup>. В ряді дослідів попередньо проводили корегування рН в межах 3–11.

Після додавання реагентів у нафтовмісні розчини утворені суспензії перемішували протягом 4 годин з варіюванням часу в частині дослідів. По закінченню часу обробки води проби відфільтровували та визначали залишкову концентрацію нафти екстракційно-спектрофотометричним методом.

На першому етапі роботи визначалась ефективність очищення воднонафтових прісних та солоних розчинів з допомогою синтезованого магнетиту. Результати показали, що обробка прісної води магнетитом в діапазоні доз 50–200 мг/дм<sup>3</sup> знижує концентрацію нафти у воді до 2,38–1,39 мг/дм<sup>3</sup>, що відповідає ступеню вилучення нафти з води в межах 97,62–98,01 %. В разі обробки солоних вод за тих же самих умов досягаються кращі показники: вміст нафти у воді зменшується до 1,67–0,21 мг/дм<sup>3</sup> (з максимальним ефектом за найвищої (200 мг/дм<sup>3</sup>) дози магнетиту, і ступінь вилучення нафти з води, відповідно, також зростає до 98,33–99,79 %.

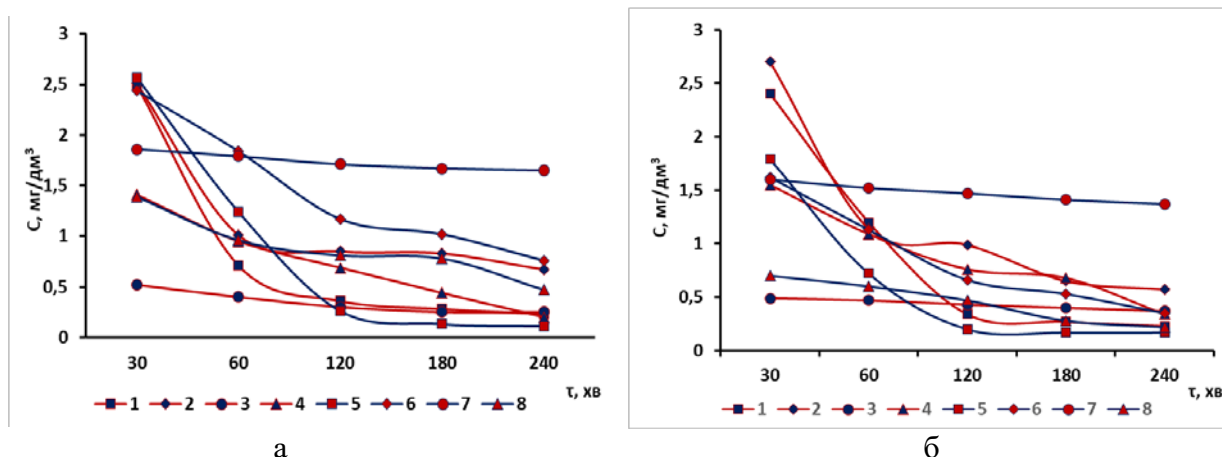
Для досягнення максимального ефекту видалення нафти з воднонафтових розчинів часточки магнетиту повинні добре змочуватися нафтопродуктами, що може досягатися шляхом модифікації феромагнетиків під час їх синтезу. В роботі в якості модифікаційних агентів використовували сульфонол (поверхнево-активна речовина аніонного типу) та алкілімідазолін (поверхнево-активна речовина катіонного типу).



**Рис. 1** Залежність залишкової концентрації нафти у водах різної мінералізації ([нафта]=100 мг/дм<sup>3</sup>) від складу води (солоня [NaCl]=30 г/дм<sup>3</sup> (3, 4, 7, 8); водопровідна (1, 2, 5, 6)), способу модифікації магнетитів (сульфонол (1, 2, 3, 4); алкілімідазолін (5, 6, 7, 8)), масової частки гідрофобізуючого агента в магнетитах (0,5 % (1, 3, 5, 7); 1 % (2, 4, 6, 8)) та їх дози ( $\tau=4$  год)

Як видно з рисунку 1, результат модифікації магнетиту більше проявився при обробці прісної води. Для сульфонол-модифікованого магнетиту з масовими частками 0,5 % та 1 % ефект відзначається за більших концентрацій (на рівні 200 мг/дм<sup>3</sup>), та досягається зменшення концентрації нафти у воді до 0,47 та 0,62 мг/дм<sup>3</sup>, що відповідає ступеню очистки 99,53 % та 99,38 % відповідно, порівняно з немодифікованим магнетитом, який зменшує вміст нафти лише до 1,39 мг/дм<sup>3</sup>. Модифікований алкілімідазоліном магнетит проявив ефективність в маломінералізованих водах і при малих дозах при значення 50 мг/дм<sup>3</sup> сорбенту з масовими вмістами 0,5 % та 1 % залишкова концентрація нафти зменшується до 0,71 мг/дм<sup>3</sup> та 1,2 мг/дм<sup>3</sup> ( $Z=9,29$  % та  $Z=98,8$  %), в порівнянні з звичайним магнетитом тієї ж дози зменшує вміст нафти до лише до 2,38 мг/дм<sup>3</sup>. Збільшення дози реагенту до 200 мг/дм<sup>3</sup> зменшує вміст нафти до 0,2 мг/дм<sup>3</sup> ( $Z=99,8$  %) та 0,34 мг/дм<sup>3</sup> ( $Z=99,65$  %). У високомінералізованій воді жоден з модифікованих магнетитів за будь-яких використаних концентрацій не перевищує ефективність необробленого магнетиту.

На другому етапі роботи визначали оптимальний час контакту нафтовмісної води з сорбційним матеріалом. Подальші дослідження проводили з модифікованим алкілімідазоліном магнетитом, оскільки було з'ясовано, що він є більш ефективним в порівнянні з звичайним магнетитом та магнетитом, модифікованим сульфонолом (рис. 2).



**Рис. 2** Залежності залишкової концентрації нафти у водах різної мінералізації ([нафта]=100 мг/дм<sup>3</sup>) від складу води (солоня [NaCl]=30 г/дм<sup>3</sup> (5, 6, 7, 8); водопровідна (1, 2, 3, 4)), часу її обробки модифікованим алкілімідазоліном магнетитом з масовими частками 0,5 % (рис. 4 а) та 1 % (рис. 4 б)) та його робочих доз (50 мг/дм<sup>3</sup> (1, 5); 100 мг/дм<sup>3</sup> (2, 6); 150 мг/дм<sup>3</sup> (3, 7); 200 мг/дм<sup>3</sup> (4, 8))

Як видно з рисунку 2, оптимальний час контакту води з модифікованим алкілімідазоліном магнетитом однаковий як для слабкосолоних, так і для сильносолоних вод і становить 3 години за умов перемішування суспензії.

Так, за три години обробки прісної води модифікованим магнетитом з масовою часткою гідрофобізуючого агента 0,5 % в дозах від 50 мг/дм<sup>3</sup> до 200 мг/дм<sup>3</sup> концентрація нафти зменшується з 100 мг/дм<sup>3</sup> до 0,28–0,44 мг/дм<sup>3</sup> (Z=99,72–99,56 %). Збільшення масової частки гідрофобізуючого агента до 1 % не призводить до суттєвого зменшення залишкового вмісту нафти і є в межах 0,27–0,68 мг/дм<sup>3</sup> (Z= 99,73–99,32 %). Також, помітно, що концентрація сорбенту 150 мг/дм<sup>3</sup> забезпечує найкращі показники в будь-якому з досліджуваних періодів обробки води (від 30 хвилин до 200 хвилин).

Ефективність очищення мінералізованої води даним сорбентом загалом подібна ефективності очищення прісної води. І три години контакту рідини з сорбентом також достатньо для даної води. За цей час контакту нафтовмісної солонної води з даним магнетитом в робочих концентраціях 5–200 мг/дм<sup>3</sup> вміст нафти зменшується до 0,13–0,78 мг/дм<sup>3</sup> (при масовій частці 0,5 %), і до 0,17–0,28 мг/дм<sup>3</sup> (при масовій частці 1 %). При цьому ступінь очищення води становить 99,89–99,22 % і 99,83–99,72 % відповідно.

На третьому етапі досліджень встановлювали вплив рН середовища на ефективність вилучення нафти з прісних та солоних нафтовмісних вод за умов проведення досліджень, що базувались на попередньо отриманих кращих результатах, а саме: модифіковані алкілімідазоліном магнетити з масовими частками гідрофобізуючого агента 0,5 % та 1 %, робоча доза сорбенту 150 мг/дм<sup>3</sup>, час контакту розчинів з сорбентом 3 години. рН середовища змінювали в широкому діапазоні: від 3 до 11.

Результати показали, що в разі застосування модифікованого магнетиту з меншим (0,5 %) вмістом гідрофобізуючого агента, при переході від рН 3 до рН 11 в разі обробки прісної нафтовмісної води даним магнетитом протягом 3 годин концентрація забруднювача зменшується з 1,84 мг/дм<sup>3</sup> (рН 3) до 0,15 мг/дм<sup>3</sup> (рН 11), а в разі обробки солонної води вміст

нафти зменшується в з  $2,56 \text{ мг/дм}^3$  (рН 3) до  $0,5 \text{ мг/дм}^3$  (рН 11). Збільшення масової частки у модифікованому магнетиті до 1 % забезпечує відносно стабільний ступінь очищення води від нафти при різних значення рН в разі обробки прісної води і залишкові концентрації нафти складають при рН 3 –  $0,48 \text{ мг/дм}^3$  ( $Z=99,52 \%$ ) та при рН 11 –  $0,26 \text{ мг/дм}^3$  ( $Z=99,74 \%$ ). Для мінералізованої води при використанні даного модифікованого магнетиту за однакових інших умов суттєве зменшення вмісту нафти спостерігається при рН більше 7. За менших рН залишкові концентрації забруднювача практично не змінюються.

Тож, у результаті проведених досліджень щодо визначення ефективності застосування магнетитів звичайного та модифікованих гідрофобізуючими агентами в процесах очищення нафтовмісних вод, показано, що модифікований алкілімідазоліном (поверхнево-активною речовиною катіонного типу) магнетит з масовими частками гідрофобізуючого агента 0,5 % та 1 % в дозах  $50\text{--}200 \text{ мг/дм}^3$  забезпечує високий ступінь видалення нафти зі слабо- та сильномінералізованих вод. Ступінь очищення води при цьому досягає  $97,5\text{--}99,8 \%$ . Ефективність модифікованого сульфонолом (поверхнево-активною речовиною аніонного типу) магнетиту більша за ефективність звичайного магнетиту лише за високих концентрацій ( $200 \text{ мг/дм}^3$ ) і тільки в прісній воді.

Достатній час контакту для забезпечення максимального ступеню очищення воднонафтових розчинів з модифікованим магнетитом становить 3 години для вод різної мінералізації. Також, визначено, що ступінь вилучення нафти із води суттєво залежить від рН середовища. Проте зміна кількості гідрофобізуючого агента при модифікації магнетиту може зменшити цей вплив як для прісних, так і для мінералізованих вод.

Таким чином, підтверджується, що застосування модифікованих з метою гідрофобізації магнетитів в процесах очищення води різної мінералізації від нафти є доцільним та ефективним.

### **Література**

1. Владимиров С. А. Мировая транспортная система и логистика: основные направления развития // Региональная экономика и управление: электронный научный журнал. 2016. — №2 (46). [Електронний ресурс]. –Режим доступу: <https://cyberleninka.ru/article/n/mirovaya-transportnaya-sistema-i-logistika-osnovnyye-napravleniya-razvitiya/viewer>
2. Nugroho T. F., Baheramsyah A., Trikurnia N. A. 2019. Analysis of port-based discharge water treatment of ships, case Study: PT. TPS. International Journal of Marine Engineering Innovation and Research, 3(4), 141– 47.
3. Вознюк М. Б., Шаблій Т. О. Забезпечення екологічної безпеки експлуатації водного транспорту. Матеріали XXII Міжнародної наукової конференції «Екологія. Людина . Суспільство». – Київ, 2021. – С. 106–110.
4. Mysore D., Viraraghavan T., Jin, Y.C. 2006. Oil/water separation technology-A review. Journal of Residuals Science and Technology, 3, 5–14.
5. Радовенчик В. М., Романенко М. І., Гринчук С. В., Глущенко А. С. 2015. Видалення нафтопродуктів з води сорбентами на основі магнетиту. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 1, 5(73), 20–24.
6. Кочетов, Г. М., Самченко, Д. М., Ластівка, О. В., Дереча, Д. О. 2022. Встановлення раціональних параметрів переробки відпрацьованих травильних розчинів феритизацією з використанням змінних магнітних полів. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 3, 10 (117), 21–28.