

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ВОЗНЮК МАРТА БОРИСІВНА

УДК 628.316.12; 628.541; 628.543

ДИСЕРТАЦІЯ
«ЕКОЛОГІЧНА БЕЗПЕКА ЕКСПЛУАТАЦІЇ ВОДНОГО ТРАНСПОРТУ»
Спеціальність 101 – Екологія
10 Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії.

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ М.Б. Вознюк

Науковий керівник: Шаблій Тетяна Олександрівна,
доктор технічних наук, професор

Київ – 2024

АНОТАЦІЯ

Вознюк М. Б. Екологічна безпека експлуатації водного транспорту. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 101 «Екологія». – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Київ, 2024.

Дисертаційна робота присвячена вирішенню проблем пошуку можливих шляхів підвищення екологічної безпеки при експлуатації річкового та морського водного транспорту. Відповідно до вимог сучасності, розвиток торговельного флоту спрямований на збільшення об'ємів перевезень, що досягається шляхом підвищення вантажопідйомності суден, збільшення швидкості транспортних засобів, автоматизації систем управління. Одночасно, суспільство потребує мінімізації антропогенного впливу на довкілля, зокрема на гідросферу. За даними моніторингових досліджень судноплавство вносить майже половину (на рівні 45 %) від всіх забруднень Світового океану нафтою та нафтопродуктами. Основна частина всіх нафтових забруднень природних водойм пов'язана з надходженням в них баластних, промивних та лляльних вод.

З метою управління та контролю щодо забруднення Світового океану нафтою та нафтопродуктами Міжнародна морська організація регламентує певні показники щодо скиду відповідних вод у водойми. Відповідно до Конвенції МАРПОЛ 73/78 суднам дозволяється скидати у міжнародних водах за борт очищенні лляльні води з концентрацією нафтопродуктів до 15 ppm.

Вимоги національних нормативно-правових актів забороняють скид із суден нафти, нафтопродуктів та інших забруднюючих речовин як на внутрішніх водних шляхах, так і у внутрішні морські води України. І такої стратегії притримуються більшість країн світу. Крім того, лляльні води, що утворюються на судах необхідно регулярно передавати на спеціалізовані очисні споруди для

подальшого очищення та знезараження або можливий їх скид за борт (у міжнародних водах) у разі їх очищення за допомогою суднових установок і за умов, що концентрація нафтопродуктів у воді не перевищує міжнародні вимоги (15 ppm).

Порушення умов скиду очищених від нафти та нафтопродуктів вод з локальних (суднових) або стаціонарних (берегових) очисних споруд призводить до негативних наслідків для довкілля, біоти та людини. Для зменшення антропогенного навантаження на гідросферу ще залишається актуальним пошук високоефективних технологій очищення суднових нафтовмісних вод.

У першому розділі описано сучасні методи очищення нафтовмісних вод.

У зв'язку з різними морфологічними формам, широким діапазоном та змінними концентраціями нафти у складі стічних вод суден, існує ряд методів для їх очищення. Серед існуючих методів очищення нафтовмісних вод увагу приділяють фізичним, фізико-хімічним, електрохімічним та біологічним методам в різних способах їх реалізації. Часто пропонується використовувати комбіновані методи очищення таких вод. У кожного із запропонованих методів є свої переваги та недоліки.

Фізичні методи очищення характеризуються простотою реалізації та низькою собівартістю. Проте, лімітуючою ознакою даних методів є обмеження по виділенню частинок різного морфологічного складу. Зокрема, ефективність видалення емульгованої нафти, фракція якої в нафтовмісних водах найбільша, і поверхнево-активних речовин занадто мала. Методи фільтрування також відзначаються невисокою вартістю обладнання, але при їх застосуванні виникає проблема утворення промивних вод та їх утилізація.

Системи, утворені домішками нафти та нафтопродуктів, є кінетично нестійкими, і нерозчинні речовини утримуються у завислому стані динамічними силами потоку води. Для видалення домішок цієї групи застосовують також явища і прийоми, які базуються на фізико-хімічних процесах. Широкого застосування набуло очищення стічних вод методом коагулювання. Метою

застосування коагулянтів є зниження агрегатної та седиментаційної стійкості іоногенних, колоїдних та високодисперсних домішок, які містяться у воді. Методи коагуляційного очищення води характеризуються низькою вартістю та легкістю їх реалізації, проте ефективність очищення від поверхнево-активних речовин невисока.

Обмеження використання екологічно безпечного сорбційного вилучення нафтопродуктів за допомогою доступної рослинної сировини пояснюється їх незначною сорбційною ємністю у порівнянні зі штучними сорбентами. Проте застосування останніх в значній мірі звужено у зв'язку зі складністю процесів відновлення їх ємності та лімітується шляхами утилізації відпрацьованих сорбентів.

Електрохімічні методи, зокрема, електрокоагуляція та електрофлотація, задовольняють всім основним вимогам: високий ступінь вилучення полутантів, швидкість обробки, малогабаритні розміри устаткування. До недоліків електрохімічних методів слід віднести енерго- та матеріаловитрати, вірогідність потрапляння у довкілля електрохімічно розчинених речовин.

Щодо біологічних методів очищення води від нафти та нафтопродуктів, то дані методи характеризуються відсутністю використання хімічних допоміжних речовин, низькою вартістю процесу. Серед недоліків даного методу виділяють низьку ефективність очищення води та складність очищення великих її об'ємів.

У другому розділі дисертаційної роботи представлені об'єкти та методи досліджень. Розділ включає опис характеристик модельних розчинів, що імітують нафтовмісні води суден, а також реагентів та матеріалів, що використовувались у роботі. У розділі наведено методики синтезу штучних реагентів та матеріалів, що використовувались у роботі, та детально описано методи проведення досліджень, спрямованих на підвищення ефективності видалення нафти з водно-нафтових емульсій різної мінералізації. Також в розділі наведено посилання на методики аналітичного контролю за показниками якості

вод. Описано алгоритм проведення математичної обробки отриманих експериментальних даних.

У третьому розділі роботи охарактеризовано проблему забруднення гідросфери нафтою та нафтопродуктами різними галузями виробництв. Розглянуто всі потенційні джерела забруднення водних ресурсів нафтою та нафтопродуктами, наведено причини та внески негативного впливу від кожного виду джерел. Проаналізовано небезпечний вплив нафтопродуктів на об'єкти довкілля: гідробіонтів, птахів, ссавців, людей; обґрунтовуються значення нормативних показників за вмістом нафтопродуктів для водних об'єктів різного призначення. Описано сучасний екологічний стан Чорного та Азовського морів, наведено рівні екологічного стану за основними забруднювачами для різних акваторій. Показано, що основна проблема забруднення гідросфери нафтою та нафтопродуктами пов'язана з експлуатацією водного транспорту, зокрема зі скидом баластних, лляльних та промивних вод суден. Особливу увагу приділено лляльним водам, утворення яких на судах неминуче.

У четвертому розділі дисертаційної роботи представлені результати досліджень по видаленню нафти з водно-нафтових емульсій коагуляційним та електрохімічним методами. Доведено, що застосування сульфат алюмінію, гідроксид алюмінію, а також гідроксохлорид алюмінію в дозах від 2 мг/дм³ до 50 мг/дм³ забезпечують достатньо високий ступінь видалення нафти з емульсій. Ступінь очищення води при цьому становить 97–99 %. Також, встановлено вплив хімічного складу коагулянту та початкової мінералізації води на ефективність видалення нафти з води за допомогою алюмінієвих коагулянтів. З'ясовано, що найбільшу ефективність щодо видалення нафти з води має гідроксид алюмінію.

Проведено порівняння застосування сорбційного та сорбційно-коагуляційного методів для очищення прісних та солоних нафтовмісних вод. В якості сорбентів застосовано штучний терморозширений графіт та активоване вугілля марки БАУ-К. Як альтернативу сорбційному методу проведено

дослідження застосування сорбційно-коагуляційного методу із одночасним використанням алюмовмісних коагулянтів: сульфату алюмінію та гідроксохлориду алюмінію, та активованого вугілля. Встановлено, що комбіноване використання алюмінієвих коагулянтів та активованого вугілля відзначається плинністю ефективності, яка залежить від типу і дози коагулянту, мінералізації вихідної води та дози сорбенту. Показано високу ефективність терморозширеного графіту в процесах очищення водонафтових емульсій.

Доведено, що обробка водонафтових розчинів низької та високої мінералізації з вмістом нафти 100 мг/дм^3 методом електрокоагуляції в однокамерному електролізері забезпечує вилучення нафти із нафтовмісних вод з застосуванням залізних або алюмінієвих електродів на рівні 98–99 %. Встановлено, що зниження концентрації нафти на 97–98,5 % для вод різної мінералізації із застосуванням як алюмінієвого, так і залізного аноду що досягається протягом перших 15 хвилин обробки води.

Встановлено, що обробка водонафтових розчинів електрофлотацією з застосуванням алюмінієвих або залізних електродів при певних значеннях анодної щільності струму, діапазон яких залежать від мінералізації вихідної води забезпечує 98,6–99,9 % вилучення нафти. Показано, що як і у випадку електрокоагуляції, тривалість обробки води протягом перших 15 хвилин є достатньою для практично повного вилучення політанта. Доведено, що ефективність вилучення нафти з води, в основному, залежить від її мінералізації. В солоній воді процес очищення проходить ефективніше, а в прісних водах вищу ефективність очищення води забезпечує алюмінієвий анод, в порівнянні із залізним. Проте, в разі використання залізного аноду, вкритого шаром магнетиту, відзначається найбільша ефективність електрофлотаційного очищення для слабкосолоних вод.

У п'ятому розділі роботи представлені результати досліджень по оцінці ступеня очищення нафтовмісних вод із використанням магнетитів – магнетиту, синтезованого за класичною методикою, та магнетитів, модифікованих

гідрофобізуючими агентами. В якості гідрофобізуючих агентів було використано сульфонол або алкілімідазолін. Встановлено, що магнетит в дозах 50–200 мг/дм³, який був модифікований за допомогою алкілімідазоліну забезпечує достатньо високий ступінь видалення нафти з прісних та солоних нафтовмісних вод на рівні 97,5–99,8 %. З'ясовано, магнетит, модифікований сульфонолом, у порівнянні з немодифікованим магнетитом показує більшу ефективність вилучення нафти, однак тільки за високих концентрацій (200 мг/дм³) і лише і слабомінералізованих водах. Для забезпечення високого ступеню очищення нафтовмісних вод достатньо трьох годин. Показано, що у разі застосування в процесі синтезу магнетиту більшої кількості гідрофобізуючого агента, зокрема алкілімідазоліну, відбувається зниження впливу рН на очищення нафтовмісних вод різної мінералізації.

Ключові слова: нафтовмісні води, очищення емульсії, ляльні води, коагуляція, алюмінієвий коагулянт, сорбція, сорбент, магнітосорбційне очищення, терморозширений графіт, електрокоагуляція, електрофлотація

Список публікацій здобувача:

Статті, які входять до наукометричних баз даних

1. **Vozniuk M.** Electrochemical Purification of Oil-Containing Shipping Waters / **M. Vozniuk**, T. Shabliy, M. Gomelya, L. Sirenko, D. Sidorov // Journal of Ecological Engineering. – 2023. – №24(7). – P. 246–253.
2. **Vozniuk M.** Magnetosorption Purification of Water from Petroleum Products / **M. Vozniuk**, T. Shabliy, M. Gomelya, L. Sirenko, D. Sidorov // Journal of Ecological Engineering. – 2023. – №24(11). – P. 155–162.
3. **Vozniuk M.** Evaluation of the effectiveness of treatment water emulsions from oil by physico-chemical methods / **M. Vozniuk**, T. Shabliy // Вісник Хмельницького національного університету. – 2023. – №4. – С. 65–72.

Статті, які входять до переліку фахових видань

4. **Вознюк М.Б.** Ефективність очищення води від нафти алюмінієвими коагулянтами / **М.Б. Вознюк**, Т.О. Шаблій // Вісник НТУУ "КПІ імені Ігоря Сікорського". Серія: Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. – 2023. – №1(22). – С. 37–51.
5. **Vozniuk M.** Evaluation of the electroflotation efficiency for the oil-containing shipping waters treatment / **M. Vozniuk**, T. Shabliy // Bulletin of National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute». Series «Chemical Engineering, Ecology and Resource Saving». – 2023. – №3(22). – С. 74–84.

Статті в інших виданнях

6. **Vozniuk. M.** Alternative Ways of Extracting Oil from Water Bodies / T. Shabliy, O. Ivanenko, M. Vozniuk, O. Snigur, O. Kozhan, Y. Nosachova // Journal of Ecological Engineering. – 2023. – №24(11). – P. 127–134.

Тези доповідей в збірках матеріалів конференції

7. **Вознюк М.Б.** Забезпечення екологічної безпеки експлуатації водного транспорту / **М.Б. Вознюк**, Т.О. Шаблій // Матеріали XXII Міжнародної науково-практичної конференції «Екологія. Людина. Суспільство» (20-21 травня, 2021 р., м. Київ, Україна). – С. 106–110.
8. Shabliy T. Determination of the efficiency of water purification from oil pollution by the coagulation method / T. Shabliy, M. **Vozniuk**, Y. Noschova // The 12th International scientific and practical conference «Progressive research in the modern world» (August 17-19, 2023) BoScience Publisher, Boston, USA. 2023. – P. 50–53.
9. Shabliy T. Study of the peculiarities of the application of the electrochemical method of cleaning oil-containing waters / T. Shabliy, M. **Vozniuk**, Y. Noschova, I. Makarenko // Proceedings of the 3rd International Scientific and

Practical Conference «Progressive Science and Achievements» (September 26-28, 2023). Doha, Qatar. 2023. – P. 180-184.

10. Шаблій Т.О. Вивчення умов електрохімічного очищення нафтовмісних вод / Т.О. Шаблій, **М.Б. Вознюк**, Ю.В. Носачова // Матеріали XV Міжнародної науково-технічної конференції «Проблеми екології та енергозбереження» (21–22 вересня, 2023 р., м. Миколаїв, Україна). – С.146–148.

11. **Вознюк М.Б.** Електрохімічне очищення нафтовмісних вод судноплавства / **М.Б. Вознюк**, Т.О. Шаблій, М.Д. Гомеля, І.М. Макаренко // Матеріали VIII Міжнародної науково-практичної конференції «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти» (9–10 листопада, 2023 р., м. Київ, Україна). – С. 52–54.

12. **Вознюк М.Б.** Ефективність магнітосорбційного очищення нафтовмісних вод / **М.Б. Вознюк**, Т.О. Шаблій, М.Д. Гомеля, Д. Е. Бенатов // Матеріали XXIII Міжнародної науково-практичної конференції «Екологія. Людина. Суспільство» (30 листопада, 2023 р., м. Київ, Україна). – С. 87–90.

13. **Vozniuk M.**, Electroflotation treatment of water from oil products / **M. Vozniuk**, T. Shabliy // XII наукова конференція «Наукові підсумки 2023». (20 грудня, 2023 р., м. Харків, Україна). – С. 87–90.

SUMMARY

Vozniuk M. B. Environmental safety of water transport operation – Qualified scientific work on the rights of the manuscript.

The dissertation for the degree of PhD on specialty 101 «Ecology». – National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute», Kyiv, 2024

The dissertation is devoted to finding possible ways to improve environmental safety in the operation of river and maritime water transport. To modern requirements,

the development of the merchant fleet is aimed at increasing the volume of transportation, which is achieved by increasing the carrying capacity of ships, increasing the speed of vehicles, and automating control systems. At the same time, society needs to minimize the anthropogenic impact on the environment, in particular on the hydrosphere. According to monitoring studies, shipping accounts for almost half (at 45 %) of all oil and petroleum products pollution of the World Ocean. The main part of all oil pollution of natural reservoirs is associated with the intake of ballast, wash, and bilge waters into them.

To manage and control the pollution of the World Ocean by oil and petroleum products, the International Maritime Organization regulates certain indicators for the discharge of relevant waters into water bodies. Under the MARPOL 73/78 Convention, ships are allowed to discharge cleaned bilge waters with a petroleum product concentration of up to 15 ppm into international waters overboard.

The requirements of national legal acts prohibit the discharge of oil, petroleum products, and other pollutants from ships both on inland waterways and in Ukraine's internal sea waters. Most countries in the world adhere to this strategy. In addition, bilge water from ships must be systematically transferred to special treatment facilities for purification and disinfection or discharged overboard (in international waters) if they are purified using ship installations and provided that the oil concentration in the water does not exceed international requirements (15 ppm).

Violation of the conditions for discharging oil- and petroleum product-purified water from local (ship) or stationary (onshore) treatment plants leads to negative consequences for the environment, biota, and humans. To reduce the anthropogenic load on the hydrosphere, it remains urgent to find highly efficient technologies for purifying ship oily waters.

The first section describes modern methods for purifying oil-containing waters.

Due to the wide range and variability of oil concentrations in ship wastewaters, as well as due to the many morphological forms of oil in wastewaters, a large number of methods for their purification are proposed. The main methods for purifying oil-

containing waters are physical, physicochemical, electrochemical, and biological methods in various ways of their implementation. It is often proposed to use combined methods for purifying such waters. Certain advantages and disadvantages inherent in each of the proposed methods.

Physical purification methods are characterized by simplicity of implementation and low price. However, the limiting feature of these methods is the limitation on the separation of particles of various morphological compositions. In particular, the efficiency of removal of emulsified oil, the fraction of which in oily waters is the largest, and surface-active substances is too small. Filtration methods are also characterized by low equipment costs, but their use poses a problem of the formation of wash waters and their disposal.

The systems formed by oil and petroleum product impurities are kinetically unstable, and insoluble substances are held in suspension by the dynamic forces of the water flow. To remove impurities of this group, phenomena, and techniques based on physicochemical processes are also used. Wastewater purification by the coagulation method has become widespread. The purpose of using coagulants is to decrease the stability of aggregation and sedimentation of ionogenic, colloidal, and highly dispersed impurities contained in water. Coagulation water purification methods are characterized by low cost and ease of implementation, but the efficiency of purification from surface-active substances is low.

The limitation of the use of environmentally friendly sorption removal of petroleum products using affordable plant raw materials is explained by their insignificant sorption capacity compared to synthetic sorbents. However, the use of the latter is largely limited due to the complexity of the processes for restoring their capacity and is limited by the ways of utilizing spent sorbents.

Electrochemical methods, in particular electrocoagulation and electroflotation, meet all the basic requirements: a high degree of removal of pollutants, processing speed, and small equipment size. The disadvantages of electrochemical methods

include energy and material consumption, and the probability of substances dissolved by electrochemical means getting into the environment.

Concerning biological methods for purifying water from oil and petroleum products, these methods are characterized by the absence of the use of chemical auxiliary substances and, the low cost of the process. Among the disadvantages of this method, the low efficiency of water purification and the difficulty in purifying large volumes of it are distinguished.

The second section of the dissertation work presents the objects and research methods. The section includes a description of the characteristics of model solutions simulating oily ship waters, as well as reagents and materials used in the work. The section provides methods for synthesizing artificial reagents and materials used in the work and describes in detail the research methods aimed at improving the efficiency of oil removal from oil-water emulsions of various mineralizations. The section also provides links to analytical quality control methods for water parameters. The algorithm for the mathematical processing of the obtained experimental data is described.

The third section of the work characterizes the problem of hydrosphere pollution by oil and petroleum products by various industries. All potential sources of pollution of water resources by oil and petroleum products are considered, and the causes and contributions of negative impact from each type of source are given. The hazardous effects of petroleum products on environmental objects are analyzed: hydrobionts, birds, mammals, and humans; the values of regulatory indicators for the content of petroleum products for water bodies of various purposes are substantiated. The current environmental state of the Sea of Azov and the Black Sea is described, and the levels of ecological status for the main pollutants for different water areas are given. It is shown that the main problem of hydrosphere pollution by oil and oil products is associated with the operation of water transport, in particular with the discharge of ballast, oily, and wash waters of ships. Particular attention is paid to bilge waters, the formation of which on ships is inevitable.

The fourth section of the dissertation work devoted to the results of studies on oil removal from oil-water emulsions by coagulation and electrochemical methods. It is shown that aluminum sulfate, aluminum hydroxide, and aluminum hydroxychloride at doses from 2 to 50 mg/dm³ allow achieving a high degree of oil recovery from emulsions. This achieves an oil recovery of 97-99%. It is proved that the efficiency of purification of oily waters with using aluminum coagulants significantly depends on the chemical composition of the coagulant and the initial mineralization of water. It was found that aluminum hydroxide has the highest efficiency in removing oil from water.

A comparison of the use of sorption and sorption-coagulation methods for purifying fresh and saline oily waters has been carried out. Artificial thermally expanded graphite and BAU-K grade activated carbon were used as sorbents. As an alternative to the sorption method, a study was made of the use of the sorption-coagulation method with the simultaneous use of aluminum-containing coagulants: aluminum sulfate and aluminum hydroxychloride and activated carbon. It has been established that the combined use of aluminum coagulants and activated carbon is characterized by variable efficiency, which depends on the type and dose of the coagulant, the mineralization of the source water, and the dose of the sorbent. The high efficiency of thermally expanded graphite in the processes of purification of oil-water emulsions has been shown.

It has been proved that the treatment of oil solutions of low and high mineralization with oil content of 100 mg/dm³ by means of electrocoagulation in a one-chamber electrolyzer provides 98–99 % oil removal using iron or aluminum electrodes. It was found that water treatment during the first 15 minutes ensures a decrease in the oil concentration by 97–98,5 % for waters of various mineralizations using both aluminum and iron anodes.

It has been established that the electroflotation treatment of oil-water solutions ensures 98,6–99,9 % oil recovery using aluminum or iron electrodes at certain values of anode current density, the range of which depends on the mineralization of the

source water. It is shown that as in the case of electrocoagulation, the duration of water treatment for the first 15 minutes is sufficient for almost complete removal of the pollutant. It has been proved that the efficiency of oily water purification mainly depends on its mineralization. In saline water, the purification process is more efficient, and in fresh waters. Comparison of aluminum and iron electrode application proves greater efficiency of aluminum anode. However, in the case of using an iron anode coated with a layer of magnetite, the highest efficiency of electroflotation purification is noted for brackish waters.

The fifth section of the work presents the results of studies on assessing the degree of purification of oily waters using magnetites - magnetite synthesized according to the traditional method, and magnetites modified with water-repellent agents. Sulfonol or alkyl imidazoline was used as a water-repelling agent. It is shown that magnetite modified with alkyl imidazoline at doses of 50–200 mg/dm³ ensure a high level of oil recovery from waters of different mineralizations. The degree of water purification reaches 97,5–99,8 %. Magnetite modified with sulfonol shows greater efficiency compared to ordinary magnetite only at high concentrations (200 mg/dm³) and only in freshwater. It was found that to ensure the maximum degree of purification of oil-water solutions, three hours is sufficient. It has been established that increasing the amount of water-repellent agent (alkyl imidazoline) in the process of magnetite synthesis reduces the effect of pH on the purification of both fresh and mineralized waters.

Keywords: oil-containing waters, emulsion purification, bilge waters, coagulation, aluminum coagulant, sorption, sorbent, magnetosorption purification, thermally expanded graphite, electrocoagulation, electroflotation

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	18
ВСТУП.....	19
РОЗДІЛ 1 СУЧАСНІ МЕТОДИ ОЧИЩЕННЯ НАФТОВІСНИХ ВОД.....	26
1.1 Механічні та фізичні методи очищення нафтовмісних вод.....	26
1.2 Фізико-механічні методи очищення нафтовмісних вод.....	29
1.3 Фізико-хімічні методи очищення нафтовмісних вод.....	32
1.3.1 Коагуляція та флокуляція.....	32
1.3.2 Сорбційні методи.....	35
1.3.3. Електрохімічні методи.....	37
1.4 Біологічні методи очищення нафтовмісних вод.....	40
1.5 Альтернативні та комбіновані методи очищення нафтовмісних вод...	42
Висновки до розділу 1.....	45
РОЗДІЛ 2 ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	47
2.1 Об'єкти досліджень.....	47
2.1.1 Водні середовища.....	47
2.1.2 Реагенти та матеріали.....	48
2.2 Методи досліджень.....	49
2.2.1. Очищення нафтовмісних вод коагуляційним методом.....	49
2.2.2. Видалення нафти з водних емульсій вуглецевими сорбентами.....	51
2.2.3. Очищення нафтовмісних вод різної солоності електрохімічними методами.....	53
2.2.4. Очищення нафтовмісних вод магніто-сорбційним методом.....	56
2.3. Методики контролю процесів очищення нафтовмісних вод.....	57
2.4. Задіяні прилади та обладнання.....	57

	16
2.5 Математична обробка експериментальних даних.....	58
Висновки до розділу 2.....	59
РОЗДІЛ 3 ОЦІНКА ВПЛИВУ ВОДНОГО ТРАНСПОРТУ НА ОБ'ЄКТИ ГІДРОСФЕРИ.....	60
3.1. Джерела забруднення гідросфери нафтою та нафтопродуктами.....	60
3.2 Небезпечний вплив нафтопродуктів на об'єкти довкілля.....	63
3.3. Екологічний стан Чорного та Азовського морів.....	66
3.4. Проблема забруднення гідросфери лляльними водами.....	71
Висновки до розділу 3.....	75
РОЗДІЛ 4 РОЗРОБКА КОМПЛЕКСНИХ ПІДХОДІВ ОЧИЩЕННЯ ВОДИ ВІД НАФТОПРОДУКТІВ.....	77
4.1. Застосування коагулянтів для інтенсифікації вилучення нафтопродуктів із води.....	77
4.2. Комплексне використання коагулянтів та сорбентів для очищення водно-нафтових емульсій.....	88
4.2.1. Використання активованого вугілля в процесах коагуляційного очищення водно-нафтових емульсій алюмінієвими коагулянтами.....	88
4.2.2. Оцінка можливостей використання терморозширеного графіту в процесах очищення водно-нафтових емульсій.....	96
4.3. Електрокоагуляційне очищення нафтовмісних прісних та морських вод	99
4.4. Оцінка ефективності застосування електрофлотації для очищення воднонафтових емульсій.....	112
Висновки до розділу 4.....	123
РОЗДІЛ 5 МАГНІТОСОРБЦІЙНЕ ОЧИЩЕННЯ ВОДИ ВІД НАФТОПРОДУКТІВ.....	127
5.1. Отримання сорбентів на основі магнетиту.....	127

5.2. Застосування сорбентів з магнітними властивостями для вилучення нафтопродуктів із води.....	131
Висновки до розділу 5.....	140
ВИСНОВКИ.....	141
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ.....	143
Додаток А.....	167
Додаток Б.....	170
Додаток В.....	188

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ПАР – поверхнево-активні речовини;

ЗР – завислі речовини;

ГОХА – гідроксохлорид алюмінію;

БАУ-К – березове активоване вугілля марки К;

ІМО – International Maritime Organization;

ГДК – гранично допустима концентрація;

C_0 – вихідна концентрація нафти в емульсії;

C – залишкова концентрація нафти в очищеній воді;

D – доза реагента;

Z – ступінь очищення води;

τ – час;

$S_A=S_K$ – площа аноду та площа катоду;

j – анодна щільність струму;

I – сила струму;

U – напруга.

ВСТУП

Актуальність теми. За останні 50–60 років відбувся бурхливий розвиток судноплавства. На сьогоднішній день високотонажні перевезення здійснюються практично повністю світовим судноплавством. Збільшення тоннажу морського флоту і скорочення часу перевезень призвели до виникнення та розвитку антропогенного впливу на екологію водних екосистем, зокрема в зонах морських шляхів.

Особливу небезпеку викликають проблеми, пов'язані із забрудненням водного середовища нафтою та нафтопродуктами. Зважаючи на це, виникає необхідність вирішення актуального питання зменшення техногенного навантаження на екосистеми в цілому та підвищення рівня екологічної безпеки компонентів навколишнього середовища, що забрудненні нафтою та нафтопродуктами.

Забруднення гідросфери нафтою та нафтопродуктами значною мірою відбувається внаслідок скиду баластних та лляльних вод з суден.

Правові основи охорони морського середовища від забруднення знайшли відображення в Міжнародній конвенції щодо запобігання забрудненню моря з суден (МАРПОЛ-73/78). Конвенція послужила стимулом для реалізації технічного рішення індикації та ранжирування джерел забруднення, розробки та впровадження установок і систем очищення і знезараження стічних вод на суднах.

Так, згідно протоколу 1978 року (Конвенція МАРПОЛ 73/78) дозволяється скидати у міжнародних водах за борт очищені лляльні води з концентрацією нафтопродуктів не більше 15 мг/дм^3 . В перспективі планується подальше посилення вимог, зокрема, зменшення допустимого вмісту нафтопродуктів у воді, що скидається у море, до 5 мг/дм^3 .

Через відсутність у світовому судноплавстві надійних та ефективних технічних засобів очищення великих об'ємів баластних вод та

високозабруднених лляльних вод, дані води частіше за все здають на берегові очисні споруди. Проте, відповідно до вимог МАРПОЛу на морських суднах встановлюються очисні споруди, які призначені для очищення виключно лляльних вод.

В залежності від розмірів судна та його віку щодобово в ллялах судна може накопичуватися забруднена вода в кількості до 50 м³/год. Тому продуктивність локальних очисних споруд за рекомендаціями не повинна перевищувати 50 м³/год. Вміст нафтопродуктів у лляльних водах залежить від віку судна і типу суднової енергетичної установки і може досягати 2–3 г/дм³.

Лляльні води відрізняються широким морфологічним складом, що і визначає способи їх очищення. Відповідно, на ринку пропонується безліч технологій для обробки нафтовмісних вод, що утворюються на суднах. Проте, такі обмеження, як: ефективність очищення, наявність простору, вартість реалізації і рівень екологічності, відіграють важливу роль у використанні конкретного типу системи очищення вод.

Таким чином, успішне вирішенні проблем пошуку найбільш ефективних, доступних та екологічних методів видалення нафти з водонафтових емульсій дозволить суттєво зменшити антропогенне навантаження на гідросферу та підвищити екологічну безпеку при експлуатації річкового та морського водного транспорту з перспективою відновлення стану водних об'єктів.

Зв'язок роботи з науковими роботами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалась в рамках плану наукової роботи кафедри екології та технології рослинних полімерів Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» та ініціативної теми «Розробка технологій для захисту довкілля від забруднення токсичними скидами та відходами» (номер держреєстрації 0115U006711). Робота відповідає напряму прикладних наукових досліджень КПІ ім. Ігоря Сікорського «Створення високоефективних, екологічно чистих, енерго- та ресурсозберігаючих технологій і обладнання у машинобудуванні, хімічній, легкій, нафтопереробній

промисловості, промисловості будівельних матеріалів, розробки об'єктно-орієнтовних систем, конструкційно-технологічного моделювання та забезпечення якості й надійності прогресивної техніки».

Мета і задачі дослідження. Метою дисертаційної роботи є визначення основних закономірностей процесів видалення нафти з водонафтових емульсій різної вихідної мінералізації при використанні коагуляційних, сорбційних, сорбційно-коагуляційних та електрохімічних методів для забезпечення захисту природних водойм від негативного впливу водного транспорту.

Для досягнення поставленої мети поставлені наступні завдання:

- вивчення та оцінка процесів коагуляційного очищення прісних та морських водонафтових розчинів із застосуванням алюмінієвих коагулянтів різного складу;

- визначення ефективності використання бентоніту в комбінації з алюмінієвими коагулянтами для очищення прісних та солоних нафтовмісних вод в залежності від типу та дози коагулянту, а також концентрації замутнювача;

- оцінка ефективності сорбційно-коагуляційного методу очищення водонафтових емульсій із одночасним використанням алюмінієвих коагулянтів та активованого вугілля в залежності від вихідних характеристик води, складу і дози коагулянту, концентрації сорбента;

- встановлення ефективності застосування терморозширеного графіту, отриманого лабораторним шляхом, в якості сорбенту нафти з водних емульсій, порівняння його ефективності з ефективністю активованого вугілля промислового зразку;

- визначення ефективності електрокоагуляційного вилучення нафти з води за допомогою алюмінієвих та залізних анодів в залежності від вихідної мінералізації води та анодної щільності струму;

- оцінка ефективності застосування залізних та алюмінієвих анодів для очищення нафтовмісних вод методом електрофлотації в залежності від солевмісту розчинених речовин у воді та анодної щільності струму;

- розробка та оцінка ефективності штучних гідрофобних магнетитів для видалення політанта з водонафтових розчинів різної мінералізації за різних вихідних параметрів (доза магнетиту, час контакту, рН середовища).

Об'єкт дослідження – екологічна безпека при експлуатації річкового та морського водного транспорту, зменшення антропогенного впливу на гідросферу від забруднення нафтою та нафтопродуктами.

Предмет дослідження – процеси видалення нафти з прісних та солоних нафтовмісних вод.

Методи дослідження. Лабораторні дослідження проводились з використанням коагуляційних, сорбційних, магнітосорбційних та електрохімічних методів очищення води. Для контролю процесів та вимірювання концентрацій речовин у воді використовували спектрофотометричний, потенціометричний та титриметричний методи аналізу. З метою оцінки якості виконання лабораторних досліджень та достовірності отриманих експериментальних результатів були застосовані математичні методи обробки даних.

Наукова новизна одержаних результатів. Результатом виконання комплексних досліджень є визначення закономірностей процесів видалення нафти з водонафтових емульсій різного сольового складу, і вперше було:

- визначено залежності ефективності процесів видалення нафтопродуктів з прісних та солоних стічних вод від вихідної мінералізації, хімічного складу та інших характеристик води, типу та дози алюмінієвих коагулянтів;

- встановлено залежність ефективності видалення нафти з водонафтових емульсій від типу та дози сорбентів. Показано, що бентоніт та активоване вугілля забезпечують необхідний рівень очищення при комбінованому використанні з алюмінієвими реагентами. Доведено, що терморозширений графіт забезпечує високий рівень очищення води від нафтопродуктів без застосування коагулянтів;

- підтверджено високу ефективність вилучення нафти з нафтовмісних вод методом електрокоагуляції при використанні алюмінієвих та залізних анодів.

Встановлено необхідні параметри процесу та залежність ефективності від часу обробки води;

- визначено параметри очищення водонафтових емульсій методом електрофлотації, дотримання яких забезпечує видалення 99% нафти з води протягом 15 хвилин флотації з використанням водорозчинних та нерозчинних анодів;

- розроблено процеси гідрофобізації магнетиту при застосуванні сульфонолу та алкілімідозоліну для очищення нафтовмісних вод. Показано, що модифікований алкілімідозоліном магнетит в дозах від 50 до 200 мг/дм³ забезпечує достатньо високий ступінь (> 90 %) видалення нафти як з прісних, так і солоних вод. Встановлено, що збільшення вмісту гідрофобізуючого агента при модифікації магнетиту до 1 % забезпечує високу ефективність очищення води в широкому діапазоні рН середовища.

Практичне значення одержаних результатів. Запропоновано ряд ефективних способів видалення нафти з водонафтових розчинів, що утворюються на суднах, зокрема лляльних вод. Дані методи очищення води можуть бути застосовані як на берегових очисних спорудах, так і на локальних очисних спорудах судна, так як забезпечують високий рівень видалення нафти, що задовольняє вимогам МАРПОЛу (не більше 15 мг/дм³). Запропоновані способи очищення води відзначаються високим ступенем видалення нафти з забруднених вод, простотою реалізації процесу, малогабаритністю споруд та короткочасністю обробки води.

Особистий внесок здобувача. Критичний аналіз проблематики та вибір напрямку досліджень зроблений особисто здобувачем. Експериментальні дослідження, їх узагальнення, опрацювання та аналіз отриманих результатів виконані безпосередньо автором.

У наукових працях [1–13], написаних у співавторстві, здобувачеві належить наступне:

- зроблено критичний аналіз проблем забруднення водойм водним транспортом, охарактеризовано методи очищення вод, які можуть бути використані для видалення нафти з водонафтових емульсій [1];

- досліджено процеси коагуляційного очищення водних емульсій від нафти із використанням алюмінійвмісних реагентів, таких як: сульфат алюмінію, гідроксид алюмінію та гідроксохлорид алюмінію [2, 3];

- проведено оцінку ефективності комбінованого використання коагулянтів та сорбентів на ступінь видалення нафти з водонафтових розчинів різної мінералізації [2, 4];

- визначено ступінь вилучення нафти з нафтовмісних вод за допомогою отриманого терморозширеного графіту, порівняно його ефективність очищення з ефективністю очищення товарним активованим вугіллям [5];

- досліджено ефективність застосування електрокоагуляції для видалення нафти з водонафтових розчинів різного сольового складу із застосуванням алюмінієвих та залізних анодів [6, 7, 8, 9];

- проведено оцінку ефективності застосування методу електрофлотації із використанням алюмінієвих та залізних анодів для очищення водонафтових емульсій різної мінералізації [10, 11];

- отримано магнетити, модифіковані гідрофобізуючими реагентами, та проведено оцінку їх ефективності по видаленню нафти з прісних та солоних нафтовмісних вод [12, 13].

Апробація результатів дисертації. Основні положення, наукові результати теоретичних та експериментальних досліджень за напрямком дисертаційної роботи апробовані та представлені на 6 міжнародних конференціях, а саме: XXII Міжнародна науково-практична конференція «Екологія. Людина. Суспільство» (м. Київ, Україна, 2021 р.); XII International scientific and practical conference «Progressive research in the modern world» (Boston, USA, 2023); III International Scientific and Practical Conference «Progressive Science and Achievements» (Doha, Qatar, 2023); XV Міжнародна науково-технічна конференція «Проблеми екології

та енергозбереження» (м. Миколаїв, Україна, 2023 р.); VIII Міжнародна науково-практична конференція «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти» (м. Київ, Україна, 2023 р.); XXIII Міжнародна науково-практична конференція «Екологія. Людина. Суспільство» (м. Київ, Україна, 2023 р.), XII Наукова конференція «Наукові підсумки 2023 року» (м. Харків, Україна, 2023).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 13 наукових праць, з них 6 статей у наукових фахових виданнях (з них 3 статті входять до наукометричної бази даних Scopus, 1 стаття входить до наукометричної бази даних Index Copernicus (фахове видання), 2 статті входять до переліку фахових видань України), 7 тез доповідей в збірниках матеріалів конференцій.

Структура і обсяг роботи. Дисертаційна робота складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків. Загальний обсяг роботи складає 193 сторінки. Обсяг основного тексту становить 142 сторінки, з яких сторінки повністю заповнені рисунками та таблицями відсутні. Робота містить 7 таблиць, 34 рисунки, 3 додатки, об'єм бібліографії складає 180 джерел.

РОЗДІЛ 1

СУЧАСНІ МЕТОДИ ОЧИЩЕННЯ НАФТОВМІСНИХ ВОД

Однією з основних складових стічних вод промисловості є нафтовмісні води. Залежно від типу підприємств, їх потужностей, окремих технологічних схем чи сфери експлуатації обладнання продукуються різні об'єми різноманітного складу водонафтових емульсій. Оскільки для різних типів водойм визначені вимоги щодо граничного вмісту вуглеводнів, питання розробки та вдосконалення систем ефективного очищення нафтовмісних вод задля забезпечення стійкого стану екологічних систем та екологічної безпеки є актуальним.

Залежно від вимог щодо необхідного ступеню очищення нафтовмісних вод застосовуються різноманітні методи їх очищення, які засновані на трьох основних принципах: фізичному, хімічному та біологічному. Серед основних методів очищення нафтовмісних вод виділяють механічні, фізичні, фізико-механічні, фізико-хімічні та біологічні. Використання даних методів можливе як окремо так і в різних комбінаціях.

1.1 Механічні та фізичні методи очищення нафтовмісних вод

З метою видалення із забруднених вод нерозчинених мінеральних та органічних домішок застосовують методи механічного очищення як попередній підготовчий етап до наступних хімічного, біологічного чи інших методів. Даний метод рідно є кінцевим етапом очищення води [14]. Механічні методи очищення засновані на процесах відстоювання, центрифугування та фільтрування [15]. Відстоювання, осадження та спливання, що базуються на принципі гравітаційного розділення нафти та води за рахунок різниці їх густини, дозволяють досягти видалення грубодисперсних частинок нафтопродуктів з води до концентрацій близько 100 мг/дм^3 [16]. Принцип гравітаційного розділення середовищ зазвичай застосовується у відстійниках, які використовуються для

видалення завислих речовин як мінерального, так і органічного походження крупністю $\leq 0,2$ мм [14, 17, 18]; у пісковловлювачах, що застосовують з метою вилучення і забруднених вод важких мінеральних забруднень (переважно піску $d \geq 0,2...0,25$ мм) [14,19, 20]; та у нафтовловлювачах (сепараторах), які застосовують для очищення води, з частками нафти і нафтопродуктів в концентрації більше 100 мг/дм^3 [1, 21, 22]. Гравітаційні сепаратори використовуються як один з перших етапів у системах очищення стічних вод на суднах [17].

Для очищення нафтовмісних вод від нафтопродуктів та важких домішок використовують принцип відцентрових сил, який реалізується в центрифугах і гідроциклонах, зокрема напірних гідроциклонах [14].

Так, у системах очищення суднових стічних вод, що встановлені безпосередньо на суднах, гравітаційний метод та центрифугування використовуються для нафтовмісних стічних вод, які мають дві різні фази, а для емульгованих нафтовмісних трюмних та лляльних вод для розділення фракцій передбачається додаткова стадія хімічної або біологічної деемульсифікації [17].

У напрямку удосконалення систем розділення водно-нафтових сумішей існують новітні розробки, зокрема, що стосуються вивчення питання підвищення ефективності розділення сумішей [18], виділення не тільки водного компоненту, а й вторинних нафтохімічних продуктів [19] та використання вуглеводневих складових води для виробництва енергії [20].

Для очищення нафтовмісних вод від дрібнодисперсних твердих домішок з невеликою концентрацією застосовують фільтрування [14], що зумовлює вилучення забруднювачів під час руху води через фільтрувальні матеріали: сітки, тканини, пористі матеріали. Даний процес може здійснюватись або на поверхні, або у товщі фільтрувального матеріалу [23]. З метою фільтрування забруднених вод застосовують два класи фільтрів: зернисті, в яких вода проходить через незв'язані пористі матеріали і мікрофільтри (фільтроелементи цих фільтрів виконані із зв'язаних пористих матеріалів) [14].

У якості фільтрувальних матеріалів останнім часом використовують найрізноманітніші матеріали природного та штучного походження, починаючи від звичноприйнятого піску, закінчуючи наноматеріалами [24]. До прикладу, результати лабораторних досліджень [25], метою яких було визначення ефективності поділу воднонафтових сумішей із застосуванням горіхової оболонки, керамзиту, масляного піску та поліетилену, показали, що горіхова оболонка і нафтові піски, як розчинні в нафті середовища, мали більш високу ефективність поділу. Зі збільшенням швидкості потоку стічних вод ефективність поділу пористих середовищ зменшується. Зі збільшенням товщини пористого середовища ефективність поділу зростає, при цьому ефективність поділу може досягати 100 %.

Запропонована [26] оброблена бавовняна тканина здатна видаляти нафту з водонафтових сумішей (наприклад п-гексан-вода, гас-вода) з високою ефективністю розділення (близько 99 %), а також здатна до самоочищення.

Хоча застосування фільтрування характеризується невеликими витратами на обладнання, різноманітністю матеріалів, проте даний процес має свої недоліки. У результаті застосування методу фільтрування відбувається утворення промивних вод, і, відповідно, виникає необхідність подальшої утилізації останніх.

Метод коалесценції є одним з методів, що часто застосовується для очищення нафтовмісних вод, особливо на морських платформах. Метод заснований на проходженні нафтовмісної води крізь коалесцюючі елементи, подальшій агрегації частинок нафтопродуктів на цих елементах та їх спливанні на поверхню води. Очищення води від нафтопродуктів даною технологією відбувається до значень залишкових концентрацій забруднень на рівні 15–25 мг/дм³ [16, 27].

Коалесцюючі елементи можуть бути заповнені [16]:

- твердими матеріалами (пісок, полістирол);

- гнучкими з відкритими порами матеріалами (поліуретанова губка, пінопласт);
- волокнистими матеріалами (поліпропіленові волокна).

У роботі [28] представлений розгорнутий огляд застосування коалесцентної фільтрації для очищення нафтовмісних вод.

Разом з тим, при використанні коалесцентних фільтрів виникає проблема зниження їх ефективності через швидке забруднення. Для вирішення проблеми зменшення ефективності відділення нафти від води, спричинене масляним забрудненням коалесцюючих елементів після 10 хвилин процесу, в роботі [29] застосовано нанесення на них 0–10 % наночастинок кремнезему, а потім покриття фторвуглецевим полімером ($X-[CH_2CH_2O]_nCH_2CH_2O-Y-NH-COOCH_2C_4F_9$) (FCNPsFMs). Зразок FCNPsFM-5 мав найкращу продуктивність розділення з постійним значенням 99,8 % за 10 хв, тоді як зразок FCNPsFM-10 відзначався дещо меншим, хоча і високим, показником продуктивності (на рівні 99,5 %).

Перевагами використання коалесцерів є компактність структури, тривалий термін служби, забезпечення ефективного розділення рідкої фази [27].

1.2 Фізико-механічні методи очищення нафтовмісних вод

Фізико-механічні методи очищення стічних вод включають флотацію та мембранні технології очищення.

Флотаційний метод очищення базується на вилученні з забрудненої води грубодисперсних та дрібнодисперсних колоїдних і розчинених домішок завдяки захопленню забруднень та винесенням на поверхню води бульбашками різноманітних газів, таких як повітря, кисень, вуглекислий газ, азот тощо [30].

Оптимальна крупність домішок, що видаляються, повинна знаходитись в межах від 10^{-5} м до 10^{-3} м, дисперсність бульбашок газу повинна бути в межах від $15 \cdot 10^{-6}$ м до $30 \cdot 10^{-6}$ м, а поверхневий натяг води не повинен перевищувати 0,06–0,065 н/м. Ефективність очищення забруднених вод флотацією збільшується зі

зниженням поверхневого натягу на відміну від відстоювання та фільтрування [23].

За способом насичення рідини бульбашками повітря бажаної крупності визначають необхідний вид флотації. Найбільш досліджені для використання в процесах очищення нафтовмісних вод пінна флотація, флотація розчиненого повітря [31, 32] та електрофлотація.

Для покращення показників очищення води вдаються до інтенсифікації процесів флотації шляхом регулювання розміру бульбашок повітря чи газу [33, 34, 35], проводять попередню обробку води поверхнево-активними речовинами, коагулянтами або флокулянтами різної природи [36, 37, 38].

Авторам [39], очищуючи нафтовмісні води методом пінної флотації, вдалося зменшити хімічну потребу в кисні більш ніж на 85 %, із забезпеченням високого ступеню видалення нафти з води, використовуючи поліакриламід як дестабілізуючий агент.

Результати дослідження [40] показали, що для емульгованих нафтовмісних стічних вод із високодисперсними неорганічними частинками, низьким вмістом стабілізатора і стабільним вмістом нафтопродуктів доцільно використовувати метод флотації із застосуванням пневматичного флотаційного обладнання. Аналіз результатів показав, що флотація скорочує час очищення високодисперсних емульгованих стічних вод з 3–5 годин відстоювання в нафтовловлювачі до 10–20 хвилин за допомогою пневмофлотатора. При цьому збільшується ступінь очищення стічних вод щонайменше в 1,5–2 рази залежно від наявності паливно-масляних забруднень у стічних водах.

До переваг флотації відносять простоту обладнання та обслуговування, але невисокі ступені очищення, енерговитрати та можливе утворення додаткового забруднення за рахунок внесення коагулянтів чи флокулянтів є недоліками даного методу.

Мембранні методи очистки води класифікуються за трьома категоріями на основі рушійної сили, що використовується: керовані тиском, осмотично

керовані та термічно керовані [27]. Серед керованих тиском мембран додатково виділяють зворотний осмос, нанофільтрацію, ультрафільтрацію та мікрофільтрацію [41].

Мембрани різноманітної конфігурації та з різним покриттям демонструють досить високі ступені очищення нафтовмісних вод. Ефективність очищення води від нафтопродуктів до 98,9 % в роботі [42] забезпечує розроблена одноступенева фільтраційна установка із діатомітовою/вуглецевою композитною мікрофільтраційною мембраною. Мембрана з глиняним покриттям багаторазового використання після 30 повторних циклів забезпечує ефективність на рівні 99,4 % [43]. Синтезовані ультрафільтраційні мембрани з сумішшю ПВХ/Pluronic F127/поліакрилонітрилу/бентоніту з використанням коагуляційної ванни, індукованої KCl гарантує очищення води від нафтопродуктів більше 97 % [44]. Мембрана з полівінілденним фторидом, вкрита лесовим покриттям, показала надзвичайну суперолеофобність, ефективність видалення нафти досягла 99,6 %. Крім того, дана мембрана зберегла відмінні показники поділу навіть після 10 циклів очищення та мала стійкість до агресивних рідин [45].

Також, досить часто в різних дослідженнях модифікують сітки з нержавіючої сталі, вкриваючи їх різноманітними матеріалами, що підвищують гідрофобні і олеофільні властивості сіток. Досліджена в роботі [46] супергідрофобна сітка з нержавіючої сталі, вкрита гідрофобним пінокремнеземом (TS720) і вінілтриметоксисиланом (VTMO), демонструє ефективність розділення водонафтових сумішей на рівні 95 %, здатність до вторинної переробки і підтримку ефективності сепарації вище 92,5 % після 50 циклів сепарації, а також зберігає хороші властивості сепарації в кислому та лужному середовищах.

Сітка з нержавіючої сталі, яка вкрита золою і просочена стеариновою кислотою [47], може відокремлювати різні олійні (нафтовмісні) та органічні розчинники від води з ефективністю поділу, що перевищує 98 %. Дана модифікована сітка характеризується високою корозійною стійкістю та здатністю зберігати високе значення розділення після 30 циклів використання.

Мембрани на основі цеоліту при застосуванні зворотного осмосу є основним вибором для обробки нафтовмісних вод [48].

Досліджень використання мембранних методів достатньо багато завдяки їх ефективності, низькому енергоспоживанню та простоті експлуатації. Разом з тим, дані методи мають ряд недоліків, такі як: зменшення потоку перміату, що виникає в результаті забруднення (обростання) мембран під час фільтрації, короткий термін служби та «компроміс» між проникністю та селективністю під час очищення стічних вод [49–51].

1.3 Фізико-хімічні методи очищення нафтовмісних вод

До фізико-хімічних методів очищення нафтовмісних вод відносять такі методи як: коагуляція, флокуляція, адсорбція та електрохімічні методи.

1.3.1 Коагуляція та флокуляція

Коагуляція є найбільш ефективним процесом для видалення з води колоїдно-дисперсних частинок розміром 1–100 мкм. Вона відбувається або довільно, або під впливом фізичних чи хімічних процесів. Коагулянт діє тим сильніше, чим вище валентність його іона. На вибір коагулянту впливає ряд чинників, такі як: склад коагулянту, його фізико-хімічні властивості, вартість, сольовий склад води, концентрація домішок, рН середовища [52].

Також, з метою дестабілізації колоїдних систем, підвищення ефективності укрупнення колоїдних та завислих домішок та покращення їх водовіддачі застосовують флокулянти [53]. Ефективність використання методу флокуляції значною мірою залежить від умов процесу, зокрема рН, концентрації нафти, температури, дозування та типу флокулянту [104].

В якості коагулянтів та флокулянтів найчастіше використовують солі алюмінію або заліза, зокрема сульфат алюмінію, хлорид і гідроксохлориди алюмінію, сульфат і хлорид заліза, алюмінат натрію, поліакриламід, поліакрилову кислоту, різноманітні біокоагулянти та біофлокулянти тощо.

Результати досліджень [54–58] доводять кращу ефективність використання сульфату заліза в порівнянні з іншими коагулянтами та флокулянтами, такими як сульфат алюмінію, клараїд CDP1326 чи поліакриламід.

Використання хлористого поліхлориду алюмінію замість хлориду заліза в процесах очищення стічних вод нафтової промисловості розглянуто в роботі [59].

Разом з тим, для підвищення ефективності загальноприйнятих коагулянтів все частіше застосовують їх модифікації. На сьогоднішній день розроблено різноманітні неорганічно-неорганічні та неорганічно-органічні композитні флокулянтні продукти, які, в основному, включають поліалюмінієвий сульфат хлориду (PACS), поліалюмінієвий хлорид заліза (PAFC), поліалюмінієвий силікатний сульфат (PASiS), поліалюмінієвий силікатний хлорид (PASiC), поліферитний силікатний сульфат (PFSS), поліалюмінієвий феритний силікатний хлорид (PAFSiC), композитні коагулянти PAC/PDM та композитні коагулянти PAC/PDMDAAC [60].

В роботі [61] застосований гравітаційний надкритичний метод полімеризації неорганічних полімерних коагулянтів (сульфату алюмінію) виявився більш ефективним у порівнянні з сульфатом алюмінію, синтезованим основним методом титрування.

Результати дослідження [62] гідрофобно модифікованого поліалюмінієвого силікатного сульфату (PASS-C) як коагулянту з різною кількістю вмісту гідрофобних груп (0,1 %, 1 % та 5 %) для очищення нафтопромислових стічних вод показало вказують на його високу ефективність. При вмісті гідрофобної групи 1 % і концентрації PASS-C 140 мг/дм³ оптимальне видалення масла (нафтопродуктів) становить 95 %. Окрім того, осад, що утворився, був більш компактнішим.

Винахід [63] пропонує спосіб коагуляції нафти з рідин шляхом комбінованого використання волокнистих матеріалів (наприклад тирси), низького вмісту бентоніту та ще меншого вмісту гідроксиду кальцію. Також можливе використання органобентоніту, але він збільшує вартість комплексу.

Продукт коагуляції має форму напівтвердого комплексу з багатокомпонентним матеріалом масло-волокно-бентоніт (приблизно 81 об. % олії, 15 об. % тирси, 3 об. % бентоніту і 1 об. % гідроксиду кальцію). Утворений композит можна піддавати тиску та видаляти (регенерувати) з нього близько 73 % вільної рідкої нафти.

Новизна експерименту [64], що полягає в оптимізації безперервного очищення стічних солоних вод коагуляційно-флокуляційним методом, підкреслила необхідність елемента адефлектора в секції проходу від флокуляції до відсіку осадження для гарантування рівноважних умов, необхідних для забезпечення осадження всередині останнього відсіку. Аналіз результатів показав, що такий підхід забезпечує високу ефективність видалення основних забруднювачів, зокрема, ефективність видалення нафти наближалася до 100 %.

Коагуляційне та флокуляційне очищення нафтовмісних вод набуло досить широкого поширення за рахунок ефективності, практичності та економічності.

Разом з тим, очищення природних та стічних вод за участю звичайних коагулянтів/флокулянтів за рахунок використання значних їх доз генерує надмірний хімічний осад на додаток до завислих твердих речовин, у зв'язку з чим виникає проблема їх подальшого видалення [65]. Також наявність залишкових концентрацій коагулянтів у воді призводить до збільшення швидкості корозії металевих конструкцій водогосподарських підприємств, зміну рН води, накопичення в клітинах живих організмів тощо [66, 67].

Одним з рішень даних проблем є дослідження по визначенню ефективності застосування різноманітних типів біокоагулянтів та біофлокулянтів, біополімерних флокулянтів, таких як: лігнін, целюлоза, хітозан, ксантанова камедь, пектин, полісахариди та білки. Їх основні переваги полягають в утворенні меншої кількості мулу, що майже повністю є біорозкладним [68–72].

Наприклад, порівняння ефективності застосування коагулянту рослинного походження – сирого екстракту *Moringa oleifera* зі звичайними галунами і синтетичними полімерами (Nalco 9908) для очищення нафтовмісних вод

показало, що *Moringa oleifera* викликає швидку кінетику коагуляції та має вищу ефективність (95 %) порівняно з галунами та полімером (71 % та 48 % відповідно). Також *Moringa oleifera* демонструє ширший ефективний діапазон pH (pH 3–11) і не впливає на початковий pH стічних вод. Разом з тим, *Moringa oleifera* утворює більшу кількість осаду ($35 \text{ см}^3/\text{дм}^3$), ніж галун ($25 \text{ см}^3/\text{дм}^3$), в той час як синтетичний полімер утворює лише липкий осад, який прилипає до стінок ємності [73].

1.3.2 Сорбційні методи

Ще одним із широко застосовуваних методів для глибокого очищення води від нафтопродуктів, у тому числі в емульгованому стані, є адсорбція. Даний процес базується на принципі поглинання дисперсних частинок поверхнею адсорбційного матеріалу. Сила, з якою на поверхні адсорбента утримується забруднююча речовина, визначається різницею двох сил міжмолекулярної взаємодії молекул екстрагованої речовини з молекулами адсорбенту, а також молекул екстрагованої речовини з молекулами води. Чим сильніше з'єднання молекул екстрагованої речовини з молекулами води, тим слабкіше відбувається процес адсорбції речовини з розчину [16].

Широкого використання даний метод для очищення стічних вод від органічних та неорганічних забруднювачів набув завдяки своїй простоті, доступності та великому вибору сорбентів, а також невеликим фінансовим витратам на забезпечення процесу.

У якості сорбційних матеріалів використовують найрізноманітніші як природні, так і синтетичні складові.

Найбільш відомими сорбентами є активоване вугілля та бентоніт [74–76].

Результати роботи [77] вказують на те, що поглинання нафти зі стічних вод вугіллям збільшується протягом 1,5 години, а потім поступово має тенденцію до рівноважного значення. Здатність поглинання антрациту більша, ніж у кам'яного вугілля або бурого вугілля, за умов однакового розподілу розмірів частинок

вугілля. Здатність поглинання фракції грубого вугілля менша, ніж у більш дрібного вугілля, враховуючи той самий тип вугілля. Поглинаюча здатність антрациту трохи зменшується, оскільки рН збільшується з 4 до 9. Адсорбція нафти на антрациті відповідає закону ізотермічної адсорбції Фрейндліха.

З метою поліпшення гідрофобних властивостей сорбентів, можливості їх повторного використання, біорозкладання і відновлення, поверхня сорбенту модифікують за допомогою хімічних або фізичних методів обробки.

У роботі [78] в багатоступеневій технологічній схемі очищення нафтовмісних стічних вод в якості сорбенту запропоновано використання відходів виробництва – модифікованого карбонатного шламу – сорбенту, модифікованого на основі кремнійорганічної сполуки – поліметилгідридсилоксан марки «ГКЖ - 94 М». Ступінь вилучення нафтопродуктів складає 98 %.

Підвищення сорбційних властивостей природних сорбентів з застосуванням методики їх модифікації відходами важких металів (FeCl_3) вивчена в роботі [79]. Глинисті сорбенти, що були модифіковані шляхом нанесенням нерозчинних гідролізованих металоформ Fe^{3+} на їх поверхню, виявляли ефективність у процесах сорбції нафтопродуктів.

Неткане нановолокно з активованим вугіллям (ACNFN) привертає все більшу увагу як сорбент завдяки високодоступній площі поверхні у поєднанні з нетканим форм-фактором. В роботі [80] ACNFN, що був підготовлений шляхом піролізу електроспанполіакрилонітрилу, характеризується гідрофобністю та механічною міцністю, демонструє ефективність видалення нафти до 95 %. Це перевершує значення ефективності очищення у порівнянні з неактивованим вуглецевим нановолокном та комерційним гранульованим активованим вугіллям.

У роботі [81] було доведено високоефективність використання в якості сорбенту магнітних наночастинок Fe_3O_4 . Було досліджено шість типів магнітних наночастинок з функціоналізованими групами $\text{NH}_2/-\text{COOH}$. Видалення

вуглеводнів за встановлених умов склало від 60 % до 94 %. Функціоналізовані наночастинки Fe_3O_4 демонстрували вищу можливість повторного використання, ніж звичайні наночасточки.

Фард та співавтори [82] в своєму дослідженні розробили модифіковані наночастинками заліза вуглецеві нанотрубки, що характеризувались високою сорбційною ємністю відносно нафти. Збільшення відсотку Fe_2O_3 на поверхні нанотрубок підвищує ступінь видалення емульгованої нафти з води.

1.3.3 Електрохімічні методи

Серед електрохімічних технологій, що найчастіше застосовуються для очищення нафтовмісних вод, виділяють електрокоагуляцію [83–86] та електрофлотацію [84, 87, 88].

Процес електрокоагуляції передбачає дестабілізацію завислих, емульгованих або розчинених забруднень при проходженні електричного струму крізь середовище без додавання зовнішніх хімічних коагулянтів, оскільки коагулянти виробляються на місці шляхом розчинення аноду [89].

Ефективність очищення нафтовмісних вод, споживання енергії та виробництво вторинного забруднення залежить від різноманітних експлуатаційних параметрів. Серед даних параметрів виділяють концентрацію електроліту, щільність струму, час електролізу, рН, концентрацію солі, аерацію, відстань між електродами, тип електродів тощо [90].

У якості електродних матеріалів найчастіше використовують алюміній та залізо. Електророзчинення анодів, як правило, виготовлених з алюмінію або заліза, у стічних вод призводить до утворення продуктів гідролізу (видів гідроксометалів), які ефективні для дестабілізації забруднюючих речовин [91]. Алюмінієві аноди розчиняються як Al^{3+} , тоді як залізні аноди розчиняються як Fe^{2+} і Fe^{3+} у розчинах. Іони Fe^{2+} є високорозчинними. Проте коагулянт Fe^{2+} є слабким і має меншу здатність до адсорбції забруднювачів порівняно з коагулянтом Fe^{3+} . Залізні електроди підходять у певних діапазонах рН для

забезпечення повного окиснення Fe^{2+} до Fe^{3+} . Алюмінієві електроди дорожчі, але ефективніші, ніж залізні електроди. З метою видалення специфічних забруднювачів алюмінієві аноди можуть поєднуватися з іншими матеріалами, такими як: нержавіюча сталь або залізо. Альтернативні анодні матеріали, такі як: мідь, цинк і магній, можуть бути використані замість заліза або алюмінію для згортання забруднювачів у воді. Ці матеріали розчиняються з утворенням гідроксидів і беруть участь у процесах коагуляції [92].

Оскільки даний метод має багато переваг, включаючи просте обладнання, швидший час реакції, відсутність хімічних добавок, низьку енергію та використання електродів, електрокоагуляція є одним з найефективніших електрохімічних методів очищення нафтовмісних стічних вод [93–95].

Експериментальні результати [95] показують, для видалення нафти та масел найкраща обробка та економічна ефективність були отримані при використанні комбінації електродів з вуглецевої сталі та алюмінію. При оптимальних умовах швидкості потоку $1 \text{ дм}^3/\text{хв}$ та щільності струму $0,6 \text{ А/см}^2$ кінцева концентрація нафти до фільтрації завжди була менше 10 мг/дм^3 .

Електрокоагуляцію для очищення нафтовмісної лляльної води було досліджено в [96], показано її ефективність у стадійних дослідженнях. Ефективність видалення складала в середньому 65 % по твердих завислих речовинах, 75 % по нафті та 60 % по хімічному споживанню кисню за наступних вихідних параметрів: щільність струму 50 А/м^2 та час утримання 20 хвилин. Крім того, найвища ефективність видалення була досягнута в діапазоні початкових рН 6–8. У безперервних операціях, що проводилися за оптимальних умов експлуатації (50 А/м^2 та 20 хв) ефективність видалення твердих завислих речовин, нафти та хімічного споживання кисню становила 80 %, 90 % та 77 % відповідно.

Результати застосування алюмінієвих електродів при електрокоагуляції для видалення нафти з лляльної води показали зменшення загальної концентрації розчинених твердих речовин та найбільше видалення нафти (99,5 %) при

початковій концентрації нафти 55 г/дм^3 . Найнижче значення ефективності (96,25 %) було отримано з початковою концентрацією нафти $146,04 \text{ г/дм}^3$. Щільність струму $62,3 \text{ мА/см}^2$ була досягнута для максимального видалення нафти [97].

Авторами статті [98] було досліджено морські трюмні нафтовмісні води, особливістю і перевагою яких є їх підготовленість до електрохімічних процесів очищення за рахунок наявності високої концентрації хлоридів і, відповідно, вищої електропровідності. Висока електропровідність призводить до збільшення інтенсивності струму та зниження витрат на напругу та енергію. Найвища ефективність очищення була досягнута при початковому рН 6,95, щільності струму $9,87 \text{ мА/см}^2$, часі обробки 13 хвилин і температури води на вході 29°C . Оптимальне видалення хімічного споживання кисню складає 90,3 %, нафти – 81,7 %.

Також, ряд досліджень [99–102] показують, що, впливаючи на процеси електрокоагуляції та електрофлотації шляхом зміни робочих параметрів, таких як щільність струму, відстань між електродами тощо, можна досягати необхідних значень ефективності очищення стічних вод. У разі збільшення щільності струму зростає анодне розчинення. Таким чином, залишковий мул металу збільшується і ефективність очищення зростає [100]. Так, авторами [103] доведено, що збільшення повітряного потоку з 0 до $1 \text{ дм}^3/\text{хв}$ підвищує ефективність видалення нафти з 95 % до 97,3 % (на 2,3 %).

Ще одним із популярних електрохімічних методів є електрофлотація, що передбачає видалення забруднюючих частинок на поверхню води бульбашками кисню та водню, що утворюються під час електролізу [89].

Серед переваг електрофлотації виділяють наступні [104]:

- умови експлуатації можна швидко перевіряти і відносно легко контролювати;
- обладнання надійне та безпечне в експлуатації;

- іонна сила розчину стоків не є вирішальним параметром і відрізняється від інших методів флотації;
- відсутність хімічних реагентів.

Однак електрокоагуляція та електрофлотація мають також ряд недоліків, включаючи: пасивацію катода, періодичну заміну розчинних анодів, необхідність наступної обробки води через високі концентрації іонів металу, високі витрати на споживання енергії та потенційне накопичення мулу на електродах під час безперервної роботи [24, 105].

1.4. Біологічні методи очищення нафтовмісних вод

Суть біологічного очищення водонафтових розчинів полягає у створенні штучного середовища, в якому мікроорганізми в ємностях певної форми і розміру підтримують свою концентрацію, за якої вони можуть переробити певну кількість нафтопродуктів у найкоротший термін, тобто біологічні методи засновані на здатності мікроорганізмів утилізувати нафтопродукти в процесі своєї життєдіяльності.

Нафтопродукти окиснюються специфічною групою мікроорганізмів, пристосованих до нафти та водойм. За допомогою ферментів, які виробляють мікроорганізми, нафтопродукти розкладаються і проникають у клітини бактерій, забезпечуючи їхню життєздатність [16].

Мікробна активність залежить від таких параметрів, як: температура, рН, наявність токсичних елементів, наявність або відсутність кисню, окисно-відновного потенціалу, часу утримання та концентрацій органічних речовин у воді [106].

Біоремедіація – це нова та найсучасніша технологія, яка використовує метаболічний потенціал мікроорганізмів для видалення небезпечних забруднювачів з масляних (нафтовмісних) стічних вод в аеробних або анаеробних умовах, або комбінація обох шляхом повної деградації або секвестрації [107].

Ферментно-опосередкована біоремедіація відноситься до використання природних ферментів у мікроорганізмах або рослинах для деградації або зменшення шкідливих, небажаних та неперекірних забруднювачів навколишнього середовища з метою очищення забруднених ділянок. Ферменти – це біокаталізатори, які знижують енергію активації та полегшують швидкий і повний розпад субстратів. Менший розмір ферментів у порівнянні з мікробними клітинами дозволяє їм легко контактувати з забруднювачами, сприяючи швидкій та ефективній деградації або зведенні до допустимого або менш шкідливого стану [108].

В останні роки в обробці промислових відходів популярності набули галофіли [109], оскільки їх унікальні фізичні та хімічні компоненти дозволяють їм виживати в гіперсольових середовищах і дуже добре усувати небезпечні речовини. Ця група мікроорганізмів класифікується як хороші біоремедіатори для очищення забруднених вод через їх сильний характер адаптивності.

У дослідженні [110] був розроблений процес біоремедіації з використанням твердих складних бактеріальних агентів (SCBA) за допомогою комбінованого двоетапного процесу біодеградації. Чотири ізольовані штами показали високу ефективність для деградації загальних нафтових вуглеводнів (ТРН) та зменшення хімічного споживання кисню масляного мулу на рівні 96,6 % та 92,6 % відповідно. Двоетапний процес, що складається, по-перше, з відновлення нафти за допомогою біоповерхневих речовин і, по-друге, біодеградації решти вуглеводнів за допомогою бактеріальних агентів, продемонстрував здатність обробляти масляний (нафтовмісний) мул з високим вмістом вуглеводнів (> 10 мас. %) і коротким періодом процесу (60 днів). Масштабне (5 тонн масляного мулу) пілотне випробування, що досягло ефективності видалення нафти на 93,8 % та зниження хімічного споживання кисню на 91,5 % відповідно, підтвердило доцільність та перевагу технології для промислового застосування.

Дослідження [111] детально описують синтез магнітного біополімеру спорополленіну (MSp) та оцінюють ефективність його використання як

адсорбенту для видалення нафти з води. Оптимізований MSr виявився ефективним масляним адсорбентом з сорбційною здатністю 3,24 мг/мг. Ефективність MSr як масляного адсорбенту пов'язана з його гідрофобною поверхнею, яку можна вибірково адсорбувати маслом, відштовхуючи воду. MSr багаторазовий і здатний підтримувати свою сорбційну здатність навіть після п'яти циклів регенерації.

Ефективність виділення сирої нафти п'ятьма морськими грибовими ізолятами (*Acremonium* sp., *Ceratocystis* sp., *Cladosporium* sp., *Emericellopsis* sp., *Fusarium magnifereae*) була вивчена в роботі [112]. Результати показали, що гриби *F. magnifereae* мали найвищу ефективність виділення сирої нафти, концентрація сирої нафти трюмної води була знижена з початкової 320 мг/дм³ до 32 мг/дм³.

Біологічні методи є чудовим варіантом для очищення нафтовмісних концентрованих вод у порівнянні з іншими технологіями очищення завдяки своїй економічності, екологічності та стійкості.

Разом з перевагами, біологічне очищення вимагає тривалого часу перебування та великої площі, активовані мікроорганізми мулу можуть бути чутливі до ароматичних вуглеводнів та важких металів, що присутні у нафтовмісних стічних водах.

1.5. Альтернативні та комбіновані методи очищення нафтовмісних вод

У зв'язку зі складністю хімічного складу та фізичної конфігурації нафти в стічних водах часто складно повністю вилучити вільну, емульговану чи дисперговану нафту за допомогою одного методу. Тому часто звертаються до комбінації методів.

Дослідження [113] представляють можливість низькотемпературного кип'ятіння рідин з використанням гідромеханічного процесу суперкавітації в робочій камері для розділення водно-нафтових емульсій. Застосування запропонованого методу очищення води показало, що залишкова концентрація

не перевищує 5 ppm. Розроблена в даній роботі установка для сепарації морських нафтовмісних вод має низькі енергетичні витрати та стандартний набір обладнання.

Можливість очищення забруднених нафтою стічних вод за допомогою комбінованої системи попереднього озонування/мікрофільтрації та вплив попереднього озонування на параметри мікрофільтрації вивчено в роботі [114]. Результати роботи показали, що попередня обробка води озоном змінила хімічну природу (рН і електропровідність) емульсії «олія у воді», що призвело до підвищення змочуваності мембрани з поліефірсульфону. У випадку солевмісних модельних емульсій порівняно з чистими масляними (нафтовмісними) емульсіями обробка озоном виявилася більш ефективною для зниження опору мембрани та утримання хімічної потреби у кисні.

Результати роботи [115] показали, що магнітний оксид графіту набагато ефективніший для обробки емульгованих масляних стічних вод, ніж графіт та порошкоподібне активоване вугілля. У порівнянні з графітом, специфічні площі поверхні магнітного оксиду графіту збільшилися, поверхня демонструвала фігурну структуру, заповнену частинками Fe_3O_4 , з кисневмісними функціональними групами та сильними гідрофобними мікропористими структурами. Також, результати досліджень вказують, що ефективність емульгованого очищення масляних (нафтовмісних) стічних вод мала позитивне відношення до напруженості магнітного поля, а видалення хімічного споживання кисню може перевищувати 95 %. Крім того, оксид магнітного графіту може бути перероблений шляхом екстракції розчинника або термічної обробки.

Магнітореологічна рідина на основі наносфер марганцю (MnFe_2O_4), синтезована сольвотермічним методом з використанням олеїнової кислоти, в дослідженні [116] продемонструвала реологічні властивості, залежні від магнітного поля, відмінну стабільність осадження, чудову ефективність видалення нафти та сприятливі показники переробки.

Авторами [117] шляхом хімічної обробки натуральної деревини та подальшого покриття карбоксилмодифікованих вуглецевих нанотрубок (сCNT) для забезпечення струмопровідних шляхів поліетиленімідом (PEI) для підтримки демульсифікації та полідиметилсилоксаном (PDMS) для гідрофобної модифікації, була виготовлена супергідрофобна деревина PDMS@PEI-cCNTs, що показала ефективність демульсифікації водонафтового розчину більше 99,7%.

У роботі [118] розроблено комбіновану концепцію/стратегію електрофлотації in-situ, керовану реакцією виділення водню у поєднанні з поліпіролом (PPy)-Ni-модифікованою тканинною мембраною для ефективного розділення нафти та води. В оптимізованих умовах електрофлотації 20,0 В/см² інтенсивність електричного поля, 20 г/дм³ концентрація електроліту, 30 хв час електрофлотації) цей процес ефективно відокремлює емульсію нафта/вода з високим потоком проникності і видалення нафти (98,5 %).

Стічні води нафтопереробного заводу очищалися комбінованим методом [119], включаючи електрокоагуляцію та подальшу обробку в аеробному біореакторі з фіксованою плівкою. Електрокоагуляція видалила понад 88 % загального хімічного споживання у стічних водах за найкращих умов роботи із загальним видаленням нафтових вуглеводнів вище 80 %. Стоки додатково очищували за допомогою аеробного біофільтра, щепленого бактеріальним консорціумом, включаючи грампозитивні та грамнегативні штами. Електрокоагуляційний аеробний біофільтр був здатний видалити до 98 % загальної кількості вуглеводнів і понад 95 % хімічного споживання кисню у стічних водах нафтопереробного заводу.

Дослідження [120] поєднали механізм знежирення коагулянтної демульсифікації та технології флотації мікробульбашок з метою вивчення їх використання для очищення емульгованих нафтових стічних вод суден. Здатність видалення коагулянтном була в наступному порядку: поліалюмінієвий хлорид заліза (PAFC) > поліалюмінієвий хлорид (PAC) > полісилікатний

алюмінієвий сульфат заліза (PSAFS) $> > \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 >$ поліферитний сульфат $> \text{FeCl}_3$. Поліакриламід (ПАА) використовувався для подальшого зниження вмісту нафти. За визначеного часу перемішування, рН 6,5–6,9, з визначеною швидкість потоку, початковим вмістом нафти в емульгованих нафтових стічних водах на рівні 3000–5000 мг/дм³. Залишковий вміст нафти був нижче 15 ppm.

Авторами [121] запропоновано новий метод сепарації нафтовмісних суднових вод, що включає в звичайну технологічну схему установки очистки стічних вод на судні кавітатор. Дана технологія дозволяє очищати судові води, що містять нафту, до залишкових концентрацій на рівні менше 5 ppm, що забезпечує міжнародні вимоги щодо запобігання забруднення морського середовища з суден, та можливістю подальшого використання нафтопродуктів (паливо і моторне масло), які видаляються з судових вод, як вторинне паливо, що направляється на енергетичні потреби судна.

У роботі [122] запропонований новий гібридний мембранний модуль з посиленою електрокоагуляцією та електрофлотацією. В модулі використовуються мембрани поліефірсульфону (PES) та полісульфону (PSf). Ефективність видалення нафтопродуктів складає 94–96 %.

Висновки до розділу 1

Літературний аналіз наукових розробок за останні десять років дозволяє зробити висновок про переваги та недоліки, а також перспективи розвитку методів очищення водно-нафтових розчинів.

1. Показано, що фільтрація та коалесценція характеризуються простотою, компактністю, великим різноманіттям фільтрувальних матеріалів, невисокою собівартістю. Однак у результаті їх використання виникає необхідність очищення фільтрувальних матеріалів, що супроводжується утворенням промивних вод, які потребують утилізації.

2. Відмічено широке застосування мембранних методів в процесах очищення нафтовмісних вод завдяки їх ефективності та низьким

енерговитратам. Проте головною проблемою даного методу є необхідність регенерації мембран через їх засмічення забруднювачами.

3. Показано, що сорбційні методи очищення характеризуються широким спектром видів сорбентів, простотою експлуатації, відсутністю енерговитрат та можливістю рекуперації. Недоліками методу є низька ефективність при високих концентраціях забруднювачів, генерація вторинного забруднення, а також необхідність утилізації відпрацьованих сорбентів.

4. Оцінено сильні та слабкі позиції методу коагуляції. Обмеженнями використання коагуляційного методу виступають низька ефективність видалення дуже дрібних або розчинених частинок нафти, чутливість коагулянтів до рН, утворення осаду та можлива наявність залишкових кількостей коагулянтів в очищеній воді.

5. Доведено універсальність електрохімічних методів очищення забруднених вод від нафти та нафтопродуктів. Їх перевагами визначені відсутність необхідності застосування хімічних добавок, швидший час реакції, можливість автоматизації процесу. Серед недоліків виділяють корозію електродів, енерговитрати, утворення електрохімічно розчинених речовин і їх наявність в очищеній воді, отримання концентратів з домішками забруднювачів та необхідність їх подальшого очищення чи утилізації.

6. Відмічено, що головною перевагою застосування біологічних методів є їх екологічність. Однак тривалий час експлуатації, необхідність значних площ та селективність мікроорганізмів щодо забруднювачів є обмеженнями для використання даного методу.

РОЗДІЛ 2

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Об'єкти досліджень

2.1.1 Водні середовища

В роботі використовували модельні нафтовмісні емульсії, що імітували лляльні води суден, в частині нафтопродуктів. Через плінність складу компонентів та їх концентрацій у лляльних вод не можна однозначно вказати їх точний склад (табл. 2.1, табл. 2.2) [123–126].

Таблиця 2.1 – Забруднюючі речовини та їх концентрації (мг/дм³) в лляльних водах суден

[Cl ⁻]	[SO ₄ ²⁻]	ПАР	ЗР	[NH ₄ ⁺]	[NO ₂ ⁻]	[NO ₃ ⁻]	[PO ₄ ³⁻]	Нафто- продукти
14579	178,1	0,964	862	0,01	0,032	0,27	0,084	0,40
12609	123,8	4,494	447	0,00	0,010	0,03	0,104	5,04
15626	201,5	1,002	753	0,59	0,011	0,13	0,049	0,25
15676	228,7	1,012	611	1,07	0,011	0,08	0,079	6,47
12268	203,4	0,498	753	0,24	0,008	0,03	0,229	>20
15676	237,7	1,756	128	1,05	0,008	0,07	0,775	4,60
3237	51,5	1,393	126	0,96	0,009	0,03	0,399	>20
11246	170,8	1,889	165	0,05	0,079	0,32	0,135	1,03
3974	704,8	-	64	-	-	104,8	-	25,2
3233	1388	-	536	-	-	497	-	28,5
4420	992,2	-	376	26,6	-	-	-	32,8
3933	653,3	-	240	47,9	-	-	-	51,2
-	-	-	200	-	-	-	-	72
13600	-	-	295	-	-	-	-	338
5700	-	-	100	-	-	-	-	900

Таблиця 2.2 – Фізичні характеристики нафтовмісного шару лляльних вод

Густина нафтопродуктів при $t=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, г/см^3	В'язкість нафтопродуктів лляльних вод при $t=20\text{ }^{\circ}\text{C}$			
	кінематична, $\text{мм}^2/\text{с}$	динамічна, $\text{МПа}\cdot\text{с}$	постійна віскозиметра, $\text{мм}^2/\text{с}$	час витікання, с
0,8497	6,7735	$5,7554\cdot 10^{-3}$	$d=0,62$; $c=0,01002$	11'16''
0,8410	5,2204	$4,3903\cdot 10^{-3}$	$d=0,62$; $c=0,01002$	8'41''
0,8554	8,6372	$7,3882\cdot 10^{-3}$	$d=0,62$; $c=0,01002$	14'22''
0,8667	21,4828	$18,6191\cdot 10^{-3}$	$d=0,62$; $c=0,01002$	35'44''
0,8510	6,7753	$5,7657\cdot 10^{-3}$	$d=0,56$; $c=0,00905$	12'28''
0,8480	5,9511	$5,0465\cdot 10^{-3}$	$d=0,56$; $c=0,00905$	10'57''

В літературних джерелах [120, 126–128] зустрічається інформація про значно вищі концентрації нафтопродуктів у водах суден, ніж представлено в таблиці 2.1. Вміст нафтопродуктів досягає 100 мг/дм^3 і вище.

Тому в даній роботі для всіх досліджень використовували модельні воднонафтові розчини з концентрацією нафти у воді 100 мг/дм^3 . Модельні розчини були двох типів:

- 1) емульсія на основі київської водопровідної води;
- 2) емульсія на основі солоної води, яка містила 30 г/дм^3 хлориду натрію.

Модельні розчини отримували наступним чином. Наважку нафти, масою 0,1 г, розчиняли в 50 см^3 ізопропілового спирту. Отриманий розчин переносили в 1 дм^3 водопровідної води або в 1 дм^3 сольового розчину хлориду натрію з концентрацією $\text{NaCl } 30\text{ г/дм}^3$.

2.1.2 Реагенти та матеріали

В роботі при дослідженні коагуляційних методів очищення води від нафтопродуктів використовували розчини коагулянтів. Розчини коагулянтів готувалися на основі товарного продукту кристалогідрату сульфату алюмінію $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 18\text{H}_2\text{O}$, товарного продукту гідроксиду алюмінію $\text{Al}(\text{OH})_3$ та

синтезованого гідроксохлориду алюмінію ($\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$), отримання якого описано у підрозділі 2.2.

В якості сорбентів в роботі застосовували товарний продукт бентоніт (природний глинистий мінерал, один з різновидів вибілюючих глин, що складається в основному з мінералів групи монтморилоніту ($\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) або бейделіту ($\text{Al}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_9 \cdot (\text{OH})](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)), товарний продукт активоване вугілля марки БАУ-К та терморозширений графіт, отриманий за методикою, що описана у підрозділі 2.2.

Під час проведення електрохімічних досліджень в якості катоду використовувалась металева пластина з легованої сталі 12Х18Н10Т, у якості аноду були застосовані алюмінієві або залізні пластини. В ряді досліджень залізний електрод був вкритий шаром магнетиту, отримання якого описано у підрозділі 2.2.

При синтезі класичного магнетиту використовували товарні продукти: солі сульфату заліза (II) та хлориду заліза (III), луг. Для модифікації магнетитів використовували, крім наведених вище реагентів, товарний ПАР сульфанол, а також синтезований ПАР алкілімідазолін, отримання якого описано у розділі 5.

2.2 Методи дослідження

2.2.1. Очищення нафтовмісних вод коагуляційним методом

В роботі використовували модельні прісні та мінералізовані воднонафтові емульсії з концентрацією нафти 100 мг/дм³.

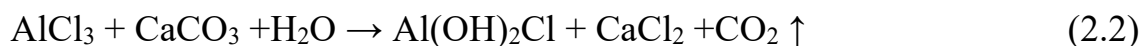
Сульфат алюмінію ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), гідроксид алюмінію ($\text{Al}(\text{OH})_3$) та синтезований гідроксохлорид алюмінію ($\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$) були застосовані в якості алюмінієвих коагулянтів.

Гідроксохлорид алюмінію отримували наступним чином. На першому етапі синтезу використовували кристалогідрат сульфату алюмінію $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ та хлорид кальцію. 90,8953 г кристалогідрату сульфату алюмінію, в якому 46,676 г

чистого сульфату алюмінію, розчинили в 1 дм³ води. До отриманого розчину додали 45,4477 г хлориду кальцію. У результаті реакції обміну утворився хлорид алюмінію та нерозчинний сульфат кальцію:



Отриману суспензію відфільтрували. До фільтрату хлориду алюмінію з концентрацією 36,44 г/дм³ додавали карбонат кальцію, масою 27,3 г. У результаті реакції обміну утворюються гідроксохлорид алюмінію (2/3 ГОХА), хлорид кальцію та видаляється вуглекислий газ:



Отриманий концентрований розчин містить 26,34 г 2/3 ГОХА в 1 дм³ води, що відповідає концентрації по Al_2O_3 54,4 г/дм³. Далі шляхом розведення отримували робочий розчин з концентрацією 1 г/дм³ по Al_2O_3 .

Робочі дози коагулянтів, що були застосовані 2, 5, 10, 20, 50 мг/дм³ у перерахунку на оксид алюмінію (Al_2O_3).

Після додавання реагентів відбувалось корегування рН на рівні 7,5, перемішування протягом 3 хвилин і відстоювання протягом 24 годин. Після відстоювання проби відфільтровувались з використанням паперових фільтрів «синя стрічка». У відфільтрованих пробах екстракційно-спектрофотометричним методом визначали залишкову концентрацію нафти [129]. В якості екстрагента використовували CCl_4 . Розчином порівняння виступав відповідний розчинник. За отриманими результатами розраховували ступінь видалення нафти з води (Z, %) за формулою:

$$Z = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \cdot 100, \% \quad (2.3)$$

де C – залишкова концентрація нафти в очищеній воді;

C_0 – вихідна концентрація нафти в емульсії.

Коагулянти застосовувались як окремо так і у присутності сорбентів-замутнювачів. Бентоніт чи активоване вугілля в дозах 50 і 100 мг/дм³ використовувались у якості сорбентів-замутнювачів. Дослідження проводили аналогічно як і для «чистих» коагулянтів. Відмінність заключалася лише у додаванні замутнювача після внесення у пробу дози коагулянту.

2.2.2. Видалення нафти з водних емульсій вуглецевими сорбентами

В разі окремого (одиначного) застосування активованого вугілля **БАУ-К** його робочі концентрації знаходились в діапазоні від 5 мг/дм³ до 100 мг/дм³. Дослідження проводили наступним чином. До проб, об'ємом 100 см³, слабкосолоних та солоних нафтовмісних розчинів з концентрацією нафти 100 мг/дм³ додавали наважки активованого вугілля у розрахунку 5, 10, 25, 50, 75, 100 мг/дм³. Час перемішування емульсії з сорбентом складав 3 хвилини. Загальний час контакту становив 24 годин. Через добу проби відфільтровували із застосуванням паперових фільтрів «синя стрічка». У фільтратах визначали залишкові концентрації нафти та розраховували ступінь видалення нафти з води як описано вище.

В якості вуглецевого сорбенту також використовували терморозширений графіт, який штучно отримували.

В якості сировини для одержання сорбційного терморозширеного графіту був використаний збагачений кристалічний графіт природного походження виробництва ТОВ «Заваллівський графіт» Zavalivskiy Graphite LTD (м. Завалля, Кіровоградська область, Україна) з вмістом домішок 2–12 % (рис. 2.1).

Порошок графіту оброблювався концентрованою кислотною сумішшю з метою одержання у кристалічній структурі інтеркальованих сполук графіту, наприклад, бісульфату графіту $C_{24}HSO_4 \cdot 2H_2O$ [130]. Хімічно оброблений окиснений графіт відмивався від залишків кислоти, потім висушувався до вмісту вологи 1–3 %.



Рисунок 2.1 – Зовнішній вигляд кристалічного графіту природного походження виробництва ТОВ «Заваллівський графіт»

В подальшому окиснений графіт піддавався термообробці, в процесі якої при швидкому нагріванні (термоударі) частинок порошку бісульфат графіту розкладався з утворенням газоподібних сполук, які обумовлювали розширення кожної частинки графіту у 100–300 разів.

Процес терморозщеплення здійснювали в керамічному реакторі киплячого шару безперервної дії (2), який працює на газовому паливі, при температурі 900–1100 °С (рис. 2.2). Утворені частинки терморозширеного графіту відокремлювались від газової фази на високотемпературному рукавному фільтрі (9), а далі надходили в бункер-накопичувач (10).

Одержаний таким чином терморозширений графіт являє собою пластівчасту масу з низькою насипною щільністю (4–6 кг/м³) та високою питомою поверхнею (50–100 м²/г) [131].

Щодо визначення ефективності застосування терморозширеного графіту в процесі вилучення нафти з води, то дослідження проводили аналогічно як і з активованим вугіллям.

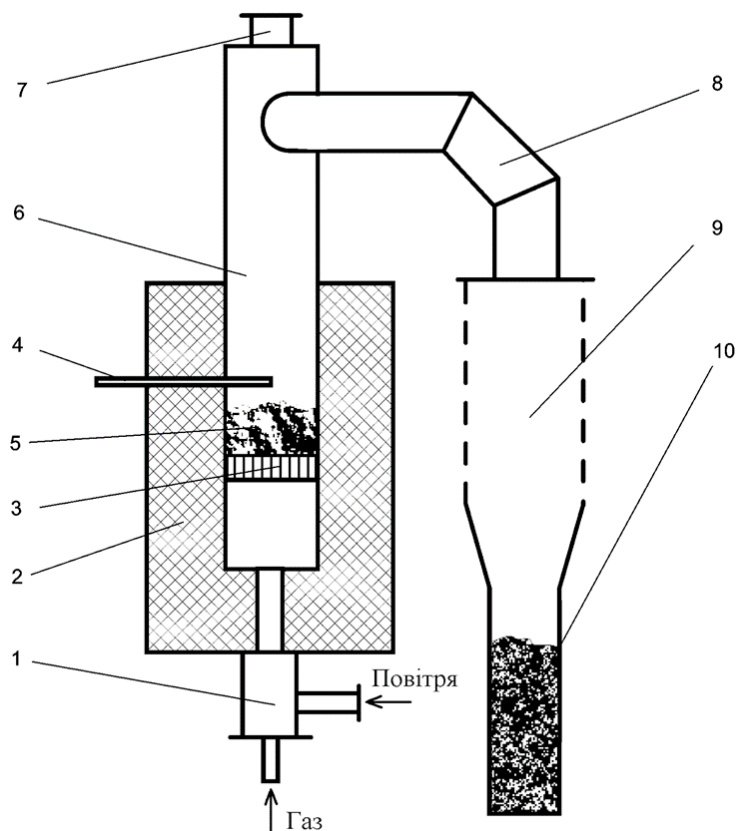


Рисунок 2.2 – Лабораторна піч для термообробки графіту: 1 – змішувач; 2 – керамічний реактор; 3 – газорозподільна решітка; 4 – термопара; 5 – киплячий шар; 6 – металеві труби; 7 – патрубок подачі сировини; 8 – газохід; 9 – рукавний фільтр; 10 – бункер-накопичувач.

2.2.3. Очищення нафтовмісних вод різної солоності електрохімічними методами

При проведенні електрокоагуляційних досліджень використовували однокамерний електролізер, об'єм якого становив 300 см^3 . Площа катоду відповідала площі аноду $S_A = S_K = 0,26 \text{ дм}^2$. Відстань між пластинами складала $0,06$

м. Металева пластина з легваної сталі 12Х18Н10Т була застосована в якості катоду, алюмінієві або залізні пластини були застосовані в якості аноду. Для електролізу використовували джерело постійного струму (рис 2.3). Дослідження проводили на водно-нафтових модельних розчинах, що імітували прісну воду з характеристиками: 100 мг/дм^3 нафти, 200 мг/дм^3 хлорид натрію (для підтримання електропровідності розчину) та морську воду: 100 мг/дм^3 нафти, 30 г/дм^3 хлорид натрію.

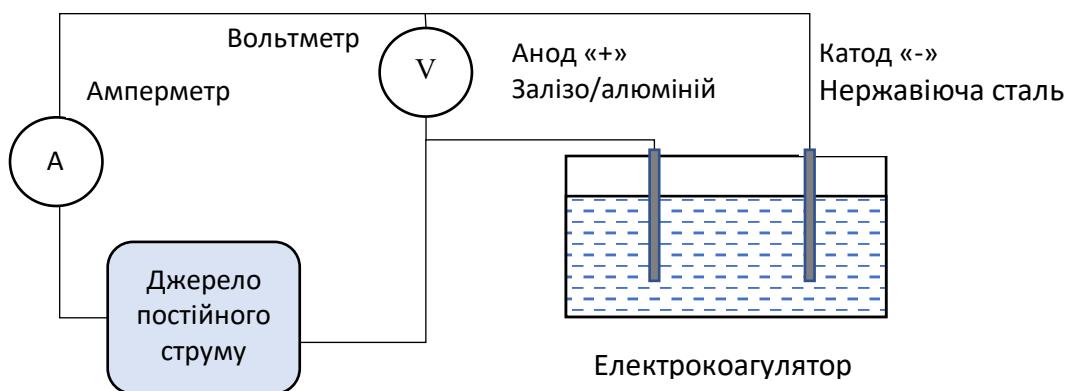


Рисунок 2.3 – Електрокоагуляційна установка

Електроліз був проведений при анодній щільності струму в межах $0,34 \text{ А/дм}^2 - 2,11 \text{ А/дм}^2$ ($0,09 \text{ А} - 0,55 \text{ А}$). З постійним інтервалом часу у 15 хвилин у відфільтрованій воді визначали:

- ☐ залишкову концентрацію нафти спектрофотометричним методом;
- ☐ концентрацію хлоридів аргентометричним титруванням;
- ☐ рН середовища потенціометричним методом.

Ступінь очищення води від нафти ($Z, \%$) розраховували за формулою (2.3).

При проведенні електрофлотаційних досліджень застосовували однокамерний електролізер, об'єм якого становив 500 см^3 . Площі електродів були однаковими – $S_A = S_K = 0,26 \text{ дм}^2$. Відстань між пластинами становила $0,065 \text{ м}$.

В якості катоду застосовано металеву пластину з легованої сталі 12Х18Н10Т. Алюмінієві або залізні пластини були застосовані в якості аноду (рис 2.4). В ряді досліджень залізний електрод був вкритий шаром магнетиту. Для цього залізну пластину кип'ятили у розчині лугу (рН 9,5) при температурі 100 °С протягом трьох годин.

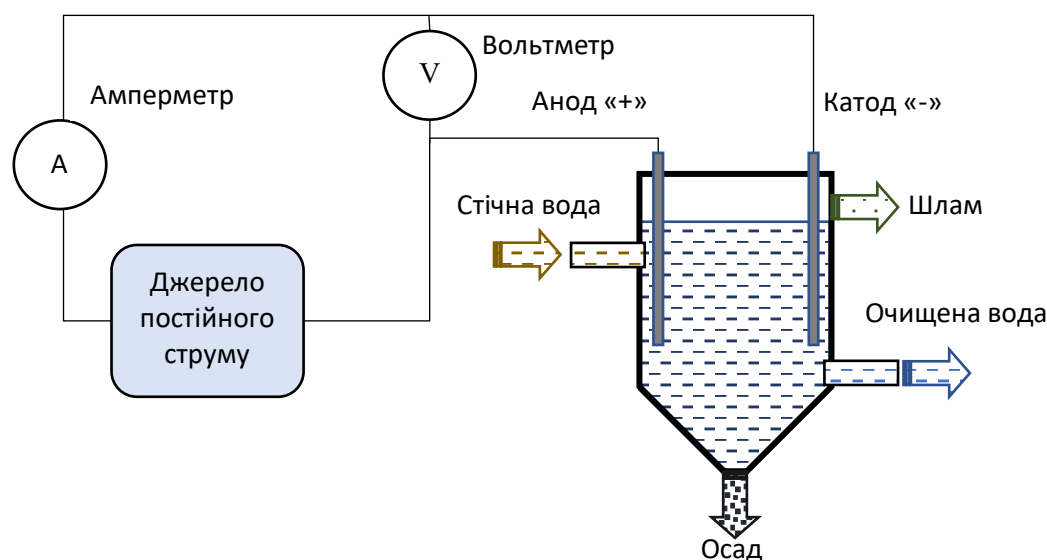


Рисунок 2.4 – Електрофлотаційна установка

Для електролізу використовували джерело постійного струму. Дослідження проводили на модельних воднонафтових розчинах, солевміст яких подібний до прісної води з характеристиками: 100 мг/дм³ нафти, 200 мг/дм³ хлориду натрію (для підтримання електропровідності розчину) та морської води: 100 мг/дм³ нафти, 30 г/дм³ хлориду натрію.

Електроліз проводили при фіксованій напрузі в межах 10–20 В. При цьому анодна щільність струму була в діапазоні від 0,07 А/дм² (0,02 А) до 7,39 А/дм² (2,02 А). Загальний час електрофлотації становив 60 хвилин. Проби для аналізу відбирали з нижньої частини електролізеру кожні 15 хвилин і після відфільтрування визначали в них:

- залишкову концентрацію нафти спектрофотометричним методом;

- концентрацію хлорид-іонів аргентометричним титруванням;
- рН середовища потенціометричним методом.

Ступінь очищення води від нафти (Z, %) розраховували за формулою (2.3).

2.2.4. Очищення нафтовмісних вод магніто-сорбційним методом

В роботі використовували аналогічні модельні розчини, що і в попередніх дослідженнях.

В якості сорбентів використовували звичайний та модифіковані магнетити. Для отримання магнетиту у вигляді суспензії застосовували метод осадження з суміші розчинів солей сульфату заліза (II) та хлориду заліза (III) в лужному середовищі магнітних частинок. Вихід продукту розраховували у співвідношенні $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+} = 1:2$ за реакцією:



Наважки солей заліза (II) та (III) – $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (2,78 г) і $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (5,06 г) – окремо розчиняли у дистильованій воді. Отримані розчини змішували і загальний об'єм доводили дистильованою водою до 100 см³. Розчин нагрівали до температури 30–35°C і швидко додавали 20 %-ий розчин NaOH при постійному перемішуванні до досягнення значень рН 9,5–10,0. Зметою дозрівання синтезовані частинки магнетиту залишались на 60 хвилин у маточному розчині, далі отриману суспензію промивали дистильованою водою до нейтрального значення рН. Після відмивання загальний об'єм суспензії доводили до 100 см³.

Модифікацію магнетиту проводили наступним чином. Аналогічно готували окремо розчини двохвалентного та трьохвалентного заліза. В один з розчинів додавали гідрофобізуючий агент, в якості якого використовували або сульфол, або алкілімідазолін, в кількості 0,5 % або 1 % по масі. Після чого розчини заліза

(II) та заліза (III) зливали разом та закінчували синтез магнетиту звичайним способом.

Дози магнетиту для обробки нафтовмісної води складали 50, 100, 150 та 200 мг/дм³. В ряді дослідів попередньо проводили корегування рН в межах 3–11.

Після додавання реагентів у нафтовмісні розчини утворені суспензії перемішували протягом 4 годин. В частині дослідів час перемішування варіювали: 30, 60, 120, 180, 240 хвилин.

По закінченню часу обробки води проби відфільтровували використовуючи паперові фільтри «синя стрічка». У відфільтрованих пробах визначали залишкову концентрацію нафти екстракційно-спектрофотометричним методом із застосуванням в якості екстрагента чотирьохлористого вуглецю (CCl₄). Відповідний розчинник був використаний в якості розчину порівняння. За отриманими результатами був розрахований ступінь видалення нафти з водно-нафтових розчинів (Z, %) за формулою (2.3).

2.3. Методики контролю процесів очищення нафтовмісних вод

Контроль за показниками якості води здійснювали за наступними методиками.

Визначення концентрації нафти у воді проводили спектрофотометричним методом [129] із застосуванням розчинника чотирьохлористого вуглецю (CCl₄). Результати вимірювання отримували усередненням даних з 4-х повторюваних вимірів Концентрацію хлорид-іонів визначали методом аргентометричного титрування (метод Мора) [132]. рН середовища визначали потенціометричним методом [132]. Результати вимірювання отримували усередненням даних з 3-х повторюваних вимірів

2.4. Задіяні прилади та обладнання

Для проведення досліджень використовували наступне обладнання:

- вимірювання концентрації нафти у воді – спектрофотометр ULAB 108UV,
- визначення та корегування рН середовища –універсальний іономір ЭВ-74,
- встановлення та вимірювання сили струму – амперметр Э-526,
- встановлення та вимірювання напруги – вольтметр Э-515,
- визначення та відбір маси речовини – ваги аналітичні електронні OHAUS PA214C, ваги технічні електронні AXIC AD50,
- перемішування розчинів – магнітні мішалки,
- джерело постійного струму ВСА-111Б-К ВСВ-2

2.5 Математична обробка експериментальних даних

Математичну обробку результатів експериментів проводили за наступним алгоритмом [133]:

- визначити середнє арифметичне функції відгуку

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum X_i \quad (2.5)$$

- встановити одиничне відхилення

$$\Delta X_i = X_i - \bar{X} \quad (2.6)$$

- перевірити відповідність отриманих відхилень умові

$$\sum \Delta X_i = 0 \quad (2.7)$$

- розрахувати квадрати відхилень

$$(\Delta X_i)^2 \quad (2.8)$$

- визначити середню квадратичну помилку

$$S_n = \sqrt{\frac{\sum (\Delta X_i)^2}{n-1}} \quad (2.9)$$

- виявити та виключити промахи;

- визначити середньоквадратичну помилку середнього

$$S_n = \frac{S_n}{\sqrt{n}} \sqrt{\frac{\sum \Delta X_i^2}{n-1}} \quad (2.10)$$

- задатися значенням надійності $\alpha = 0,95$;
- знайти табличний коефіцієнт Стюдента $t_{\alpha,n}$ для заданих n та α ;
- розрахувати похибку результатів вимірювання

$$\Delta X = E_\alpha = t_{\alpha,n} S_X \quad (2.11)$$

- визначити відносну похибку

$$E_X = \frac{\Delta X}{X} \cdot 100\% \quad (2.12)$$

Результати, отримані методом варіаційної статистики при обробці результатів досліджень, представлені в додатку Б.

Математичну обробку графічних залежностей здійснювали, застосовуючи апроксимацію функції [133]. В додатку В наведені математичні залежності для графіків, побудованих на основі результатів досліджень.

Висновки до розділу 2

В розділі представлено характеристики модельних розчинів та описано методи проведення досліджень. Наведено товарні реагенти та матеріали, що використовувалися в роботі, а також описано методики синтезу застосованих штучних реагентів та матеріалів. Наведено перелік приладів та обладнання, з допомогою яких проводилися дослідження. Описано алгоритм проведення математичної обробки отриманих експериментальних даних.

РОЗДІЛ 3

ОЦІНКА ВПЛИВУ ВОДНОГО ТРАНСПОРТУ НА ОБ'ЄКТИ ГІДРОСФЕРИ

3.1. Джерела забруднення гідросфери нафтою та нафтопродуктами

Не дивлячись на високий рівень сучасних технологій водоочищення, за рахунок збільшення об'ємів виробництва та використання продукції масштабність забруднення гідросфери з кожним роком зростає.

Серед основних екологічних проблем гідросфери, які в свою чергу призводять до зростання дефіциту прісної води, виділяють наступні:

- забруднення вод промисловими стічними водами;
- евтрофікація водойм;
- забруднення природних вод нафтою та нафтопродуктами.

Вирішення двох перших проблем є більш легким саме через централізованість стоків, які підлягають очищенню.

Проте, за даними Міжнародної морської організація (International Maritime Organization, IMO), значення щорічного надходження нафти і нафтопродуктів до Світового океану на рівні 10 млн тонн. Ця небезпека зростає, у першу чергу, через збільшення тоннажу суден та їх кількості.

Контроль забруднення гідросфери нафтою та нафтопродуктами, а також технології їх вилучення з води є складною і актуальною задачею. Це пов'язано, в першу чергу, з великими об'ємами забруднених вод і з великими площами акваторій.

Основні причини та джерела забруднення водних ресурсів Світового океану нафтою та нафтопродуктами наведено нижче.

1. У результаті роботи промислових підприємств, у тому числі і нафтопереробних, утворюються стоки, що містять і нафтопродукти. З промисловими стічними водами у Світовий океан щорічно надходить до 0,5 млн тонн нафти.

2. Під час видобутку сировини з шельфів морів відбуваються невеликі витoki нафти, які важко ліквідувати через складну доступність до осередків негерметичності.

3. Під час аварій на нафтових платформах відбуваються масштабні розливи нафти. Так, у результаті вибуху нафтової платформи Deepwater Horizon (США, 2010 р.) протягом 152 днів сира нафта витікала у води Мексиканської затоки. У воду потрапило 670 тис. тонн нафти. 75000 км² вод затоки були вкриті нафтовою плівкою, було забруднено 1770 км узбережжя.

4. Під час транспортування нафти водним транспортом час від часу трапляються аварії на танкерах, що також призводить до техногенних катастроф. Так, у 1978 році за 5 км від узбережжя півострова Бретань (Франція) супертанкер «Амоко Кадіс» сів на мілину, і, розколовшись на три частини, затонув, внаслідок чого стався найбільший нафтовий розлив. У воду вилилося 219 797 тонн нафти. За аналізом аварій, які сталися, підраховано, що ймовірність ризику настання аварійної події складає 0,4 на 1 тисячу рейсів. Ймовірність розливу нафти/нафтопродуктів у відкритому морі становить 0,05 на 1 тисячу рейсів, а у небезпечних місцях – 0,25 на 1 тисячу рейсів. З урахуванням можливої частоти аварії з посадкою на мілину і зіткненням, Усереднене значення нафтового розливу, що також враховує ймовірну частоту аварій (посадка на мілину і зіткнення) визначається як 1/48 кількості перевезеної за один рейс нафти [134].

5. Під час транспортування нафти водним транспортом передбачається постійне утворення нафтовмісних стоків. При баластуванні танкера невеликої тоннажності після вивантаження перевезеного вантажу танки заповнюють забортною водою акваторії пункту розвантаження. Вода, заповнюючи таку цистерну, перемішується із залишками нафти та складає основу брудного баласту. При скиданні такої води у відкрите море залишки нафти потрапляють у гідросферу, і навколишній акваторії завдається величезної шкоди.

6. Незалежно від типу перевезень судна, від його тоннажності та шляхів курсування (морський флот чи річковий флот), на всіх без винятку судах

утворюються лляльні води, які містять в собі нафтопродукти, важке паливо, мастило, мастило для гідравлічних систем, миючі препарати, присадки до мастил, хімікати [1]. В залежності від розмірів судна та його віку щодобово в ллялах машинного відділення може накопичуватися нафтовмісна вода у кількості до 50 м³/год. За вимогами Міжнародної конвенції по запобіганню забрудненню з суден 1973 року із змінами, що внесені Протоколом 1978 року (Конвенція МАРПОЛ 73/78) [135] та вітчизняними [136–138] вимогами лляльні води з суден необхідно регулярно передавати на спеціальні очисні споруди для очищення та знезараження або скидати за борт очищені за допомогою суднових установок (сепараторів) води з концентрацією нафтопродуктів не більше 15 млн⁻¹ (у разі рейсу у міжнародних водах).

Отже, забруднення гідросфери нафтою/нафтопродуктами відбувається постійно і масштабно. З одного боку, стрімкий розвиток судноплавства зобов'язує створення сучасного флоту з потужним обладнанням, значною вантажопідйомністю, швидкістю, наявністю високоточних автоматизованих систем навігації та управління. Разом з тим, сьогодення вимагає зниження енерго- та матеріаловитрат, а також зниження шкідливих скидів та викидів при експлуатації суден [139].

Судноплавство, відповідно до статистики визначено причиною близько 45 % нафтового забруднення Світового океану. Для порівняння можна сказати, що забруднення світового океану від видобутку нафти на шельфі в безаварійному режимі становить лише 1 % [140]. Моніторингові спостереження показують, що скид промивних, баластних та лляльних вод з суден є причиною значної частини забруднень гідросфери нафтою та нафтопродуктами.

3.2 Небезпечний вплив нафтопродуктів на об'єкти довкілля

Агентство США з охорони навколишнього середовища описує ефект розливу нафти наступним чином: після надходження у воду 1 т нафти (протягом 10 хвилин) відбувається утворення нафтової плями товщиною 10 мм. Далі,

товщина даної плівки значно зменшується приблизно до 1 мм, але разом з тим, дана пляма розширюється, і 1 тонна нафти може вкрити площу дзеркала води до 12 км². Екологічні наслідки розливів нафти відчуються, як правило, протягом місяців, а то й років, особливо в холодних водах, де мікробіологічне перетворення нафти відбувається повільно.

Розлив нафти з судна «Еххон Valdez» (24 березня 1989 року) спричинив надзвичайний збиток морському середовищу і узбережжю Аляски, тоді в море потрапило 41,5 тис. тонн нафти, утворивши нафтову пляму площею 28 тис. км² [141].

Наслідки даного інциденту мали як короточасні та і довготривалі наслідки. Внаслідок аварії відбулась загибель тисяч тварин, найбільш точні оцінки склали 250 тис. морських птахів, приблизно 2800 каланів, 300 тюленів, 22 косатки та 247 білоголових орланів. Висока смертність серед каланів і качок відзначалась і в наступні роки після аварії також відзначались, оскільки вони вживали їжу з забрудненого ґрунту. Наслідки розливу нафти відчувалися ще багато років поспіль. Також, відмічали зменшення чисельності популяції різноманітних видів океанічних тварин, та затримки росту популяцій горбуші.

Як було встановлено вченими університету Північної Кароліни, наслідки морської аварії із судном «Еххон Valdez» були відчутні значно довше, а ніж передбачалось – майже протягом 20 років після аварії. Вчені оцінили, що для відновлення деяких видів арктичних мешканців було потрібно 30 років.

Масштабність і різноманітність втрат біоти внаслідок потрапляння у гідросферу нафти та нафтопродуктів можна пояснити тим, що вони діють на водну фауну в декількох напрямках:

- нафтова плівка на поверхні води уповільнює газообмін між атмосферою та гідросферою і тим самим створює дефіцит життєвонеобхідного кисню;
- нафтова плівка при диханні риб вкриває поверхню їх зябер, що викликає недостатність кисню в крові та тканинах і сприяє накопиченню вуглекислого газу в організмі;

- водорозчинні фракції нафти та нафтопродуктів легко проникають в організм риб;
- донні відкладення нафти у результаті їх окиснення поглинають кисень з води;
- по трофічних ланцюгах відбувається отруєння водних птахів та ссавців;
- забруднення нафтою хутра ссавців та пір'я водних птахів призводить до втрати здатності утримувати в організмі тепло і воду.

Нафта та нафтопродукти відносяться до групи нервово-паралітичних отрут, і вони є високотоксичними речовинами у тому числі і для водних організмів.

Серед представників водної флори та фауни самими вразливими щодо отруєння нафтопродуктами є водна рослинність та зоопланктон. Так, за концентрацій нафтопродуктів у воді на рівні 0,001–10 мг/дм³ спостерігається пригнічення розвитку вищої водної рослинності (макрофітів). Також, токсична дія нафти та нафтопродуктів на зоопланктон спостерігається вже при концентрації 0,001 мг/дм³. Збільшення концентрації нафтопродуктів у воді до 0,1 мг/дм³ викликає загибель зоопланктону.

Токсична дія нафтопродуктів в значній мірі залежить від концентрації легких ароматичних компонентів та тривалості впливу цих компонентів. Ефекти токсичності можуть змінюватись від незначних сублетальних поведінкових ефектів до локалізованих масових смертей морських організмів. Зокрема, розчинні фракції нафти та нафтопродуктів викликають у гідробіонтів наркотичний ефект, а важкі фракції цих речовин призводять до незворотньої (летальної) токсичної дії – викликають порушення газо- і водообміну в організмі, змінюють процеси фільтрації, уражують зовнішні оболонки, надходять всередину організму, викликаючи пошкодження хромосом.

Загалом легка сира нафта та легкі продукти її переробки, у тому числі дизельне паливо, що використовується судами, та гас – авіаційне паливо, містять відносно високі частки низькомолекулярних ароматичних сполук, які можуть викликати гострі токсичні ефекти. Угрупування гідробіонтів іноді можуть

страждати від токсичного впливу внаслідок великих розливів легкої нафти поблизу берега, особливо у штормових умовах. У цих умовах замість того, щоб швидко випаровуватися з поверхні моря, відносно більша частина легших токсичних компонентів може розповсюджуватися в товщі води і затримуватися на мілководді, що призводить до досить високих концентрацій, які викликають отруєння або загибель морських організмів. Прибережна і мілководна бентична фауна, така як двостулкові молюски і ракоподібні, особливо вразлива, але в окремих випадках спостерігалось, що риби, які вільно плавають, також гинули в цих умовах.

Одним з найбільш чутливих до нафтового забруднення компонентів екосистеми є гідрофобна структура і густина, менша за воду. Вона заважає або взагалі унеможлиблює дихання організмів нейстону та гіпонейстону. Окрім того, нафтопродукти здійснюють токсичний вплив навіть у невеликій їхній концентрації.

Небезпека від забруднення гідросфери нафтою та нафтопродуктами ще зростає через потрапляння їх в організм людини. Так, всі вуглеводні нафти вільно переходять з травного тракту до кров'яного русла і надходять в жирову тканину. Це створює небезпеку транспортування вуглеводнів нафти в загальних трофічних зв'язках гідробіоценозів та можливе подальше потрапляння цих речовин в організм людини, що в подальшому впливає на серцево-судинну та ендокринну системи, на показники крові (зниження вмісту гемоглобіну і еритроцитів) і функцію печінки людини.

Тому максимальний вміст нафтопродуктів у воді чітко обмежений нормативними показниками. Гранично допустима концентрація нафтопродуктів, як у емульгованому так і розчиненому стані для води водних об'єктів господарсько-питного та культурно-побутового використання складає $0,3 \text{ мг/дм}^3$, а для рибогосподарських водних об'єктів гранично допустима концентрація нафтопродуктів відповідає значенню $0,05 \text{ мг/дм}^3$ [142].

Що стосується вимог до якості підземних вод, то для них нормативу нафтопродуктів не встановлено, тому для таких вод в Україні використовують гранично допустимі концентрації (ГДК) як і для води об'єктів господарсько-питного і культурно-побутового водокористування.

Вимогами Державних санітарних норм та правил «Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною» (ДСанПіН 2.2.4-171-10) [143] визначено, що вміст нафтопродуктів у питній воді не повинен перевищувати 0,1 мг/дм³.

Слід зауважити, що на сьогоднішній день значення впливу забруднення довкілля нафтою, нафтопродуктами і іншими забруднюючими речовинами що транспортуються внутрішніми водними шляхами України недостатньо вивчений, а також відсутня методика прогнозу такого впливу. Як рішення, можливо переймати досвід світових досліджень даного питання. Результати таких досліджень, зокрема щодо розрахунку ризиків та прогнозів, дозволяють отримати більш детальну та спеціалізовану інформацію для державних органів та інших зацікавлених сторін задля вирішення проблем забруднення навколишнього середовища водним транспортом та змушують приймати рішення щодо вжиття превентивних заходів щодо виникнення забруднень.

3.3. Екологічний стан Чорного та Азовського морів

У відповідності з Директивою 2008/56/ЄС [144] про визначення меж діяльності Співтовариства у сфері екологічної політики стосовно морського середовища, стан морського довкілля визначається одинадцятьма дескрипторами «доброго екологічного стану», для розрахунку значень яких використовується 56 індикаторів.

Проведена [145] базова оцінка екологічного стану Чорного та Азовського морів за 2020 рік. Такі оцінювання стану морів здійснюють щороку. Але через проведення бойових дій, викликаних агресією російської федерації, останні роки дослідження виконувалися в обмеженому форматі.

Стан морської води оцінювався за такими забруднюючими речовинами як: токсичні метали, хлорорганічні пестициди, поліхлоровані біфеніли та поліароматичні вуглеводні. Для оцінки використовувався коефіцієнт забруднення (Кз), який розраховувався як сума відношення концентрації кожної із забруднюючих речовин до її гранично допустимої концентрації відповідно до директиви ЄС 2013/39/EU [146], або гранично допустимої концентрації відповідно до українського законодавства (ГДК), чи екологічного нормативу якості морського середовища, віднесеного до кількості проведених вимірювань. Якщо граничні концентрації для забруднюючої речовини відрізнялися за різними нормативами в цих законодавствах, то приймалося менше значення.

Екологічний стан морської води за допомогою Кз класифікувався як:

- дуже добрий – $K_z \leq 0,5$;
- добрий – $0,5 < K_z \leq 1,0$;
- задовільний – $1,0 < K_z \leq 2,5$;
- поганий – $2,5 < K_z \leq 5,0$;
- уже поганий – $K_z > 5,0$.

В цілому слід відмітити, що за забрудненням вод отруйними металами та поліхлорованими біфенілами вміст їх не перевищував гранично допустиму концентрацію та екологічний стандарт якості за директивою ЄС 2013/39/EU. Рівень екологічного стану оцінювався як «добрий».

За вмістом хлорорганічних пестицидів найбільш забрудненими були води Дунайського узмор'я та прибережні води біля о. Зміїний. Концентрації поліхлорованих біфенілів в цих районах досягали критичного рівня. Поліароматичні вуглеводні в багатьох районах перевищували екологічні нормативи, а концентрації бензоперілену в багатьох районах, окрім Дунайського, досягали критичного рівня. Рівень екологічного стану за цією групою речовин оцінювався як «задовільний».

Через велике антропогенне навантаження на морську акваторію в районі міста Одеса, в даному регіоні пропозидились додаткові моніторингові дослідження. Відповідно до отриманих результатів, можна відзначити наступне.

Загальні показники забрудненості поверхнево-активними речовинами прибережних вод одеського регіону знаходилися на низькому рівні, що відповідало рівню екологічного стану «добрий». Але вміст бензоперілену у водах був високий. Його коефіцієнт забруднення у водах Одеської затоки складав 2,4. Відповідно рівень екологічного стану за цією речовиною оцінювався як «задовільний».

За вмістом важких металів прибережні поверхневі води одеського регіону переважно відповідали рівню екологічного стану «задовільний». В придонному шарі в Одеській затоці вміст ртуті був у 4 рази більший за значення екологічного стандарту якості відповідно директиви ЄС 2013/39/EU [146].

Вміст хлорорганічних пестицидів в поверхневому шарі вод знаходився в нормі.

Концентрації поліхлорованих біфенілів у поверхневих та придонних шарах прибережних вод одеського регіону не перевищували допустимі концентрації відносно екологічних нормативів. Коефіцієнт забруднення за поліхлорованими біфенілами не перевищував 0,2. Рівень екологічного стану оцінювався як «дуже добрий».

Після морської аварії, яка сталася 22 листопада 2019 року з танкером-бункерувальником «DELFI» і яка призвела до забруднення Чорного моря в районі міста Одеси, Державна екологічна інспекція здійснювала спостереження за станом морської води в місці затоплення даного танкера поблизу пляжу «Дельфін».

За результатами аналізу Державною екологічною інспекцією вміст нафтопродуктів у морській воді після перших годин аварії перевищував гранично допустиму норму в 53 рази. Протягом наступної доби дана норма була значно перевищена – аж в 157 разів, тільки через два дні відбулось зниження

концентрації нафтопродуктів, однак перевищення норми все ще зберігалось (приблизно в 19 разів). Моніторингові спостереження за вмістом нафтопродуктів у воді здійснювалися протягом року, до моменту підйому танкера з дна. Слід відмітити, що протягом всього післяаварійного періоду фіксувалося перевищення нормативів гранично допустимих концентрації нафтопродуктів. Один з періодів моніторингових спостережень наведено на рис. 3.1.

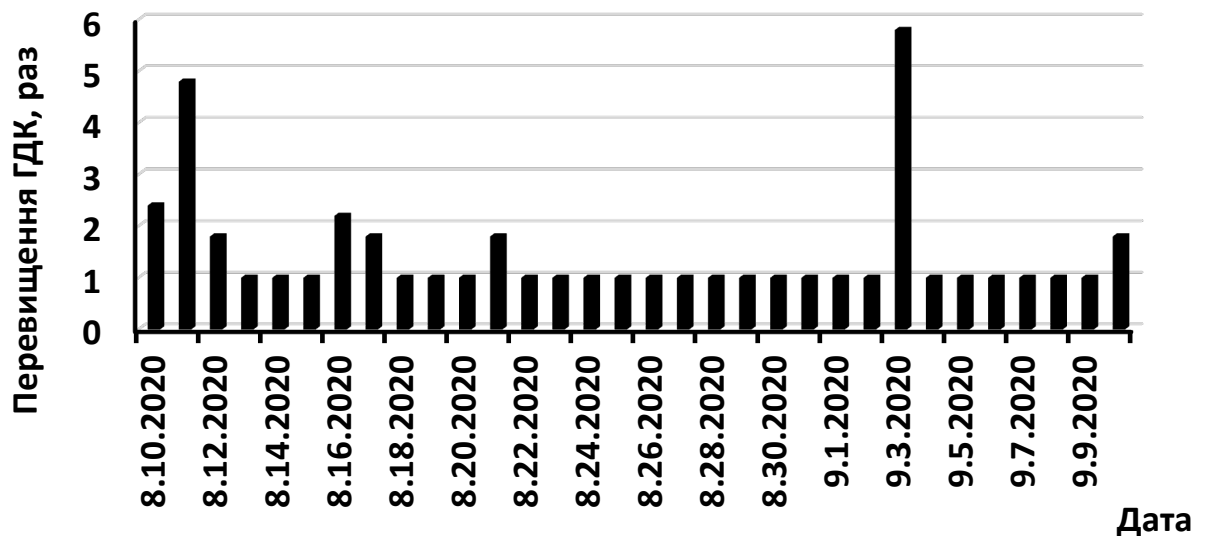


Рисунок 3.1 – Моніторингові спостереження за вмістом нафтопродуктів у воді в місці затоплення танкера Delfi поблизу пляжу «Дельфін», м. Одеса, період з 10.08.2020 по 09.09.2020

Складна ситуація щодо забруднення морських вод залишається у портах України.

Основними забруднюючими речовинами в морських портах є нафтопродукти та важкі метали.

Детальна оцінка екологічного стану морських вод в портах була проведена у 2020 році УкрНЦЕМ [145].

Концентрація нафтових вуглеводнів у водах в акваторії Одеського порту була на рівні $0,03 \text{ мг/дм}^3$ і не перевищувала ГДК ($0,05 \text{ мг/дм}^3$). Концентрація

іонів цинку у водах акваторії порту досягала $92,6 \text{ мкг/дм}^3$, що в 4,6 рази більше значення ГДК (20 мкг/дм^3). Концентрація іонів міді була виявлена в кількості $10,2 \text{ мкг/дм}^3$, що перевищує ГДК у 3,4 рази. На акваторії нафтогавані у водах Одеського порту концентрація нафтових вуглеводнів дорівнювала $0,06 \text{ мг/дм}^3$ і у 1,2 рази перевищувала значення ГДК. Вміст іонів цинку на акваторії нафтогавані досягав приблизно 40 мкг/дм^3 і вдвічі перевищував ГДК.

Концентрація нафтових вуглеводнів у водах на акваторії Чорноморського порту була на рівні $0,07 \text{ мг/дм}^3$ і в 1,4 рази перевищувала ГДК. У водах даного порту концентрація цинку дорівнювала $76,1 \text{ мкг/дм}^3$ і перевищувала ГДК у 3,8 рази. В дальній акваторії Сухого лиману вміст нафтових вуглеводнів був на рівні $0,03 \text{ мг/дм}^3$, що не перевищувало ГДК.

За даними спостережень в порту Маріуполя концентрація нафтових вуглеводнів у водах в зоні підхідного каналу не перевищувала $0,04 \text{ мг/дм}^3$ і була менше за ГДК. Концентрація фенолів у порту перевищувала ГДК у 3,8 рази.

Моніторинг вод у портах окупованої території Автономної Республіки Крим не проводився. Тому інформація по стану забруднення Керченського порту відсутня.

В цілому, у довоєнний час води в зазначених портах України можна вважати слабко забрудненими, перевищення ГДК відзначалися лише за одиничними показниками.

Під час війни вже відбулося затоплення значної кількості військових суден рф та принаймні одного цивільного судна. Це провокує появлення нафтових плям в акваторії Чорного та Азовського морів. За 2022 рік через військові дії найбільшої шкоди від нафтопродуктів зазнала акваторія порту Очаків.

3.4. Проблема забруднення гідросфери лляльними водами

Не дивлячись на незначне забруднення Чорного та Азовського морів нафтою та нафтопродуктами у порівнянні з їх забрудненням іонами металів, проблема є і залишається актуальною.

Аналіз [140] джерел і форм нафтових забруднень дає можливість відмітити, що в загальній кількості надходжень у Світовий океан (і таке співвідношення зберігається і для водойм України):

- 23 % становлять скиди у море з суден у море промивних і баластних вод, тобто забруднення, пов'язані з звичайною експлуатацією судна;
- 17 % складають скиди нафтопродуктів та нафти у портах чи припортових акваторіях, в тому числі втрати при бункеруванні наливних суден;
- 10 % потрапляє у водойми з берега у складі промислових відходів та стічних вод, що містять як емульговану, так і розчинену та плівкову нафту;
- 5 % потрапляє зі зливовими стоками у вигляді емульгованої, розчиненої та плівкової нафти;
- 6 % привноситься в результаті аварій на суднах та на бурових станціях у морі, коли відбувається утворення суцільних полів та плівок з емульгованої чи розчиненої нафти;
- 1 % припадає на буріння на шельфі, ці забруднення також складаються з емульгованої, розчиненої та плівкової нафти;
- 10 % становить нафта з атмосфери у розчиненому та газоподібному стані;
- 28 % приносять річкові води, що містять нафту різної форми.

Нафта з атмосфери та річкові води є «транспортерами», що об'єднують нафтові забруднення від об'єктів, що розташовані відділено від водойм, але здатні приносити забруднення в моря та океани.

Отже, як показують дані, скид промивних, баластних та ляльних вод становлять значну частину забруднення водних об'єктів нафтою та нафтопродуктами

З огляду на статистичні дані Національної доповіді про стан навколишнього природного середовища в Україні [147] надходження нафтопродуктів у моря та річки України (рис. 3.2) знижуються. Проте, їх внесок у забруднення гідросфери залишається високим.

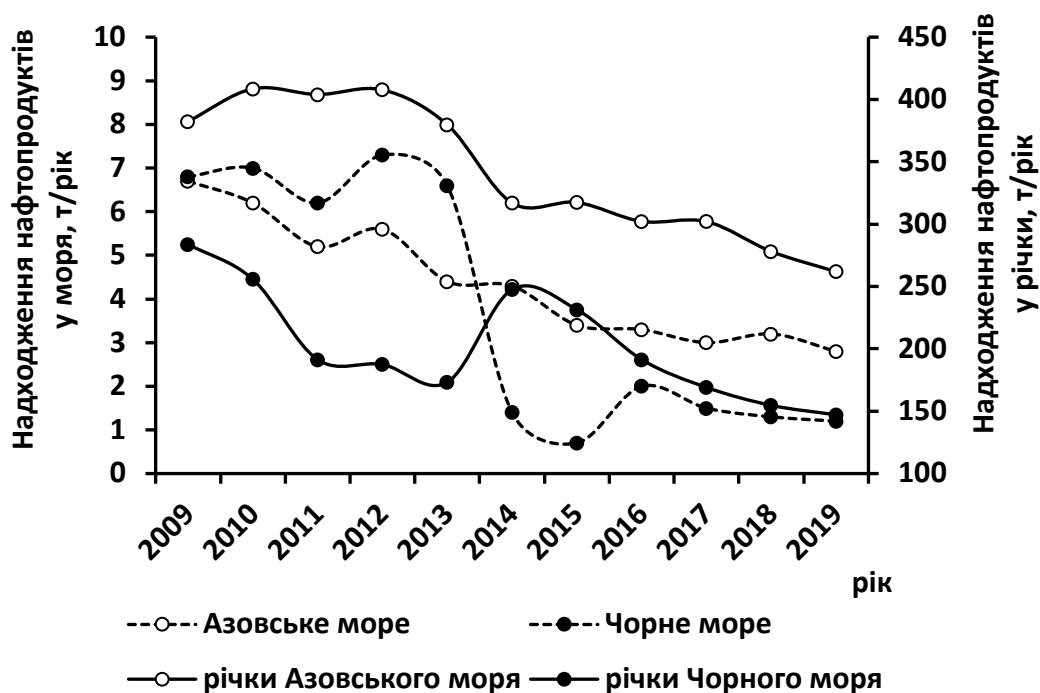


Рисунок 3.2 – Надходження нафтопродуктів у моря та річки України (2009–2019 рр.)

За даними УкрНЦЕМ [145], підвищений вміст нафтових вуглеводнів у водах північно-західної частини Чорного моря зазвичай спостерігався в Одеському регіоні та на узмор'ї Дунаю. Це було обумовлено інтенсивним судноплавством в даному регіоні та значною кількістю морських портів зосереджених там. Так, за межами Одеського порту в районі підхідного каналу в поверхневих водах у червні 2020 року реєструвався вміст нафтових вуглеводнів на рівні $0,765 \text{ мг/дм}^3$, що в 15,3 рази перевищував ГДК. За рахунок підвищеного судноплавства в Азовському морі та Таганрозькій затоці також спостерігається підвищення вмісту нафтових вуглеводнів.

Сумарна кількість нафтовмісних вод, яка надходить із суден в гідросферу в абсолютному вираженні незначна у порівнянні з кількістю нафти, що надходить зі скидами з нафтових танкерів. Проте вплив водно-нафтових емульсій на екологічний стан водного середовища суттєвий.

Незалежно від робочого чи аварійного стану роботи суден під час їх курсування, від мирного чи воєнного часу, від специфіки перевезення вантажів, а також країни-власниці судна, на всіх судах утворюються лляльні води (рис. 3.3).



Рисунок 3.3 – Лляльні води з судна, що базується на ремонтно-відновлюваній базі м. Вілково, Одеська обл.(р. Дунай)

Дані води (водно-нафтові емульсії) утворюються під час експлуатації водного транспорту в машинних відділеннях суден. Середньодобове накопичення нафтовмісних вод залежить, в основному, від потужності основного двигуна [139] і складає від 5 до 30 м³.

Під лляльними водами розуміється вся сукупність вод судових стічних колодязів, які знаходяться в нижній частині судна. Склад лляльних вод різноманітний: паливо, мастила, гідравлічні рідини, антифризи, розчинники та миючі засоби. Форма знаходження нафти та нафтопродуктів в стічних водах суден також характеризується різноманіттям (табл. 3.1). Вміст нафтопродуктів у лляльних водах в середньому складає 2000-3000 ppm (2-3 г/дм³) [139]. Відносна густина нафтопродуктів, що містяться в лляльних водах, знаходиться в межах 0,84–0,99 г/см³. Водневий показник (рН) даних вод перебуває в межах 5,9–8,5.

Таблиця 3.1 – Форми знаходження нафти та нафтопродуктів в стічних водах суден

Форма нафти	Плаваюча	Диспергована	Емульгована	Розчинена
Розмір частинок, мкм	> 100	10–100	0,1–10	< 0,1

Через специфічні ознаки, якими характеризуються лляльні води, а саме: висококонцентрованість, різноманітність морфологічних форм знаходження в ній нафти, плинність складу, наявність поверхнево-активних речовин, а також складність очищення таких вод на локальних (суднових) площах, до сьогоднішнього дня ще залишається гострою проблема забруднення гідросфери даними водами.

Національні та міжнародні нормативно-правові акти, визначають вимоги та норми, щодо заборони скидання із суден нафти та нафтопродуктів, шкідливих речовин, сміття, забруднених і нормативно очищених вод як на внутрішніх водних шляхах, так і у внутрішні морські води та територіальні моря України, а також, вимоги щодо лляльних вод з суден, що підлягають систематичній передачі на спеціалізовані очисні споруди для очищення [136–138]. У міжнародних водах, за умови очищення лляльних вод за допомогою суднових установок (сепараторів) до рівня нафтопродуктів не більше 15 ppm (15 мг/дм³) можливий їх скид за борт з дотриманням певних умов [135]. У перспективі планується подальше посилення вимог, зокрема, зменшення допустимого вмісту нафтопродуктів у воді, що скидається у море, до 5 ppm.

Загалом, для покращення стану територіальних вод України слід ретельно і безупинно проводити ряд природоохоронних заходів, серед яких доцільно виділити наступні першочергові:

- впровадження новітніх технологій очищення стічних вод, які передбачають переробку та утилізацію утворених відходів;
- модернізація системи моніторингу, яка передбачає оцінку впливу всіх без виключень факторів на гідросферу;

- активізація інспектування, яке передбачає контроль за промисловими, господарсько-побутовими скидами зворотних вод;
- уникнення забруднення природних вод морськими суднами, які передбачають забруднення в першу чергу водно-нафтовими емульсіями;
- контролювання перевезень шкідливих речовин морським транспортом, які підвищують ризики виникнення катастроф;
- збереження і відновлення природних ландшафтів берегової зони, морської та прибережної флори і фауни.

Висновки до розділу 3

1. Довоєнні моніторингові дослідження, проведені службами УкрНЦЕМ, свідчать про «добрий» екологічний стан морської води за такими речовинами як: метали та поліхлоровані біфеніли. Вміст хлорорганічних пестицидів та поліароматичних вуглеводнів в морській воді підвищений, і, відповідно, екологічний стан морської води за цими показниками оцінюється як «задовільний».

2. В прибережних акваторіях рівень екологічного стану морської води оцінювався як «добрий» або «задовільний». «Задовільний» рівень відзначається для іонів металів та бензоперілену. Концентрації хлорорганічних пестицидів та поліхлорованих біфенілів у поверхневому шарі прибережних вод знаходиться в нормі, рівень екологічного стану оцінюється як «дуже добрий».

3. Основними забруднюючими речовинами в морських портах є нафтопродукти та важкі метали. Концентрація нафтових вуглеводнів у водах Одеського порту перевищує ГДК в 1–1,2 рази, у Чорноморському порту – в 1–1,4 рази, у порту Маріуполя вміст нафтопродуктів не перевищує ГДК. Вміст важких металів в Одеському порту перевищує ГДК у 3,4–4,6 рази, у Чорноморському порту – в 3,8 рази.

4. Загальні надходження нафтопродуктів у водойми України поступово знижуються, але абсолютні значення надходжень за останні 5 років залишаються стабільно високими.

РОЗДІЛ 4

РОЗРОБКА КОМПЛЕКСНИХ ПІДХОДІВ ОЧИЩЕННЯ ВОДИ ВІД НАФТОПРОДУКТІВ

4.1. Застосування коагулянтів для інтенсифікації вилучення нафтопродуктів із води

Судноплавство є важливим елементом світової торгівлі та відіграє помітну роль у встановленні економіки України. Також, ця галузь має значний вплив на навколишнє середовище, зокрема гідросферу. Експлуатація водного транспорту зумовлює утворення стічних вод, зокрема лляльних вод – вод з домішками (переважно нафтопродуктів), що формуються в ллялах машинних відділень суден. Лляльні води представлені наступним складом: важке паливо, мастило, масло для гідравлічних систем, миючі засоби, присадки до масел та хімікати [134].

У разі недотримання нормативів щодо очищення лляльних вод як на судах, так і на берегових станціях очищення, та їх скидання за борт, може призвести до значних негативних наслідків, в першу чергу, для людини, а також, для навколишнього середовища та водних популяцій [148].

З метою вирішення питання ефективності очищення лляльних вод, задля попередження забруднення природного середовища та покращення екологічного стану водойм, виникає необхідність розробки сучасних систем очищення води. У процесі розробки нового обладнання очищення води застосовують нові технології, які базуються на фізичних, фізико-хімічних, хімічних, біологічних та комбінованих методах очищення.

Застосування певних методів очищення залежить від вмісту нафти та морфології лляльних вод, дисперсності розчинів і інших характеристик.

Емульсії лляльних вод зазвичай містять близько 50 % частинок нафтопродуктів розміром до 10 мкм, близько 25 % розміром до 30 мкм, решта

мають розміри 30–200 мкм, тому доцільно їх віднести до гетерогенних дисперсних систем [149].

Такі системи, що утворені домішками даних груп є кінетично нестійкими. Динамічні сили потоку води утримують нерозчинні речовини у завислому стані. У цьому випадку застосовують методи і прийоми, що засновані на наступних фізико-хімічних процесах:

- адгезія на поверхні інертних зернистих завантажень,
- седиментація і коагуляція за допомогою коагулянтів та флокулянтів,
- флотація.

Основними методами очищення забруднених вод є відстоювання, центрифугування, фільтрування, мікропроціджування, обробка води коагулянтами та флокулянтами з подальшим видаленням суспензій, а також флотація [149].

Очищення стічних вод за допомогою коагуляції [150–152] набуло досить широкого поширення серед існуючих методів. З метою коагуляційного очищення стічних вод, у якості коагулянтів застосовують солі алюмінію і заліза, особливу увагу приділяють сульфат алюмінію, рідше використовують хлорид і гідроксохлориди алюмінію, сульфати та хлориди заліза, алюмінат натрію [54].

Використання коагулянтів призначене для зниження агрегатної та седиментаційної стійкості іоногенних, колоїдних і високодисперсних домішок, що є забруднювачами води. Додавання електролітів до води, що мають здатність до гідролізу і утворення нерозчинних гідроксидів зумовлює утворення аквакомплексів, що в результаті полімеризації взаємодіють з різнойменно зарядженими домішками, що мають різний ступінь дисперсності. Однак, при очищенні води коагулянтами виникає проблема їх залишкового вмісту в очищеній воді. У зв'язку з цим, повнота гідролізу електроліту є важливою при виборі реагенту [153].

Процес коагуляції та очищення забруднених вод залежить від наступних факторів:

- дози та природи коагулянту,
- складу і рН води,
- температури розчинів,
- іонного складу води.

В процесі коагуляційного очищення води сполуками алюмінію (солями, гідроксохлоридами, алюмінатами) увагу приділяють рН середовища, та, за необхідності, коригують рН, оскільки $\text{Al}(\text{OH})_3$ має амфотерний характер, тож і у кислому і у лужному середовищі проходить неповний гідроліз коагулянтів та залишається достатньо високий вміст алюмінію в очищених водах [154]. Мінералізація води також має вплив на процес коагуляції нафтовмісних вод, оскільки вміст солей у морських водах складає 50 г/дм^3 і більше [149].

Одним із основних алюмінієвих коагулянтів є гідроксид алюмінію $\text{Al}(\text{OH})_3$. Свіжоосаджений алюміній гідроксид здатен легко розчинятись в кислотах та лугах (крім амоній гідроксиду). До переваг використання цього коагулянту відносять його легшу гідролізацію, більший вміст активного компоненту, знижене підкислення води при гідролізі, більшу ефективність, у порівнянні із сульфатом алюмінію [155]. Однак, $\text{Al}(\text{OH})_3$ має підвищену чутливість до рН і температури забрудненої води, що обробляється. Ізоелектрична область для гідроксиду алюмінію, коли він має найменшу розчинність, відповідає рН 6,5–7,5. За нижчих значень рН утворюються частково розчинні основні солі, а при більших значеннях утворюються алюмінати. За температури вихідної води нижче 4°C , у зв'язку з зростанням гідратації гідроксиду алюмінію, відбувається сповільнення процесів коагулювання домішок та декантування пластівців, відкладення осаду гідроксиду алюмінію, а залишковий алюміній здатен потрапити в фільтрат, та вже після очищення у воді утворюються пластівці гідроксиду [156].

Одним із найпоширеніших коагулянтів є сульфат алюмінію. Коагулюючі властивості $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ характеризуються утворенням колоїдного гідроксиду алюмінію та основних сульфатів в результаті гідролізу [156]. У разі достатньо

значної концентрації гідроксид-іонів, сульфат алюмінію безпосередньо гідролізує до $\text{Al}(\text{OH})_3$ [54]. Перевагою цього коагулянту є його доступність і невисока вартість. Разом з тим, існують недоліки використання сульфату алюмінію, такі як: невисокий вміст активного компонента (всього 15% Al_2O_3), його низька ефективність за низьких температур води, можливе підкислення води із низькою лужністю внаслідок гідролізу коагулянту [156]. Також, при високій жорсткості води відкладаються сульфати кальцію та магнію, сульфат-іони зв'язуються у стійкі комплекси з катіонами алюмінію, при цьому витрата коагулянту значна [154].

Також, у якості коагулянту, що використовують для очищення забруднених вод, є гідроксохлорид алюмінію $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ (ГОХА), який має переваги у порівнянні з сульфатом алюмінію. Однією з переваг цього реагенту є його висока коагуляційна здатність в широкому інтервалі рН, що, в свою чергу, забезпечує утворення великих пластівців, що швидко осаджуються. При однаковому ефекті очищення у порівнянні з сульфатом алюмінію витрата гідроксохлориду алюмінію на 25–30 % нижча [154].

Для інтенсифікації процесів коагуляційного очищення забруднених вод, застосовують реагентні методи. Зокрема, внесенням лужних чи кислих реагентів здійснюють регулювання рН, або використовуючи мінеральні замутиувачі, до прикладу глини, бентоніти чи графіт, які виступають у ролі додаткових центрів кристалізації продуктів гідролізу, та, у свою чергу, підсилюють флокуляційну дію поліелектролітів, відбувається підвищення ефекту сорбції розчинених домішок та прискорення коагуляції [157].

Застосування методу коагуляції для очищення нафтовмісних стічних вод розглянуто в ряді досліджень [158–161]. Складність морфологічного складу нафтовмісних стічних вод зумовлює необхідність проведення великої кількості експериментів з метою вибору найбільш ефективних коагулянтів для максимального ефекту розділення нафти і води.

Тому в даній дисертаційній роботі проводили оцінку ефективності застосування алюмінієвих коагулянтів у процесах очищення лляльних нафтовмісних вод різної мінералізації, залежно від типу та дози коагулянту за наявності та відсутності сорбентів.

Оскільки основним компонентом лляльних вод, які заборонено скидати з суден у відкриті водойми, є нафта та нафтопродукти, перший етап роботи присвячений проведенню дослідження щодо визначення ефективності очищення модельних нафтовмісних емульсій в залежності від типу та дози коагулянтів. Ефективність зниження вмісту нафти в модельних слабо- та сильномінералізованих розчинах при використанні алюмінієвих коагулянтів відображена результатами, наведеними на рисунках 4.1 та 4.2.

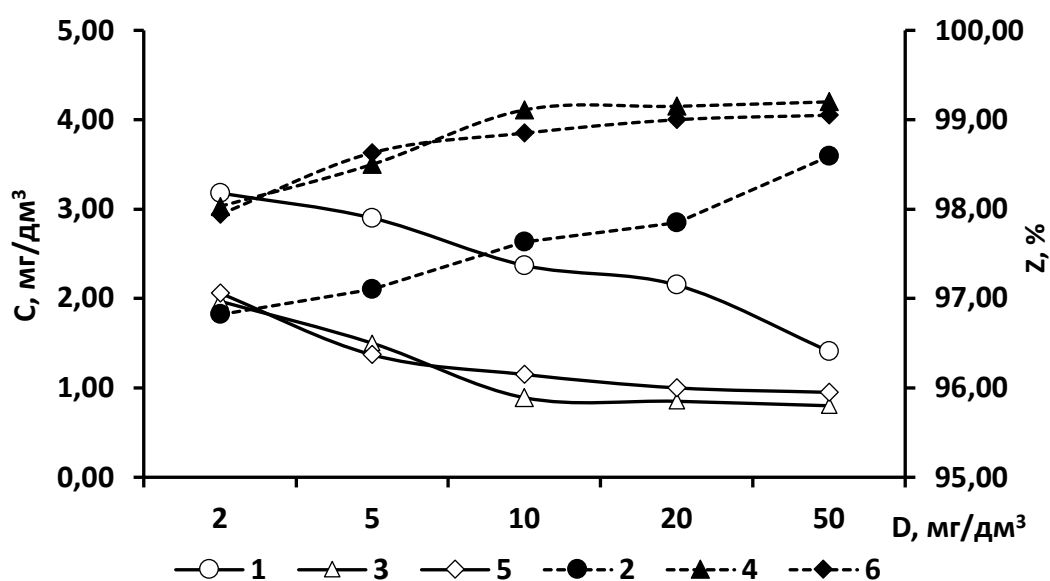


Рисунок 4.1 – Залежність залишкової концентрації нафти у прісній воді (1, 3, 5) ($[нафти]=100 \text{ мг/дм}^3$) і ступеня видалення нафти з води (2, 4, 6) від типу і дози коагулянту (у розрахунку по Al_2O_3): 1, 2 – $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; 3, 4 – $\text{Al}(\text{OH})_3$; 5, 6 – $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$

Як видно з рисунку 4.1, у разі використання сульфату алюмінію – в діапазоні його концентрацій по Al_2O_3 від 2 мг/дм^3 до 50 мг/дм^3 вміст нафти у воді

знижується відповідно до 3,18–1,41 мг/дм³. Ступінь вилучення нафти з води при цьому становить 96,82–98,59 %. За однакових вихідних умов, для мінералізованих розчинів ([NaCl]=30 г/дм³) (рис. 4.2) показники ефективності видалення нафти дещо кращі, оскільки залишковий вміст нафти становить від 2,19 мг/дм³ до 0,54 мг/дм³, та ступінь вилучення нафти з води становить 97,81–99,46 %.

Також, відмічається, що серед використаних коагулянтів найкращі показники ефективності очищення забезпечує гідроксид алюмінію як в прісній, так і в морській воді. При його застосуванні у концентраціях від 2 мг/дм³ до 50 мг/дм³ по Al₂O₃ в прісній воді забезпечується зменшення вмісту нафти до 1,97–0,8 мг/дм³, що відповідає ступеню очищення на рівні 98,03–99,20 %, а для солоної води ці показники становлять відповідно 1,73–0,34 мг/дм³ (Z=98,27–99,66 %).

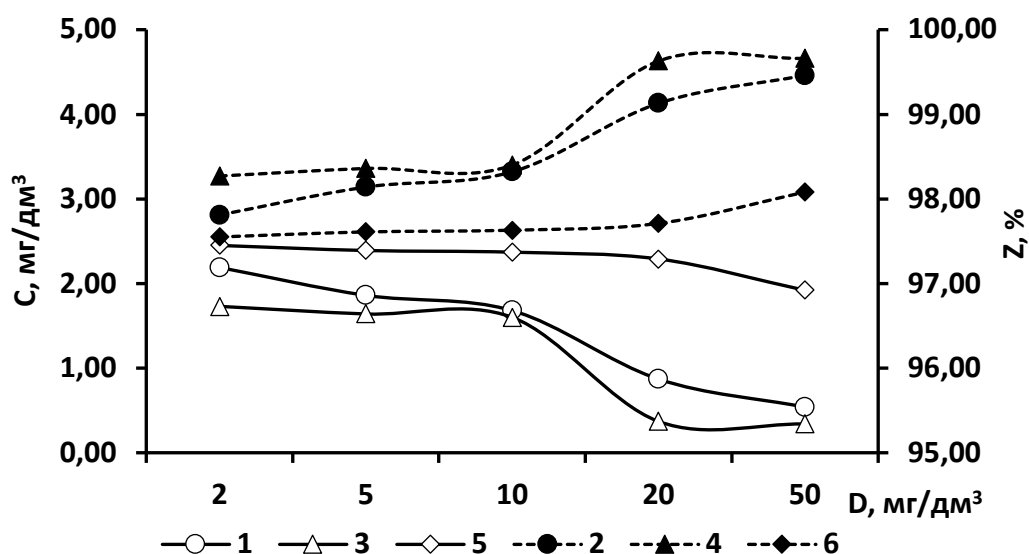


Рисунок 4.2 – Залежність залишкової концентрації нафти у морській воді (1, 3, 5) ([нафти]=100 мг/дм³, [NaCl]=30 г/дм³) та ступеня видалення нафти з води (2, 4, 6) від типу та дози коагулянту (у розрахунку по Al₂O₃): 1, 2 – Al₂(SO₄)₃; 3, 4 – Al(OH)₃; 5, 6 – Al(OH)₂Cl

За ефективністю очищення, гідроксохлорид алюмінію займає проміжну позицію, оскільки забезпечує кращі показники порівняно з сульфатом алюмінію, однак він менш ефективний, ніж гідроксид алюмінію. При його використанні концентрація нафти спадає до 2,06–0,95 мг/дм³ ($Z=97,94\text{--}99,05\%$) в прісній воді, і зменшується до 2,45–1,92 мг/дм³ ($Z=97,55\text{--}98,08\%$) в сильномінералізованій воді [2].

На другому етапі роботи було проведено визначення ступеню ефективності використання бентоніту, як сорбента-замутнювача, в процесах застосування коагуляційного очищення нафтовмісної води у залежності від типу та концентрації коагулянтів, мінералізації води, а також дози замутнювача.

Ефективність зменшення вмісту нафти в модельних емульсіях різної мінералізації за одночасного використання алюмінієвих коагулянтів та бентоніту за результатами експериментів наведено в таблицях 4.1–4.2.

Як видно з таблиць 4.1–4.2, щодо фективності комбінованого використання коагулянту сульфату алюмінію та бентоніту спостерігається стабільність, починаючи вже з дози коагулянту 10 мг/дм³ та дозах бентоніту 50 і 100 мг/дм³. Такі закономірності характерні і для прісної, і для солоної води.

Таблиця 4.1 – Залежність залишкових концентрацій нафти у прісній воді ($[нафти]=100\text{ мг/дм}^3$) і ступеня видалення нафти з води від типу та дози коагулянту (у розрахунку по Al_2O_3), концентрації бентоніту

Доза коагулянту, мг/дм ³	Доза бентоніту, мг/дм ³					
	0		50		100	
	С, мг/дм ³	Z, %	С, мг/дм ³	Z, %	С, мг/дм ³	Z, %
1	2	3	4	5	6	7
$Al_2(SO_4)_3$						
2	3,18	96,82	3,39	96,61	2,24	97,76
5	2,90	97,10	3,00	97,00	2,13	97,87
10	2,37	97,63	2,31	97,69	2,04	97,96

Продовження табл. 4.1

1	2	3	4	5	6	7
20	2,15	97,85	1,31	98,69	0,91	99,09
50	1,41	98,59	0,51	99,49	0,58	99,42
Al(OH) ₃						
2	1,97	98,03	2,82	97,18	1,91	98,09
5	1,50	98,50	2,64	97,36	1,89	98,11
10	0,89	99,11	2,13	97,87	1,82	98,18
20	0,85	99,15	1,81	98,19	0,53	99,47
50	0,80	99,20	1,15	98,85	0,49	99,51
Al(OH) ₂ Cl						
2	2,06	97,94	1,81	98,19	1,86	98,14
5	1,37	98,63	1,79	98,21	1,81	98,19
10	1,15	98,85	1,00	99,00	1,71	98,29
20	1,00	99,00	0,58	99,42	0,83	99,17
50	0,95	99,05	0,54	99,46	0,69	99,31

При комплексній обробці прісної води сульфатом алюмінію у дозі 10 мг/дм³ та бентоніту концентрації 50 мг/дм³ залишковий вміст нафти у воді знижується з 2,37 мг/дм³ (без наявності бентоніту) до 2,31 мг/дм³, а при підвищенні концентрації бентоніту до 100 мг/дм³ відбувалось зменшення нафти у воді до 2,04 мг/дм³. Більш суттєвий вплив на ефективність очищення води у присутності бентоніту спостерігається при збільшенні дози сульфату алюмінію до 50 мг/дм³. Залишковий вміст нафти у воді при такій концентрації коагулянту становить 1,41 мг/дм³ (без додавання бентоніту), 0,51 мг/дм³ при концентрації бентоніту 50 мг/дм³ і 0,58 мг/дм³ при дозі бентоніту 100 мг/дм³. Ступінь очищення води від нафти, за даних умов відповідає значенням 98,59 %, 99,49 %, 99,42 % відповідно.

Схожі закономірності характерні і для солоної води (табл. 4.2).

Таблиця 4.2 – Залежність залишкових концентрацій нафти у солоній воді ([нафти]=100 мг/дм³) та ступеня видалення нафти з води від типу та дози коагулянту (у розрахунку по Al₂O₃), концентрації бентоніту

Доза коагулянту, мг/дм ³	Доза бентоніту, мг/дм ³					
	0		50		100	
	С, мг/дм ³	З, %	С, мг/дм ³	З, %	С, мг/дм ³	З, %
1	2	3	4	5	6	7
Al ₂ (SO ₄) ₃						
2	2,19	97,81	2,13	97,87	1,91	98,09
5	1,86	98,14	1,91	98,09	1,61	98,39
10	1,68	98,32	1,67	98,33	0,48	99,52
20	0,87	99,13	0,71	99,29	0,44	99,56
50	0,54	99,46	0,51	99,49	0,34	99,66
Al(OH) ₃						
2	1,73	98,27	1,92	98,08	1,97	98,03
5	1,64	98,36	1,64	98,36	1,89	98,11
10	1,60	98,40	0,68	99,32	1,82	98,18
20	0,37	99,63	0,68	99,32	0,53	99,47
50	0,34	99,66	0,67	99,33	0,49	99,51
Al(OH) ₂ Cl						
2	2,45	97,55	2,25	97,75	2,38	97,62
5	2,39	97,61	1,87	98,13	1,68	98,32
10	2,37	97,63	1,31	98,69	1,62	98,38
20	2,29	97,71	0,97	99,03	0,79	99,21
50	1,92	98,08	0,89	99,11	0,78	99,22

Так, у разі сумісного використання сульфату алюмінію (D=10 мг/дм³) та бентоніту (C=50 мг/дм³) для очищення сильномінералізованої води залишковий

вміст нафти у воді знижується з $1,68 \text{ мг/дм}^3$ (без бентоніту) до $1,67 \text{ мг/дм}^3$, та при підвищенні дози бентоніту до 100 мг/дм^3 концентрація нафти у воді зменшується до $0,48 \text{ мг/дм}^3$. Збільшення дози сульфату алюмінію до 50 мг/дм^3 відображає аналогічну, як і для прісної води, ефективність очищення при комплексній дії коагулянту та бентоніту. За такої концентрації сульфату алюмінію залишковий вміст нафти у воді за відсутності бентоніту складає $0,54 \text{ мг/дм}^3$, $0,51 \text{ мг/дм}^3$ при дозі бентоніту 50 мг/дм^3 та $0,34 \text{ мг/дм}^3$ при концентрації бентоніту 100 мг/дм^3 . Ступінь очищення води від нафти відповідно становить 99,46 %, 99,49 %, 99,66 %.

При цьому, скоріш за все, нерозчинна нафта досягає поверхні сорбента та сорбується на його поверхні. Далі відбувається укрупнення нерозчинних частинок, що сприяє додатковому очищенню нафтовмісних емульсій.

Разом з тим, результати, що представлені в таблицях 4.1–4.2, вказують на те, що незавжди додавання сорбентів, зокрема бентоніту, є доцільним.

Узагальнені результати досліджень застосування коагулянтів показують, що гідроксид алюмінію має найкращі показники ефективності очищення води від нафти у порівнні з іншими алюмінієвими коагулянтами (рис. 4.1, 4.2), а додавання бентоніту підвищує ефект незначно. Навіть при концентації коагулянту 50 мг/дм^3 додавання бентоніту в дозі 100 мг/дм^3 супроводжується зменшенням залишкової концентрації нафти в прісній воді з $0,80 \text{ мг/дм}^3$ (за відсутності бентоніту) до $0,49 \text{ мг/дм}^3$. У разі очищення солоної води ефект видалення нафти з емульсії в окремих випадках навіть є від’ємним (табл. 4.2.).

У разі використання гідроксохлориду алюмінію як коагулянту при комбінованованому застосуванні коагулянту та бентоніту при очищенні прісної води ефект помітний, починаючи з дози коагулянту 20 мг/дм^3 (табл. 4.1, 4.2).

Так, при дозі гідроксохлориду алюмінію 20 мг/дм^3 додавання бентоніту в концентрації 50 мг/дм^3 знижує залишковий вміст нафти у воді з $1,00 \text{ мг/дм}^3$ до $0,58 \text{ мг/дм}^3$, а при дозі бентоніту 100 мг/дм^3 залишковий вміст нафти знижується до $0,83 \text{ мг/дм}^3$. Також, при дозі коагулянту 50 мг/дм^3 залишковий вміст нафти у

воді знижується з $0,95 \text{ мг/дм}^3$ до $0,54 \text{ мг/дм}^3$ та $0,69 \text{ мг/дм}^3$. В солоній воді гідроксохлорид алюмінію демонструє найменші показники ефективності у порівнянні з сульфатом та гідроксидом алюмінію (рис. 4.2). Разом з тим, комплексне застосування коагулянту та бентоніту зумовлює суттєве підвищення ефекту очищення морської води від нафти (табл. 4.2) навіть при малих (5 мг/дм^3) концентраціях коагулянту. Слід зазначити, що концентрації бентоніту 50 мг/дм^3 або 100 мг/дм^3 суттєво не впливають на глибину очищення нафтовмісної води. Значення залишкових концентрацій нафти за різних доз бентоніту є практично схожими.

Порівняння ефективності очищення прісної води від нафти за допомогою різних коагулянтів та бентоніту (табл. 4.1), відзначає ефективність гідроксид алюмінію як в присутності бентоніту, так і за його відсутності.

При максимальній концентрації коагулянту (50 мг/дм^3) за відсутності бентоніту залишковий вміст нафти у воді для сульфату алюмінію, гідроксохлориду алюмінію, гідроксиду алюмінію у прісній воді складає відповідно $1,41 \text{ мг/дм}^3$, $0,95 \text{ мг/дм}^3$ та $0,80 \text{ мг/дм}^3$. Додавання бентоніту в концентрації 50 мг/дм^3 , за таких же доз коагулянтів (50 мг/дм^3), відображає показники, що складають $0,51 \text{ мг/дм}^3$, $0,54 \text{ мг/дм}^3$ та $1,15 \text{ мг/дм}^3$. При подальшому збільшенні концентрацій бентоніту до 100 мг/дм^3 при тих же дозах коагулянтів (50 мг/дм^3) залишковий вміст нафти становить $0,58 \text{ мг/дм}^3$, $0,69 \text{ мг/дм}^3$ та $0,49 \text{ мг/дм}^3$.

В разі очищення солоної води від нафти з допомогою коагулянтів та бентоніту відображають закономірності підвищення ефективності очищення води від нафти у присутності бентоніту (табл. 4.2), особливо для таких коагулянтів, як сульфат та гідроксохлорид алюмінію. За максимальної концентрації коагулянту (50 мг/дм^3) без додавання бентоніту залишковий вміст нафти для сульфату алюмінію, гідроксохлориду алюмінію, гідроксиду алюмінію у солоній воді складає відповідно $0,54 \text{ мг/дм}^3$, $1,92 \text{ мг/дм}^3$ та $0,34 \text{ мг/дм}^3$. При використанні бентоніту в дозах 50 мг/дм^3 при тих самих дозах коагулянтів (50

мг/дм³) показники ефективності очищення води від нафти складають 0,51 мг/дм³, 0,89 мг/дм³ та 0,67 мг/дм³. При збільшенні концентрації бентоніту до 100 мг/дм³, при тих же дозах коагулянтів (50 мг/дм³), концентрації нафти відповідають значенням 0,34 мг/дм³, 0,78 мг/дм³ та 0,49 мг/дм³.

Отже, з урахуванням результатів досліджень можна зробити висновок, що сульфат алюмінію, гідроксид алюмінію та гідроксохлорид алюмінію в концентраціях від 2 мг/дм³ до 50 мг/дм³ забезпечують досить високий ступінь очищення нафтовмісних вод – на рівні 97–99 %.

Ефективність вилучення нафти з водно-нафтових емульсій методом коагуляції із застосуванням алюмінієвих коагулянтів значно залежить від хімічного складу і дози коагулянту, та вихідної мінералізації води. На основі аналізу отриманих результатів можна сказати, що найбільшу ефективність видалення нафти з нафтовмісних, як прісних, так і мінералізованих вод, забезпечує гідроксид алюмінію.

Сумісне використання алюмінієвих коагулянтів разом з реагентом-замутнювачем типу бентоніт характеризується плинністю ефективності, що пов'язано з типом та дозою коагулянту, концентрацією сорбенту та мінералізацією вихідної води.

4.2. Комплексне використання коагулянтів та сорбентів для очищення водно-нафтових емульсій

4.2.1. Використання активованого вугілля в процесах коагуляційного очищення водно-нафтових емульсій алюмінієвими коагулянтами

Сорбційні методи очищення води із застосуванням адсорбентів використовують для очищення стічних вод при концентрації органічних сполук, в тому числі і нафтопродуктів, менше 1 г/дм³ [76].

З метою інтенсифікації процесів коагуляційного очищення води використовують комплексні методи. Наприклад, шляхом внесення сорбентів

(графіт) відбувається сорбція розчинених домішок сорбентом і, таким чином, прискорюється коагуляція [157].

Тому в подальшому проводилися дослідження по визначенню ефективності очищення прісних та мінералізованих водно-нафтових емульсій за допомогою алюмінієвих коагулянтів за наявності чи відсутності адсорбенту.

На початку проводилися дослідження щодо визначення ефективності застосування активованого вугілля в процесах очищення лляльних вод від нафти в залежності від дози сорбента та мінералізації вихідних розчинів. Результати досліджень наведено на рисунках 4.3–4.4.

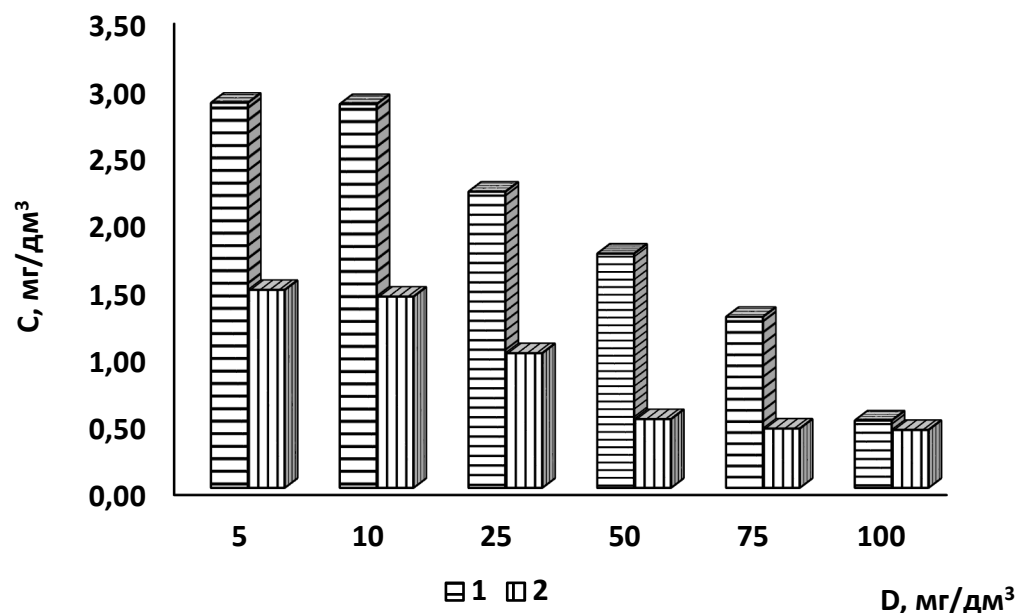


Рисунок 4.3 – Залежність залишкової концентрації нафти у прісній (1) і солоній (2) водах ($[H_{\text{поч}}]=100 \text{ мг/дм}^3$) від дози сорбента

Як видно з рисунків 4.3–4.4, при використанні активованого вугілля в дозах 5–100 мг/дм^3 концентрація нафти у воді лінійно зменшується з підвищенням дози сорбента. При очищенні прісних вод забезпечується зниження концентрацій нафти у воді до рівня 2,86–0,50 мг/дм^3 , що відповідає ступеню вилучення нафти 97,14–99,50 %.

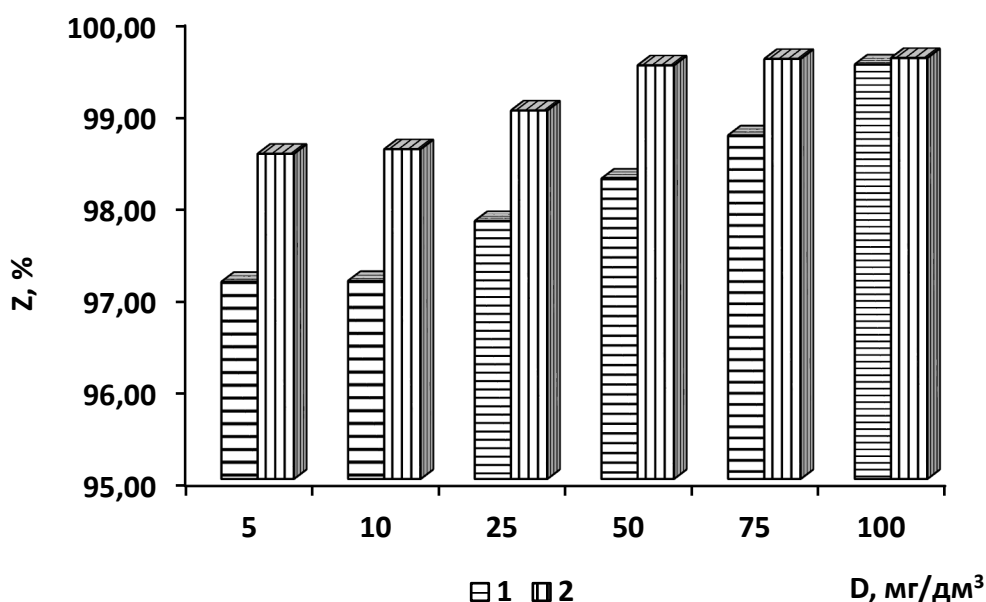


Рисунок 4.4 – Залежність ступеня видалення нафти з прісної (1) і солоної (2) вод ($[H_{\text{поч}}]=100 \text{ мг/дм}^3$) від дози сорбента

Для солоних мінералізованих розчинів ($[NaCl]=30 \text{ г/дм}^3$) за тих же вихідних умов залишкові концентрації нафти знаходяться на рівні $1,47\text{--}0,43 \text{ мг/дм}^3$, а ступінь видалення нафти з води відповідно становить $98,53\text{--}99,57 \%$.

Так як ГДК нафтопродуктів для води водних об'єктів господарсько-питного і культурно-побутового використання становить $0,3 \text{ мг/дм}^3$, а для рибогосподарських водних об'єктів – $0,05 \text{ мг/дм}^3$, то наступним етапом роботи було визначення залежності ступеню ефективності сумісного використання сорбенту та алюмінієвого коагулянту в процесах очищення нафтовмісних вод від типу та дози коагулянту, концентрації сорбенту та мінералізації води.

Результати ефективності видалення нафти з модельних нафтовмісних емульсій різної мінералізації при сумісному використанні алюмінієвих коагулянтів та активованого вугілля наведено в таблицях 4.3–4.4.

Таблиця 4.3 – Залежність залишкових концентрацій нафти у прісній воді ([нафти]=100 мг/дм³) та ступеня видалення нафти з води від типу та дози коагулянту (у розрахунку по Al₂O₃), концентрації активованого вугілля

Доза коагулянту, мг/дм ³	Доза активованого вугілля, мг/дм ³					
	0		50		100	
	С, мг/дм ³	З, %	С, мг/дм ³	З, %	С, мг/дм ³	З, %
1	2	3	4	5	6	7
Al ₂ (SO ₄) ₃						
2	3,18	96,82	2,71	97,29	1,95	98,05
5	2,90	97,10	2,64	97,36	1,88	98,12
10	2,37	97,63	2,04	97,96	1,79	98,21
20	2,15	97,85	1,50	98,50	0,92	99,08
50	1,41	98,59	0,99	99,01	0,69	99,31
Al(OH) ₃						
2	1,97	98,03	2,25	97,75	2,26	97,74
5	1,50	98,50	2,15	97,85	2,26	97,74
10	0,89	99,11	2,15	97,85	1,65	98,35
20	0,85	99,15	1,77	98,23	1,14	98,86
50	0,80	99,20	1,17	98,83	1,13	98,87
Al(OH) ₂ Cl						
2	2,06	97,94	2,75	97,25	2,05	97,95
5	1,37	98,63	2,63	97,37	1,81	98,19
10	1,15	98,85	2,59	97,41	1,73	98,27
20	1,00	99,00	2,01	97,99	0,18	99,82
50	0,95	99,05	0,42	99,58	0,16	99,84

При комплексному використанні коагулянтів та сорбентів для очищення водно-нафтових емульсій дози коагулянтів були в діапазоні 2–50 мг/дм³, а концентрації активованого вугілля були 50 мг/дм³ та 100 мг/дм³.

Таблиця 4.4 – Залежність залишкових концентрацій нафти у морській воді ([нафти]=100 мг/дм³) та ступеня видалення нафти з води від типу та дози коагулянту (у розрахунку по Al₂O₃), концентрації активованого вугілля

Доза коагулянту, мг/дм ³	Доза активованого вугілля, мг/дм ³					
	0		50		100	
	С, мг/дм ³	Z, %	С, мг/дм ³	Z, %	С, мг/дм ³	Z, %
1	2	3	4	5	6	7
Al ₂ (SO ₄) ₃						
2	2,19	97,81	1,91	98,09	1,54	98,46
5	1,86	98,14	1,86	98,14	1,42	98,58
10	1,68	98,32	0,42	99,58	1,42	98,58
20	0,87	99,13	0,42	99,58	1,41	98,59
50	0,54	99,46	0,31	99,69	0,54	99,46
Al(OH) ₃						
2	1,73	98,27	2,58	97,42	2,15	97,85
5	1,64	98,36	2,25	97,75	2,10	97,90
10	1,60	98,40	2,18	97,82	1,37	98,63
20	0,37	99,63	2,15	97,85	1,32	98,68
50	0,34	99,66	1,96	98,04	1,28	98,72
Al(OH) ₂ Cl						
2	2,45	97,55	1,89	98,11	1,87	98,13
5	2,39	97,61	1,79	98,21	1,54	98,46
10	2,37	97,63	1,55	98,45	1,21	98,79
20	2,29	97,71	0,88	99,12	0,71	99,29
50	1,92	98,08	0,51	99,49	0,54	99,46

Як видно з таблиць 4.3–4.4, при сумісній обробці модельних емульсій коагулянтом сульфатом алюмінію та активованим вугіллям спостерігається зменшення концентрації нафти при збільшенні концентрації коагулянту від 2 мг/дм³ до 50 мг/дм³ та дози активованого вугілля від 50 мг/дм³ до 100 мг/дм³. Для прісної води характерне більш значне зниження залишкової концентрації

нафти із застосуванням даного сорбента у порівнянні з сильномінералізованою водою. До прикладу, при комплексній обробці прісної емульсії сульфатом алюмінію у дозі 50 мг/дм^3 та активованим вугіллям залишковий вміст нафти у воді знижується з $1,41 \text{ мг/дм}^3$ за відсутності сорбента до $0,99 \text{ мг/дм}^3$ при концентрації сорбенту 50 мг/дм^3 , а при збільшенні концентрації сорбенту до 100 мг/дм^3 вміст нафти у очищеній воді зменшується до $0,69 \text{ мг/дм}^3$. Ступінь очищення води від нафти становить 98,59 %, 99,01 %, 99,31 % відповідно.

Для солоної води (табл. 4.4) характерні схожі закономірності, однак, зменшення залишкової концентрації нафти менш суттєве, ніж у випадку обробки прісної води. Наприклад, при сумісному використанні сульфату алюмінію ($D=50 \text{ мг/дм}^3$) та активованого вугілля при очищенні солоної води залишкова концентрація нафти знижується з $0,54 \text{ мг/дм}^3$ без додавання сорбенту до $0,31 \text{ мг/дм}^3$ при концентрації сорбенту 50 мг/дм^3 , а при підвищенні дози активованого вугілля до 100 мг/дм^3 концентрація нафти у воді зменшується до $0,54 \text{ мг/дм}^3$. Ступінь очищення води від нафти становить 99,46 %, 99,69 %, 99,46 %.

Як і у випадку комплексного використання гідроксиду алюмінію та бентоніту (табл. 4.1, 4.2) в процесі вилучення нафти з модельної емульсії, сумісне застосування гідроксиду алюмінію та активованого вугілля є також малоефективним, а, точніше, у ряді дослідів носить від'ємний характер (табл. 4.3, 4.4). Як зазначалось вище (рис. 4.1, 4.2), гідроксид алюмінію, у порівнянні з іншими алюмінієвими коагулянтами, відображає найкращі результати щодо видалення нафти з водних розчинів, а додавання активованого вугілля нівелює цей ефект.

Так, при концентрації коагулянту 50 мг/дм^3 додавання сорбенту у вигляді активованого вугілля в концентраціях 50 мг/дм^3 та 100 мг/дм^3 призводить до збільшення вмісту нафти у воді, у порівнянні з відсутністю сорбенту. Зокрема, для прісної води залишковий вміст нафти при концентрації коагулянту 50 мг/дм^3 зростає з $0,80 \text{ мг/дм}^3$ за відсутності сорбенту до $1,17 \text{ мг/дм}^3$ при концентрації

сорбенту 50 мг/дм^3 , та до $1,13 \text{ мг/дм}^3$ при збільшенні дози активованого вугілля до 100 мг/дм^3 (табл. 4.3).

Очищення солоної води (табл. 4.4) за наявності активованого вугілля теж відзначається від'ємним ефектом очищення. При всіх дозах гідроксиду алюмінію в діапазоні $2\text{--}50 \text{ мг/дм}^3$ його окреме (за відсутності сорбенту) застосування значно краще, ніж при сумісному використанні з сорбентом-замутнювачем.

Ефективність процесу очищення нафтовмісних вод із застосуванням гідроксохлориду алюмінію в якості коагулянту при сумісному застосуванні з активованим вугіллям показує залежить від мінералізації води (табл. 4.3, 4.4).

Так, для сильномінералізованих емульсій позитивний ефект від сумісного використання гідроксохлориду алюмінію та активованого вугілля у якості сорбенту (табл. 4.3) стабільно спостерігається при дозі коагулянту 50 мг/дм^3 та дозах сорбента 50 мг/дм^3 та 100 мг/дм^3 . За таких умов залишковий вміст нафти у воді знижується з $0,95 \text{ мг/дм}^3$ за відсутності сорбента до $0,42 \text{ мг/дм}^3$ при концентрації сорбента 50 мг/дм^3 , а при концентрації сорбента 100 мг/дм^3 вміст нафти зменшується до $0,16 \text{ мг/дм}^3$. За нижчих концентрацій коагулянту додавання активованого вугілля в різних дозах лише погіршує показники очищення води від нафти.

В сильномінералізованій воді гідроксохлорид алюмінію є найменш ефективним, у порівнянні з сульфат та гідроксид алюмінієм (рис. 4.2). Однак, сумісне його використання з активованим вугіллям значно підвищує ефективність видалення нафти з мінералізованої емульсії (табл. 4.4) навіть при малих (5 мг/дм^3) дозах коагулянту. Збільшення концентрації сорбенту з 50 мг/дм^3 до 100 мг/дм^3 суттєво не впливає на ефективність очищення води. Залишковий вміст нафти у воді за різних концентрацій активованого вугілля практично незмінний.

Порівнюючи ефективність очищення маломінералізованих вод від нафти з застосуванням алюмінієвих коагулянтів та активованого вугілля у якості

сорбенту (табл. 4.3), відзначається, що найбільший комбінований ефект проявляється при сумісному використанні сульфату алюмінію та активованого вугілля. В даному випадку ефект очищення є найбільш стабільний та лінійний. Так, за відсутності сорбента та максимальній дозі коагулянту (50 мг/дм^3) залишкова концентрація нафти у воді для сульфату алюмінію, гідроксохлориду алюмінію та гідроксиду алюмінію у прісній воді складає $1,41 \text{ мг/дм}^3$, $0,95 \text{ мг/дм}^3$ та $0,80 \text{ мг/дм}^3$ відповідно. При додаванні активованого вугілля в дозі 50 мг/дм^3 при тій же концентрації коагулянтів (50 мг/дм^3) відображаються наступні показники очищення від нафти $0,99 \text{ мг/дм}^3$, $0,42 \text{ мг/дм}^3$ та $1,17 \text{ мг/дм}^3$. А при подальшому збільшенні концентрації активованого вугілля до 100 мг/дм^3 при тій же концентрації коагулянтів (50 мг/дм^3) залишкові концентрації нафти у воді відповідають значенням $0,69 \text{ мг/дм}^3$, $0,16 \text{ мг/дм}^3$ та $1,13 \text{ мг/дм}^3$ відповідно. Висока ефективність очищення прісної води із сумісним використанням гідроксохлориду алюмінію та активованого вугілля проявляється лише за високих концентрацій реагентів. За менших концентрацій гідроксохлориду алюмінію додавання активованого вугілля є недоцільним.

Результати досліджень очищення високомінералізованої води від нафти з допомогою коагулянтів та активованого вугілля в якості сорбенту (табл. 4.4) демонструють стабільне лінійне підвищення ефективності сумісного застосування гідроксохлориду алюмінію та активованого вугілля. Для сульфату алюмінію та гідроксиду алюмінію комплексне застосування коагулянтів та активованого вугілля нераціональне. Так, при максимальній концентрації коагулянту (50 мг/дм^3) без додавання активованого вугілля залишкова концентрація нафти для гідроксохлориду алюмінію, сульфату алюмінію, гідроксиду алюмінію у солоній воді становить $1,92 \text{ мг/дм}^3$, $0,54 \text{ мг/дм}^3$ та $0,34 \text{ мг/дм}^3$ відповідно. Застосування активованого вугілля в концентрації 50 мг/дм^3 при тих же концентраціях коагулянтів (50 мг/дм^3) відповідає показникам очищення від нафти $0,51 \text{ мг/дм}^3$, $0,31 \text{ мг/дм}^3$ та $1,96 \text{ мг/дм}^3$. А при збільшенні концентрації активованого вугілля до 100 мг/дм^3 при тих самих дозах

коагулянтів (50 мг/дм^3) залишковий вміст нафти у воді складає $0,54 \text{ мг/дм}^3$, $0,54 \text{ мг/дм}^3$ та $1,28 \text{ мг/дм}^3$ [4].

В значній мірі, неоднозначність представлених результатів досліджень пояснюється неоднорідністю водно-нафтових емульсій. Проте однозначно можна стверджувати, що застосування алюмінієвих коагулянтів сумісно з активованим вугіллям в процесах вилучення нафти з води різної мінералізації є досить доцільним та ефективним.

4.2.2. Оцінка можливостей використання терморозширеного графіту в процесах очищення водно-нафтових емульсій

Останнім часом пропонується використання терморозширеного графіту в якості найперспективнішого штучного сорбенту, особливостями якого є висока сорбційна ємність та можливість його отримання в безпосередній близькості до місця розливу нафти та нафтопродуктів за допомогою модульної установки. Тому існує можливість у вдосконаленні існуючих сорбційних методів очищення води від нафтопродуктів [76] та створенні нових альтернативних підходів до вирішення проблеми коагуляційного очищення техногенно забруднених вод [54, 154].

Через актуальність проблеми забруднення нафтою морських акваторій та річкових басейнів в даній роботі проводилась оцінка терморозширеного графіту для двох варіантів вод – прісної та солоної.

Терморозширений графіт отримували шляхом двохстадійної обробки кристалічного графіту природного походження виробництва ТОВ «Заваллівський графіт». Спочатку графіт обробляли кислотною сумішшю з метою одержання у кристалічній структурі інтеркальованих сполук графіту. А далі, після відмивання, піддавали його термообробці з метою розширення кожної частинки графіту у 100–300 разів.

Одержаний таким чином терморозширений графіт (рис. 4.5) являє собою пластівчасту масу з низькою насипною щільністю ($4\text{--}6\text{ кг/м}^3$) та високою питомою поверхнею ($50\text{--}100\text{ м}^2/\text{г}$) [131].

Детальна методика отримання терморозширеного графіту наведена у розділі 2.

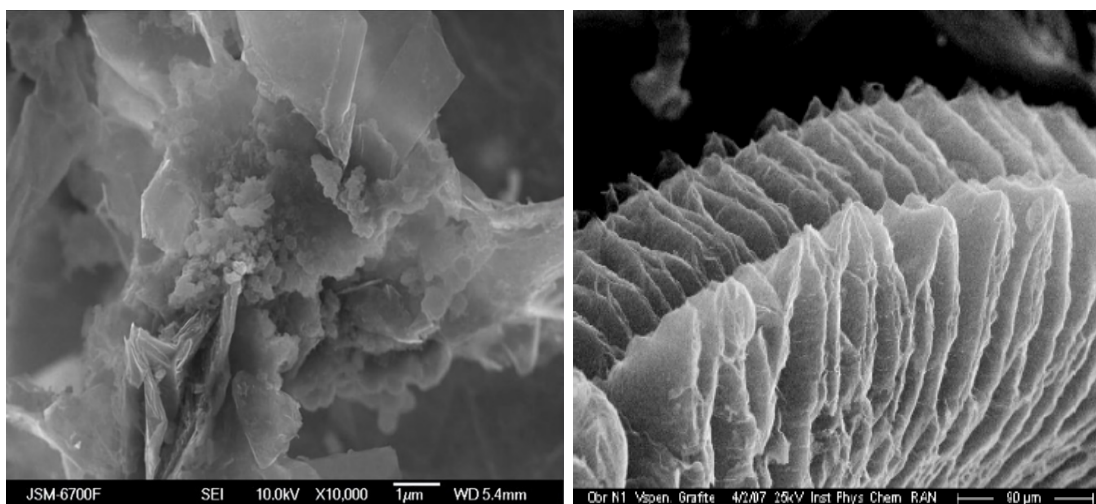


Рисунок 4.5 – Мікроструктура терморозширеного графіту, отримана на просвічуючому електронному мікроскопі Селмі ПЕМ 125К

Отриманий адсорбент використовували в дозах 5, 10, 25, 50, 100 мг/дм^3 . Результати досліджень щодо визначення ефективності застосування терморозширеного графіту для очищення води від нафти наведено на рис. 4.6.

Як видно з рис. 4.6, при використанні терморозширеного графіту в дозах від 5 мг/дм^3 до 100 мг/дм^3 концентрація нафти у воді лінійно зменшується з підвищення дози сорбенту. При очищенні прісних вод забезпечується зниження концентрацій нафти у воді до рівня $1,23\text{--}0,12\text{ мг/дм}^3$, що відповідає ступеню вилучення нафти $98,77\text{--}99,88\%$. Для мінералізованих розчинів ($C_{\text{NaCl}}=30\text{ г/дм}^3$) за тих же вихідних умов залишкові концентрації нафти знаходяться на рівні $1,03\text{--}0,06\text{ мг/дм}^3$, а ступінь вилучення нафти з води відповідно становить $98,97\text{--}99,94\%$.

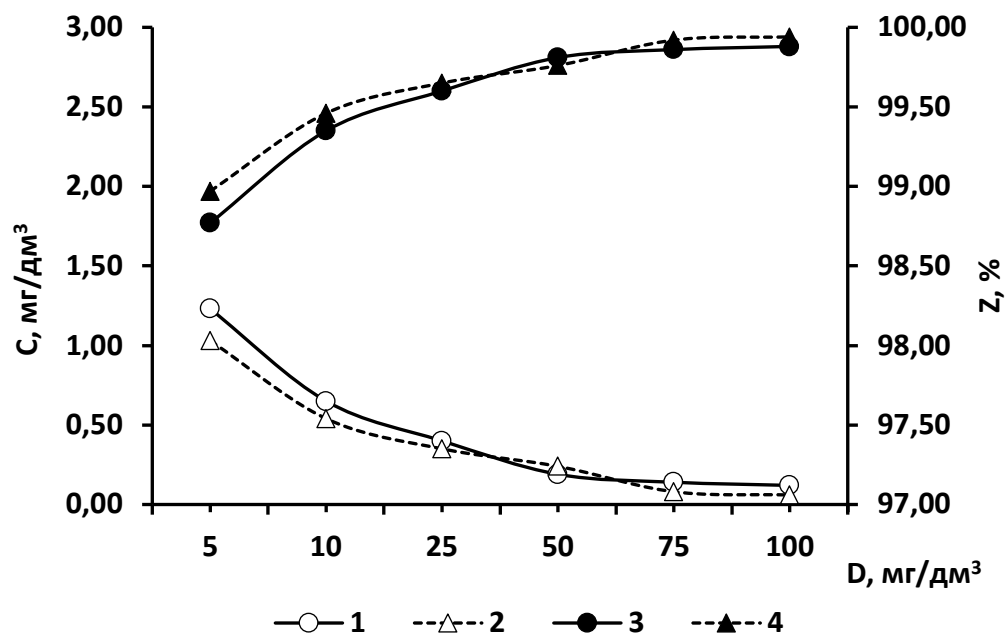


Рисунок 4.6 – Залежність залишкової концентрації нафти у прісній (1) і солоній (2) водах ($[\text{нафта}] = 100 \text{ мг/дм}^3$) та ступеня видалення нафти з прісної (3) і солоній (4) вод від дози терморозширеного графіту ($\tau_{\text{контакту}} = 2$ години)

Якщо порівняти результати по очищенню водонафтових емульсій активованим вугіллем (рис. 4.3, 4.4) та терморозширеним графітом (рис. 4.6), то можна констатувати наступне. При застосуванні активованого вугілля, порівняно з терморозширеним графітом, залишкова концентрація нафти дещо більша. Сорбційна ефективність терморозширеного графіту дещо вища, ніж у активованого вугілля, внаслідок більш розвиненої питомої поверхні для сорбції макромолекул нафти на графітовому сорбенті.

Зазначимо, що у випадку застосування високоефективного терморозширеного графіту в промисловому масштабі буде можливим суттєве зменшення розмірів промислового сорбційного обладнання. Окрім того, низька насипна щільність ($4\text{--}6 \text{ кг/м}^3$) забезпечує відносну легкість видалення відпрацьованого сорбенту з нафто-водних емульсій, так як відбувається швидке розділення фаз.

Висока ефективність використання обох сорбентів в солоній воді (рис. 4.3, 4.4, 4.6) пов'язана з покращеною деемульгацією нафтовмісних вод за рахунок утворення натрієвих солей нафтових кислот при значній мінералізації води [162]. Як видно, значна присутність електролітів знижує гідроліз гідроксохлориду алюмінію та його коагуляційну здатність і, навпаки, підвищує її в разі використання сульфату алюмінію.

Проте однозначно можна стверджувати, що комплексне застосування активованого вугілля та алюмінієвих коагулянтів в процесах вилучення нафти з води різної мінералізації є можливим та ефективним, хоча за ступенем вилучення нафтопродуктів поступається застосуванню терморозширеному графіту. Причому застосування вказаного сорбенту гарантує очищення нафтовмісних солевих вод до вимог нормативних документів для рибогосподарських водних об'єктів ($0,05 \text{ мг/дм}^3$) при дозі 100 мг/дм^3 .

Застосування сорбційного методу з використання терморозширеного графіту гарантує очищення нафтовмісних прісних та солевих вод до вимог нормативних документів для скиду в поверхневі водойми ($0,3 \text{ мг/дм}^3$) при дозі 50 мг/дм^3 . Подібного результату можна досягти при альтернативному комплексному використанні в солоній воді активованого вугілля (100 мг/дм^3) та коагулянту сульфату алюмінію (50 мг/дм^3), в прісній воді – при застосуванні активованого вугілля (100 мг/дм^3) та гідроксохлориду алюмінію (50 мг/дм^3) [5].

4.3. Електрокоагуляційне очищення нафтовмісних прісних та морських вод

Серед електрохімічних методів очищення води від нафтопродуктів розрізняють електрокоагуляцію [85, 163] та електрофлотацію [164–165]. При електрокоагуляції під дією постійного електричного струму відбувається розчинення анодів з переходом іонів металів у розчин і подальшим їх гідролізом. Частинки нафти приєднуються до нерозчинних пластівців, що в кінцевому результаті і призводить до очищення води від нафтопродуктів. В якості

розчинних анодів використовують алюмінієві [166–167], залізні [163–164] та інші металеві пластини, циліндри тощо.

«Свіжі» гідроксиди, що утворюються безпосередньо у воді, що обробляється, характеризуються підвищеними активністю та адсорбційною здатністю. Внаслідок цього, ефективно відбуваються концентраційна та флокуляційна коагуляція завислих, колоїдних та інших часточок за участі продуктів електролізу. Сформовані пластівці коагулянтів разом з адсорбованими на них забрудненнями або виносяться з електроагулятора потоком води, або флотуються бульбашками електролізного газу.

Тому метод електрокоагуляції доцільно використовувати для очищення стічних вод, що містять колоїдні, завислі, а також розчинені сполуки, що характеризуються високою адсорбційною здатністю до пластівців гідроксидів металів (олії, жири, нафта, нафтопродукти тощо).

Однією з вагомих переваг електрокоагуляції перед реагентною коагуляцією є відсутність вторинного забруднення супутніми іонами. Так, розчинення у воді 1 г алюмінію еквівалентно введенню в забруднену воду 6,33 г $Al_2(SO_4)_3$, розчинення 1 г заліза – внесенню 2,9 г $FeCl_3$ та 3,58 г $Fe_2(SO_4)_3$.

Послідовність процесів, які відбуваються в електрокоагуляторі при накладанні електричного струму, має наступний вигляд:

1. Відбувається електрофоретичне концентрування, тобто направлений рух дисперсій як вільно заряджених частинок та їх концентрування у поверхні електродів. Одночасно з цим утворюються гідроксиди металів.
2. Відбувається поляризаційна коагуляція дисперсних частинок, і по мірі накопичення частинок гідроксидів відбувається укрупнення первинних агрегатів і флокуляційна коагуляція.
3. Відбувається флотація агрегатів, що утворилися, бульбашками електролітичного газу.

Зазвичай до недоліків електрохімічних методів відносять високу вартість матеріалів та великі енерговитрати. Проте, за результатами проведеної

порівняльної оцінки щодо енергетичної ефективності способів обробки нафтовмісних вод [168], енерговитрати для очищення вказаних вод не перевищують 10 % від потужності допоміжного дизель-генератора, або 3,3 % від загальної встановленої потужності суднової електростанції. При модернізації суден відповідно до законодавчих вимог можна встановлювати очисне обладнання, не збільшуючи при цьому електричну потужність дизель-генераторів. Також слід відмітити, що перевагами електрохімічних способів очищення нафтовмісних вод є саме вирішальні параметри – високий ступінь очищення води, невеликий час її обробки, малогабаритні розміри устаткування [169].

З огляду на перспективність очищення води від нафти та нафтопродуктів електрохімічними методами, в роботі були проведені дослідження щодо оцінки ефективності електрокоагуляційного очищення воднонафтових емульсій.

На ефективність очищення вказаних вод електрокоагуляцією впливають наступні фактори:

- матеріал електродів,
- склад вихідної води,
- щільність струму,
- швидкість потоку води,
- відстань між електродами,
- температура,
- анодна пасивація електродів.

В представленій роботі проводились дослідження по визначенню впливу основних параметрів з наведеного переліку, а саме: матеріал електродів, склад вихідної води, щільність струму.

Дослідження проводили в статичних умовах в однокамерному електролізері, об'ємом 300 см³, за нормальних температурних режимів і фіксованою відстанню між електродами (0,06 м). Варіювання сольового складу вихідної води здійснювалось в межах від прісної води (100 мг/дм³ нафти та 200

мг/дм³ хлорид натрію) до морської (солоні) води (100 мг/дм³ нафти та 30 г/дм³ хлорид натрію).

В процесах електрокоагуляційної обробки води використовують розчинні аноди. Тому в якості розчинних електродів використовували або алюмінієві, або залізні аноди ($S_A=S_K=0,26$ дм³). Анодне розчинення металів в процесах електрокоагуляції доцільно проводити за невисоких щільностей струму. Тому роботу виконували з дотриманням анодної щільності струму в межах від 0,34 А/дм² до 2,11 А/дм². Тривалість електрокоагуляційного очищення води в залежності від умов обробки складає від 3 до 60 хвилин. Всі дослідження проводились з усередненим часом в 15 хвилин.

На першому етапі роботи проводились дослідження по визначенню ефективності застосування алюмінієвих електродів в процесах електрокоагуляції.

При обробці нафтовмісної води в однокамерному електролізері із алюмінієвим анодом було досягнуто високого ступеню видалення нафти (рис. 4.7, 4.8).

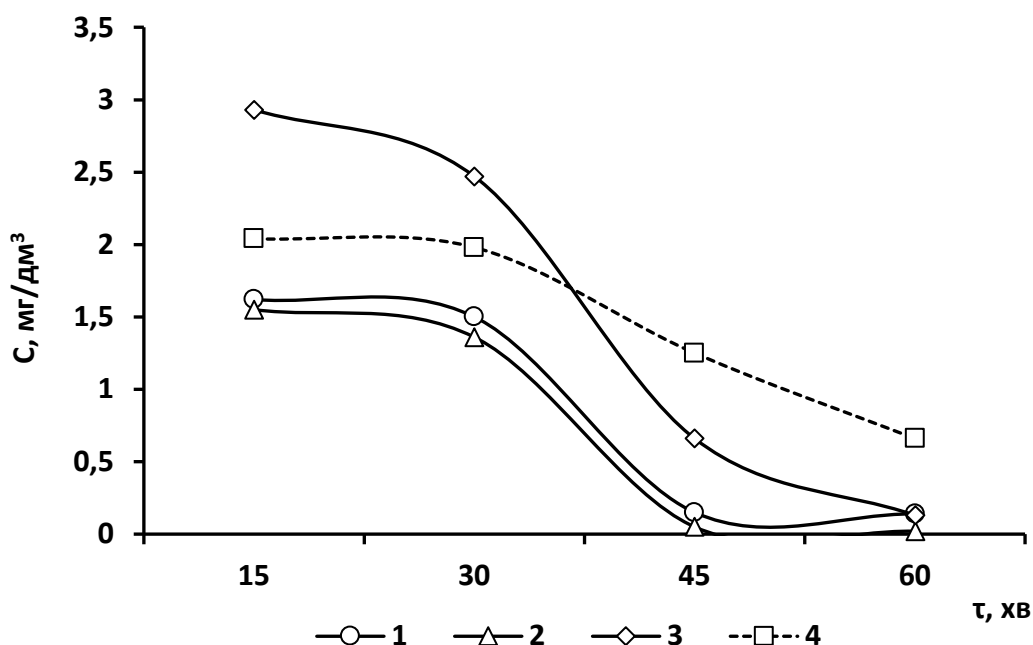


Рисунок 4.7 – Зміна концентрації нафти у воді з часом електрокоагулювання воднонафтових розчинів (100 мг/дм³ нафти, 30 г/дм³ NaCl (1–3); 100 мг/дм³

нафти, 200 мг/дм³ NaCl (4)) в однокамерному електролізері ($V=300$ см³, $I=0,15$ А (1); 0,25 А (2); 0,55 А (3); 0,09 А (4); $j=0,57$ А/дм² (1); 0,96 А/дм² (2); 2,11 А/дм² (3); 0,34 А/дм² (4)) при використанні алюмінієвого аноду

За 15 хвилин електролізу модельного розчину, який імітував забруднену морську воду (30 г/дм³ хлориду натрію, 100 мг/дм³ нафти), при 0,57 А/дм² концентрація нафти зменшилась із 100 мг/дм³ до 1,62 мг/дм³. Ступінь очищення води при цьому становив 98,38 %.

При подальшому електролізі розчину ($\tau=1$ год) концентрація нафти у воді зменшилася до 0,14 мг/дм³, що відповідало ступеню видалення нафти 99,86 %.

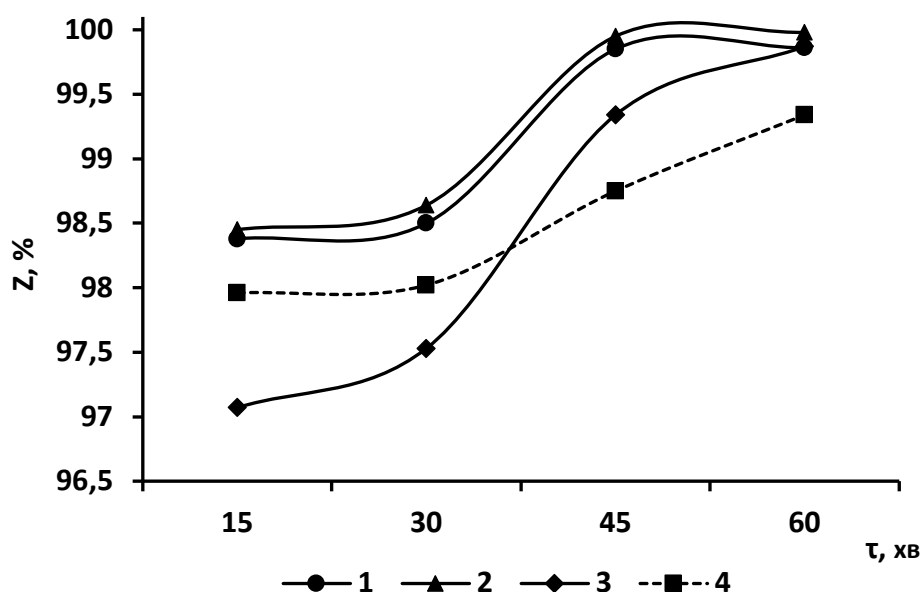


Рисунок 4.8 – Зміна ступеню очищення води з часом електрокоагулювання воднонафтових розчинів (100 мг/дм³ нафти, 30 г/дм³ NaCl (1–3); 100 мг/дм³ нафти, 200 мг/дм³ NaCl (4)) в однокамерному електролізері ($V=300$ см³, $I=0,15$ А (1); 0,25 А (2); 0,55 А (3); 0,09 А (4); $j=0,57$ А/дм² (1); 0,96 А/дм² (2); 2,11 А/дм² (3); 0,34 А/дм² (4)) при використанні алюмінієвого аноду

Зі збільшенням щільності струму до 0,96 А/дм² ефективність процесу практично не змінювалась у порівнянні із щільністю струму 0,57 А/дм²,

залишкові концентрації нафти за півгодини електрохімічної обробки складали $1,36 \text{ мг/дм}^3$ ($Z=98,64 \%$). Проте при подовженні часу електрокоагулювання до 1 години концентрація нафти у воді зменшалася до $0,02 \text{ мг/дм}^3$ ($Z=99,98 \%$).

Подальше збільшення щільності струму до $2,11 \text{ А/дм}^2$ не призвело до покращення перебігу процесу видалення нафти, а протягом перших 45 хвилин залишкові концентрації нафти були навіть більші, ніж за малих щільностей струму, хоча і забезпечувався високий ступінь видалення нафти, на рівні 97–98 %.

Слід відмітити, що максимальне зменшення концентрації нафти відбувалось протягом перших 15 хвилин. Проте практично весь процес очищення закінчувався за 45 хвилин. Подальше проведення електрокоагулювання було недоцільним, так як вилучення нафти не відбувалось.

При очищенні прісної води від нафти також спостерігалась висока ефективність процесу. Ступінь очищення становив 97,96–99,34 %. Хоча, якщо порівнювати з ефективністю видалення нафти із морської води, то можна сказати, що із прісноводних розчинів нафту видаляти складніше. Концентрація нафти у розчині знижувалась до $2,0\text{--}0,7 \text{ мг/дм}^3$ при електролізі розчину протягом години. Слід зауважити, що через невисоку мінералізацію розчину спостерігався значний опір в системі: сила струму була $0,09 \text{ А}$ (анодна щільність струму $0,34 \text{ А/дм}^2$) при напрузі 14–16 В.

Під час проведення електрокоагуляції в пробах також визначали рН середовища та залишкову концентрацію хлоридів (рис. 4.9).

У разі електрокоагулювання сильномінералізованої водно-нафтової емульсії відбувається різке зменшення концентрації хлоридів з 30 г/дм^3 до $16,6\text{--}18,4 \text{ г/дм}^3$ при анодній щільності струму в $0,57\text{--}2,11 \text{ А/дм}^2$ у перші 15 хвилин.

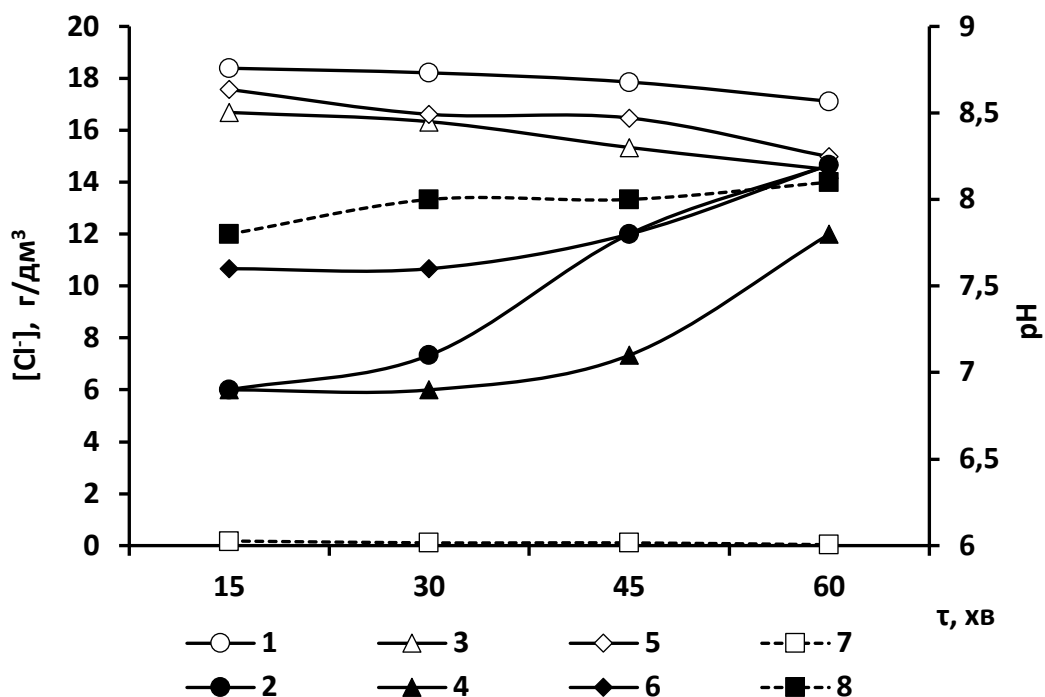


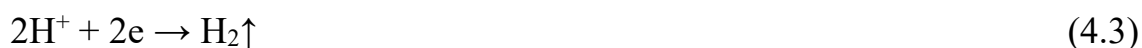
Рисунок 4.9 – Зміна концентрації хлорид-іонів у воді (1, 3, 5, 7) та pH середовища (2, 4, 6, 8) з часом електрокоагулювання воднонафтових розчинів (100 мг/дм³ нафти, 30 г/дм³ NaCl (1–6); 100 мг/дм³ нафти, 200 мг/дм³ NaCl (7, 8)) в однокамерному електролізері (V=300 см³, I=0,15 А (1, 2); 0,25 А (3, 4); 0,55 А (5, 6); 0,09 А (7, 8); j=0,57 А/дм² (1, 2); 0,96 А/дм² (3, 4); 2,11 А/дм² (5, 6); 0,34 А/дм² (7, 8)) при використанні алюмінієвого аноду

При продовженні процесу відбувалося повільне зменшення концентрації хлоридів. У слабомінералізованій воді зменшення концентрації хлоридів протягом 1 години відбувалося з 200 мг/дм³ до 177–35 мг/дм³ при анодній щільності струму 0,34 А/дм².

Зниження концентрації хлоридів у воді пояснюється утворенням кисню та/або активного хлору:



Щодо рН середовища, то з часом обробки води відбувалося зовсім незначне його зростання до значень 7,8–8,2, з менш активним збільшенням у прісній воді. Під час електролізу на катоді відбувається утворення водню та гідроксид аніонів за реакціями:



На другому етапі роботи проводились дослідження щодо визначення ефективності використання залізних анодів в процесах електрокоагуляційного очищення воднонафтових емульсій.

При застосуванні залізного аноду для електрокоагуляційного вилучення нафти з воднонафтової емульсії в однокамерному електролізері відмічався високий ступінь очищення (рис. 4.10, 4.11).

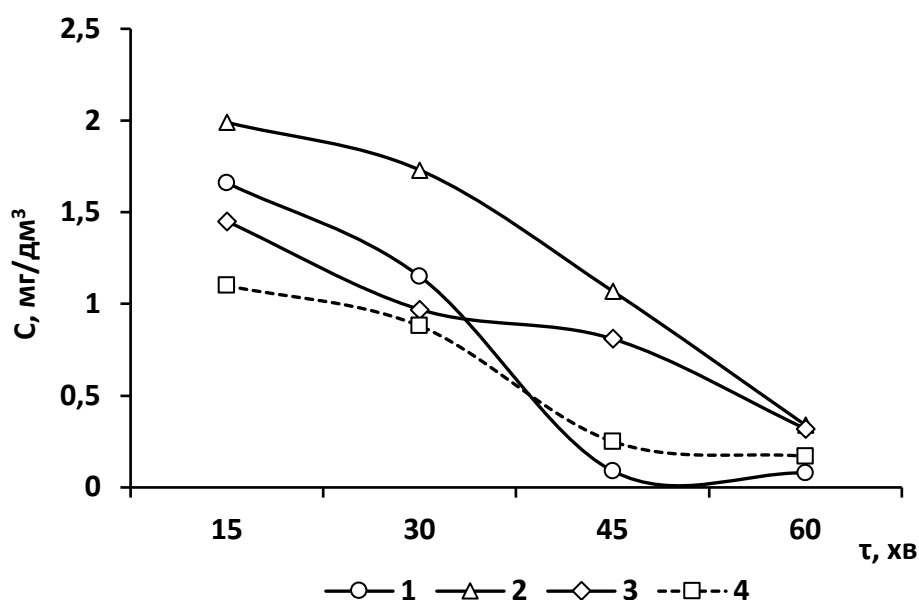


Рисунок 4.10 — Зміна концентрації нафти у воді з часом електрокоагулювання воднонафтових розчинів (100 мг/дм³ нафти, 30 г/дм³ NaCl)

(1–3); 100 мг/дм³ нафти, 200 мг/дм³ NaCl (4)) в однокамерному електролізері ($V=300$ см³, $I=0,15$ А (1); 0,25 А (2); 0,55 А (3); 0,09 А (4); $j=0,57$ А/дм² (1); 0,96 А/дм² (2); 2,11 А/дм² (3); 0,34 А/дм² (4)) при використанні залізного аноду

За перші 15 хвилин електролізу високомінералізованої водонафтової емульсії при анодній щільності струму 0,57 А/дм² відбувалося зменшення концентрації нафти із 100 мг/дм³ до 1,66 мг/дм³. При цьому ступінь очищення води складав 98,34 %.

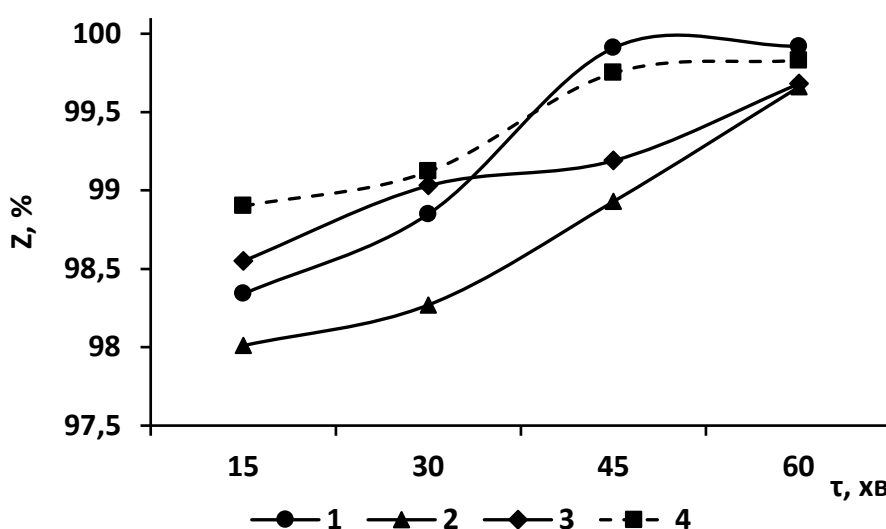


Рисунок 4.11 – Зміна ступеню очищення води з часом електрокоагулювання водонафтових розчинів (100 мг/дм³ нафти, 30 г/дм³ NaCl (1–3); 100 мг/дм³ нафти, 200 мг/дм³ NaCl (4)) в однокамерному електролізері ($V=300$ см³, $I=0,15$ А (1); 0,25 А (2); 0,55 А (3); 0,09 А (4); $j=0,57$ А/дм² (1); 0,96 А/дм² (2); 2,11 А/дм² (3); 0,34 А/дм² (4)) при використанні залізного аноду

Після 1 години електрокоагулювання концентрація нафти у воді зменшилась до 0,08 мг/дм³, що забезпечувало ступінь видалення нафти 99,92 %.

Подальше збільшення щільності струму до 0,96 А/дм² та 2,11 А/дм² не призводило до підвищення ефективності видалення нафти, хоча і забезпечувався високий ступінь її видалення, на рівні 98–99 %.

Максимальне зменшення вмісту нафти відбувалося за перші 15 хвилин. Процес очищення води закінчувався за 60 хвилин. Лише за невеликих щільностей струму видалення нафти з води закінчилося за 45 хвилин.

В разі видалення нафти із прісної води також спостерігалась висока ефективність процесу. Ступінь видалення нафти становив 98,90–99,83 %. Хоча через високий опір в системі, який пов'язаний з невеликим вмістом розчинених речовин у воді, анодна щільність струму становила всього 0,34 А/дм² (при напрузі 15 В і силі струму 0,09 А).

Щодо зміни концентрації хлоридів у воді під час проведення електрокоагулювання високомінералізованих емульсій, то у перші 15 хвилин відмічалось різке зменшення вмісту хлоридів із 30 г/дм³ до 15,9–15,4 г/дм³ за анодної щільності струму в межах 0,57–0,96 А/дм². При продовженні процесу електролізу зменшення концентрації хлоридів практично не спостерігалось. Лише у разі встановлення високої щільності струму зі значенням 2,11 А/дм² в останні 15 хвилин відбувалося зниження концентрації хлоридів до 8,7 г/дм³ (рис. 4.12). У прісній воді вміст хлоридів протягом 1 години зменшився з 200 мг/дм³ до 177–106 мг/дм³ при анодній щільності струму 0,34 А/дм².

рН середовища з часом електролізу поступово зростало до 7,6–8,15, з повільним збільшенням в слабомінералізованій воді. Лише при щільності струму за значення 2,11 А/дм² в останні 15 хвилин спостерігалось різке підвищення рН до 11,5.

Процес електрокоагулювання відбувається у декілька стадій: розчинення аноду з утворенням катіонів металів (алюмінію та заліза) та утворення їх малорозчинних сполук.

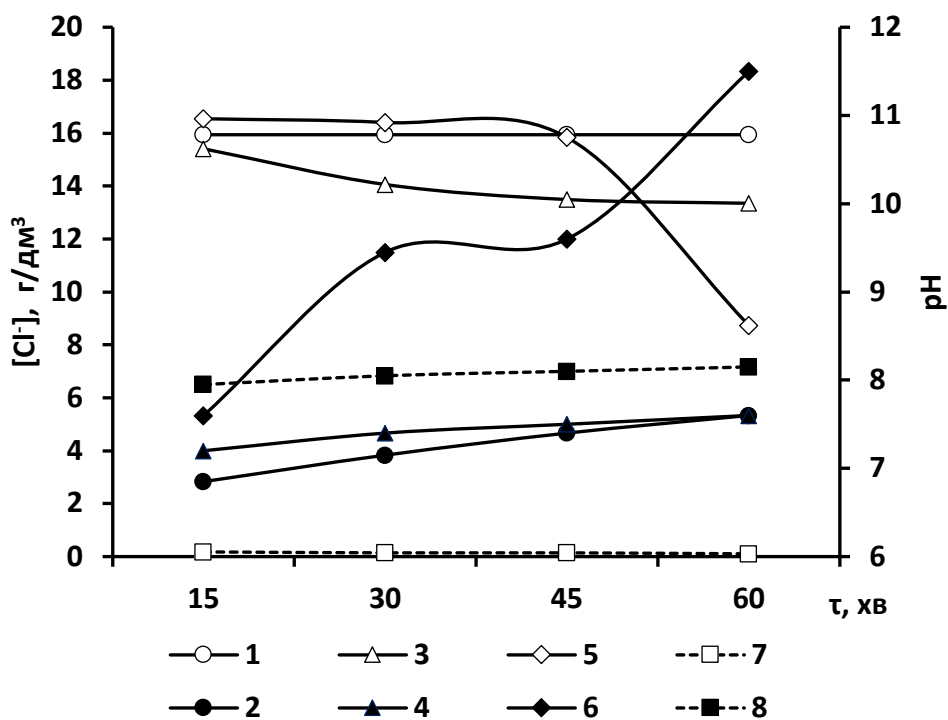


Рисунок 4.12 – Зміна концентрації хлорид-іонів у воді (1, 3, 5, 7) та pH середовища (2, 4, 6, 8) з часом електрокоагулювання воднонафтових розчинів (100 мг/дм³ нафти, 30 г/дм³ NaCl (1–6); 100 мг/дм³ нафти, 200 мг/дм³ NaCl (7, 8)) в однокамерному електролізері (V=300 см³, I=0,15 А (1, 2); 0,25 А (3, 4); 0,55 А (5, 6); 0,09 А (7, 8); j=0,57 А/дм² (1, 2); 0,96 А/дм² (3, 4); 2,11 А/дм² (5, 6); 0,34 А/дм² (7, 8)) при використанні залізного аноду

У загальному вигляді реакція анодного окиснення алюмінію має вигляд



Реакція (4.5) є результуючою складного процесу, одна зі стадій якого є анодний процес іонізації алюмінію на межі розділу «метал–бар’єрна оксидна плівка»

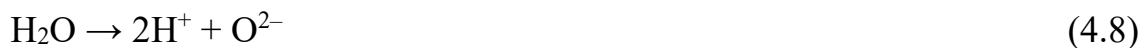


Вивільнені за реакцією (4.6) електрони надходять до зовнішнього ланцюга і формують струм анодування.

При анодуванні алюмінію помітного виділення газоподібного кисню не відбувається, тому перехід кисню з електроліту в оксидну плівку можна показати не як наслідок анодної реакції виділення кисню за реакцією

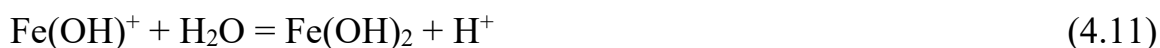


а як безпосередній процес утворення іону кисню



Іон кисню, який утворюється на поверхні оксиду за реакцією (4.8), мігрує крізь бар'єрний шар до іону Al^{3+} .

У випадку застосування залізного аноду процес проходить у три стадії. На першій стадії відбувається утворення іонів Fe^{2+} з подальшим їх доокисненням до Fe^{3+} і утворенням нерозчинного гідроокису.



Якщо порівнювати ефективності видалення нафти з водних розчинів з використанням алюмінієвих та залізних анодів (рис. 4.13), то можна прийти до наступних заключень.

В цілому, слід відмітити, що алюмінієві аноди, так як і залізні, забезпечують високу ефективність вилучення нафти з нафтовмісних вод. На перших етапах електрохімічної обробки забрудненої води спостерігається більш ефективно використання залізного аноду. Однак, в кінцевому результаті, максимальне зниження концентрації вмісту нафти забезпечує алюмінієвий анод. На 45 хвилині електрокоагулювання алюмінієвий анод забезпечує зменшення концентрації нафти до 0,05–0,15 мг/дм³ при анодній щільності струму за значень 0,57 А/дм² та 0,96 А/дм². Подальше збільшення анодної щільності струму до 2,11 А/дм² не забезпечує достатнього ефекту, що, можливо пояснити частковою пасивацією металу.

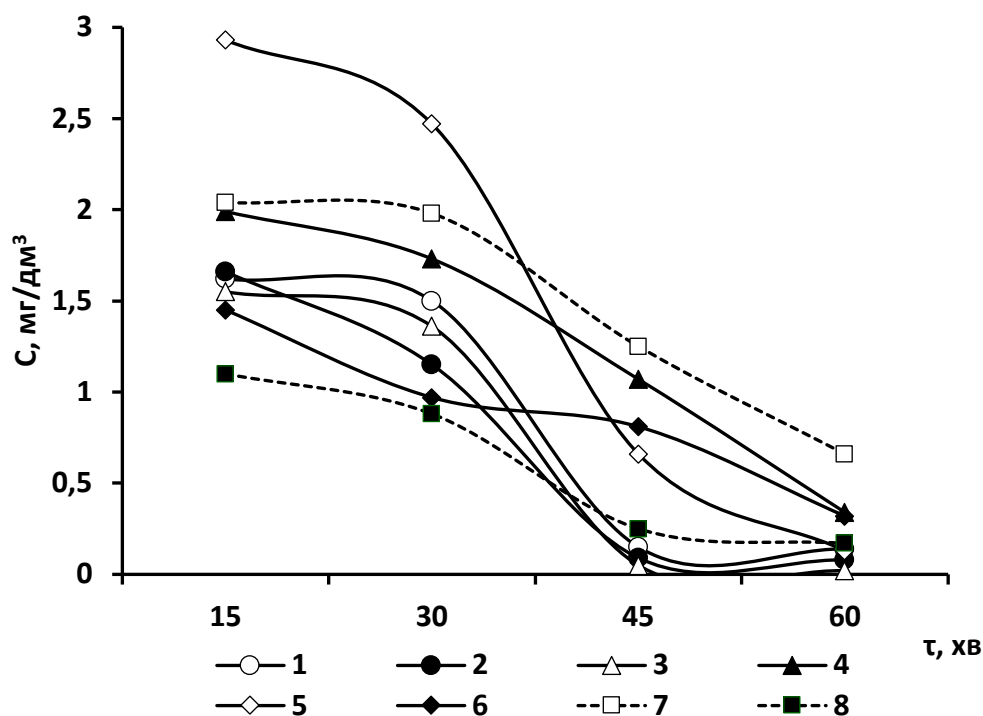


Рисунок 4.13 – Зменшення концентрації нафти у воді з часом електрокоагулювання воднонафтових розчинів (100 мг/дм³ нафти, 30 г/дм³ NaCl (1–6); 100 мг/дм³ нафти, 200 мг/дм³ NaCl (7, 8)) в однокамерному електролізері ($V=300$ см³, $I=0,15$ А (1, 2); 0,25 А (3, 4); 0,55 А (5, 6); 0,09 А (7, 8); $j=0,57$ А/дм² (1, 2); 0,96 А/дм² (3, 4); 2,11 А/дм² (5, 6); 0,34 А/дм² (7, 8)) при використанні алюмінієвого (1, 3, 5, 7) та залізного (2, 4, 6, 8) анодів

В той же час, при застосуванні залізного аноду концентрація нафти знизилась до 1,07–0,81 за 45 хвилин при анодній щільності струму 0,96 А/дм² та 2,11 А/дм². Сповільнення процесу пов'язане, скоріше за все, з більшою кількістю стадій процесу при використанні залізних анодів.

Отже, на основі отриманих результатів досліджень, можна сказати, що застосування електрокоагуляції в процесі очищення води від нафти протягом 15 хвилин дозволяє досягнути 98–99 % ступеня видалення забруднювача при анодній щільності струму 0,57–2,11 А/дм² для морських вод та 0,34 А/дм² для прісних вод. За цей період часу вміст нафти у воді зменшується зі 100 мг/дм³ до 1,55–2,93 мг/дм³. Лише алюмінієвий анод у високомінералізованих водах забезпечує подальше (до 45 хвилин) очищення води [6, 7].

4.4. Оцінка ефективності застосування електрофлотації для очищення воднонафтових емульсій

Флотаційне очищення води найбільш доцільне для видалення домішок гідрофобного характеру. Тому електрофлотацію рекомендують для очищення вод, що містять нафту, нафтопродукти, жири, олії тощо. Особливий інтерес до електрофлотації мають берегові приймально-очисні споруди, які приймають з суден баластні та лляльні води, останні з яких відрізняються ще й наявністю в них ПАР. Такі приймально-очисні споруди розраховуються на пропуску здатність від 40 тис. до 80 тис. м³/добу.

Дослідження електрофлотаційного очищення води проводили за нормальних температурних режимів в статичних умовах в однокамерному електролізері, об'ємом 500 см³.

Так як ефективність даного процесу обробки води суттєво залежить від наявності у воді хлоридів, через перебіг супутніх електрохімічних реакцій з перетворенням хлорид-іонів на молекулярний хлор, то експериментальна частина проводилася окремо як для прісних вод (100 мг/дм³ нафти, 200 мг/дм³

хлорид натрію), так і для морських вод (100 мг/дм^3 нафти, 30 г/дм^3 хлорид натрію).

Електрофлотаційне очищення води проводять як із розчинними, так і нерозчинними анодами. Але для очищення воднонафтових емульсій рекомендують використовувати розчинні електроди, так як у результаті електрохімічного розчинення металів утворюються їх гідроксиди, що стають центрами сорбції та адгезії для диспергованих та розчинених нафтопродуктів. Тому в процесах електрофлотаційної обробки води використовували алюмінієві або залізні аноди ($S_A=S_K=0,26 \text{ дм}^3$). Відстань між електродами була фіксованою і становила $0,065 \text{ м}$.

Кожному типу стічних вод відповідає своя оптимальна щільність струму. Наприклад, для вод, що не містять ПАР, щільність струму рекомендується на рівні $6,51 \text{ А/дм}^2$, а для вод, що містять ПАР, рекомендована щільність струму становить $4,85 \text{ А/дм}^2$. Збільшення щільності струму вище оптимального значення призводить до зменшення ступеню очищення води, що пов'язано з надмірним підвищення кількості газових бульбашок в одиниці об'єму рідин. Це зростання виділення газів викликає підвищення турбулентності системи, що ускладнює прилипання газових бульбашок до глобул нафти.

В даній роботі електрофлотацію проводили за умов фіксованої напруги в межах $10\text{--}20 \text{ В}$, що забезпечувало анодну щільність струму в діапазоні від $0,07 \text{ А/дм}^2$ до $7,39 \text{ А/дм}^2$.

Час флотування також залежить від наявності у воді ПАР. Для досягнення однакового залишкового вмісту нафти в стічних водах час обробки вод, що містять ПАР, в 2 рази більший, ніж для вод, що не містять ПАР. Тому для впевненості в ефективності очищення води електрофлотацією процес проводили з тривалістю в 1 годину.

На першому етапі роботи проводились дослідження щодо визначення ефективності використання алюмінієвих електродів в процесах електрофлотаційного очищення води.

Електрофлотаційна обробка нафтовмісної води ($C_{\text{нафти}}=100 \text{ мг/дм}^3$) в однокамерному електролізері із алюмінієвим анодом дозволяє досягти високого ступеню вилучення забруднювача (рис. 4.14.).

За 15 хвилин електрофлотації модельного мінералізованого розчину, який імітував забруднену морську воду (30 г/дм^3 хлориду натрію, 100 мг/дм^3 нафти), при напрузі 10 В ($j=1,65 \text{ А/дм}^2$) концентрація нафти зменшилась із 100 мг/дм^3 до $2,52 \text{ мг/дм}^3$, що відповідало ступеню очищення води $97,48 \%$.

Зі збільшенням часу електрофлотування до 1 години концентрація нафти у воді зменшилась до $0,51 \text{ мг/дм}^3$, при цьому ступінь видалення нафти забезпечувався на рівні $99,49 \%$.

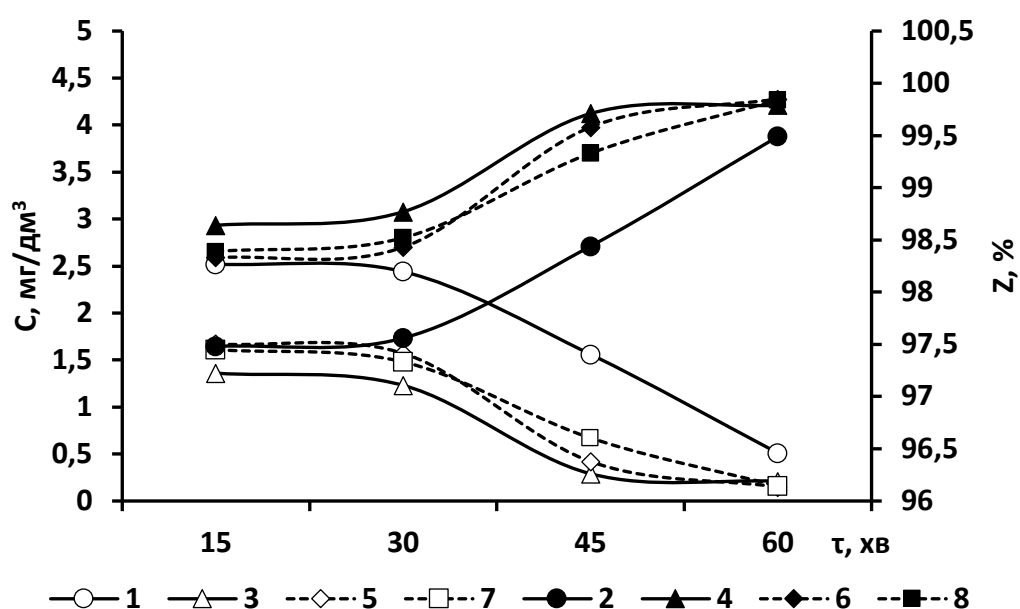


Рисунок 4.14 – Зменшення концентрації нафти у воді (1, 3, 5, 7) та збільшення ступеню очищення води (2, 4, 6, 8) з часом електрофлотації воднонафтових розчинів (100 мг/дм^3 нафти, $30 \text{ г/дм}^3 \text{ NaCl}$ (1, 2, 3, 4); 100 мг/дм^3 нафти, $200 \text{ мг/дм}^3 \text{ NaCl}$ (5, 6, 7, 8)) в однокамерному електролізері ($V=500 \text{ см}^3$, $U=10 \text{ В}$ (1, 2, 5, 6); 15 В (7, 8); 20 В (3, 4); $j=1,65 \text{ А/дм}^2$ (1, 2); $6,69 \text{ А/дм}^2$ (3, 4); $0,37 \text{ А/дм}^2$ (5, 6); $0,36 \text{ А/дм}^2$ (7, 8)) при використанні алюмінієвого аноду

Збільшення напруги в системі до 20 В ($j=6,69$ А/дм²) суттєво покращило процес очищення. Залишкові концентрації нафти зменшилися вдвічі у порівнянні із результатами процесу обробки води при напрузі 10 В. Так, в перші 15 хвилин концентрація нафти зменшилась до 1,36 мг/дм³ ($Z=98,64$ %), а далі протягом години концентрація забруднювача знизилась до 0,21 мг/дм³ ($Z=99,49$ %).

За однакових вихідних умов ($U=10$ В, алюмінієвий анод, $C_{\text{нафти}}=100$ мг/дм³) очищення прісної води від нафти відбувалось значно краще, ніж в разі очищення мінералізованої води. Так, за перші 15 хвилин концентрація нафти в слабкомінералізованій воді зменшилась до 1,67 мг/дм³ ($Z=98,33$ %), а в морській воді зменшилась за той же самий період до 2,52 мг/дм³ ($Z=97,48$ %).

Збільшення часу електрофлотування до 60 хвилин, як і у випадку морської води, сприяло зменшенню залишкової концентрації нафти. У прісній воді через годину обробки залишкові концентрації забруднювача були суттєво менші у порівнянні із мінералізованою водою. Так, через 1 годину електрофлотування слабкомінералізованої води залишкова концентрація нафти становила 0,15 мг/дм³ ($Z=99,85$ %), в той же час залишкова концентрація забруднювача в солоній воді становила 0,51 мг/дм³ ($Z=99,49$ %).

В разі обробки прісної води методом електрофлотації збільшення напруги з 10 В до 15 В ($j=0,36$ А/дм²) не сприяло підвищенню ступеню очищення, який так і залишався на рівні 99,84 % ($C_{\text{зал}}=0,16$ мг/дм³).

Слід зауважити, що в прісноводних розчинах спостерігався значний опір в системі. Сила струму була на рівні 0,07–0,1 А (анодна щільність струму в середньому становила 0,36 А/дм²) при напрузі 10–15 В.

Незалежно від мінералізації вихідної води максимальне зниження концентрації нафти проходило за перші 15 хвилин. Проте, при тривалості процесу обробки води до 60 хвилин спостерігалось активне видалення нафти.

Під час проведення електрофлотації в пробах одночасно визначали залишкову концентрацію хлорид-іонів та рН середовища (рис. 4.15).

При електрофлотуванні солоної воднонафтової емульсії при напрузі 10 В та 20 В (щільність струму становила, відповідно, 1,65 А/дм² та 6,69 А/дм²) у перші 15 хвилин концентрація хлорид-іонів суттєво зменшувалась із 30,0 г/дм³ до 20,1 г/дм³ та 21,5 г/дм³ відповідно. В наступні 45 хвилин процесу обробки води концентрація хлоридів зменшувалася повільно відповідно до 18,2 г/дм³ та 19,3 г/дм³. У прісній воді зменшення концентрації хлорид-іонів протягом 1 години відбувалось з 200 мг/дм³ до 100–113 мг/дм³ при напрузі 10–15 В та анодній щільності струму 0,36 А/дм².

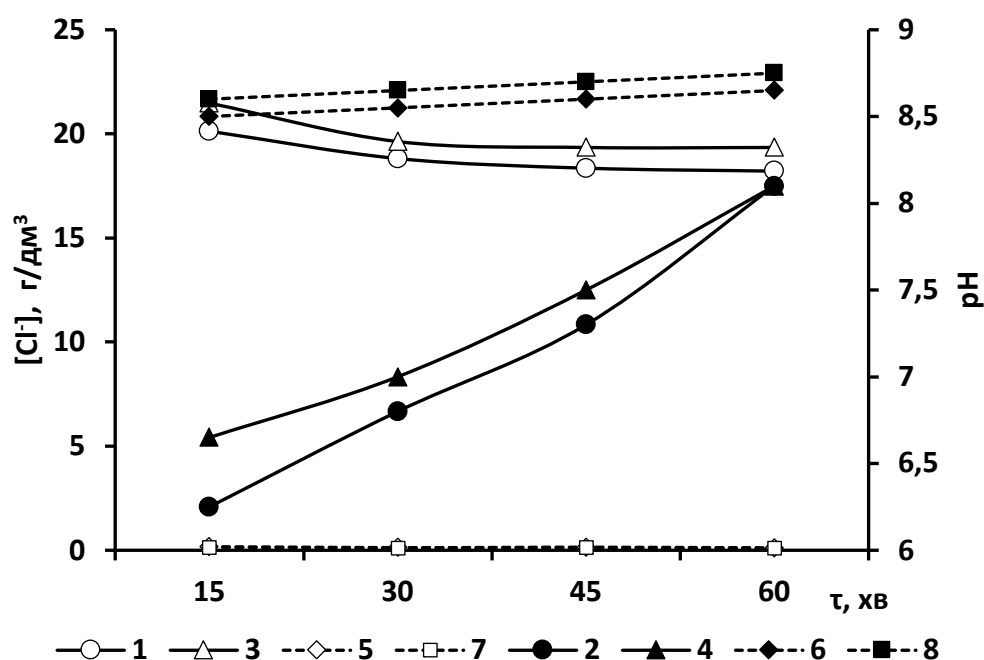
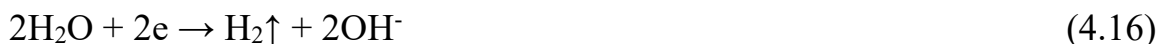


Рисунок 4.15 – Зміна концентрації хлоридів у воді (1, 3, 5, 7) та pH середовища (2, 4, 6, 8) з часом електрофлотації воднонафтових розчинів (100 мг/дм³ нафти, 30 г/дм³ NaCl (1, 2, 3, 4); 100 мг/дм³ нафти, 200 мг/дм³ NaCl (5, 6, 7, 8)) в однокамерному електролізері (V=500 см³, U=10 В (1, 2, 5, 6); 15 В (7, 8); 20 В (3, 4); j=1,65 А/дм² (1, 2); 6,69 А/дм² (3, 4); 0,37 А/дм² (5, 6); 0,36 А/дм² (7, 8)) при використанні алюмінієвого аноду

Зниження концентрації хлорид-іонів обумовлено електрохімічними реакціями, що супроводжуються утворенням кисню та/або активного хлору:



Протягом часу електрохімічної обробки води рН середовища зростало. Так, за годину електрофлотування високомінералізованої води при напрузі 10–20 В рН збільшилось з 6,25 та 6,65 у перші 15 хвилин до 8,1 на 60-тій хвилині. В слабкомінералізованій воді при напрузі 10–15 В рН зростало з 8,5 та 8,6 у перші 15 хвилин до 8,65 та 8,75 по закінченню години. Зростання рН в процесі електрохімічної обробки води пояснюється електрохімічними реакціями, які відбуваються на катоді з утворенням водню та гідроксид-аніонів:



На другому етапі роботи проводились дослідження по визначенню ефективності роботи залізних анодів в процесах електрофлотаційного очищення воднонафтових розчинів різної вихідної мінералізації.

Використання залізного аноду в процесах електрофлотаційного видалення нафти з воднонафтової емульсії в однокамерному електролізері забезпечувало високий ступінь очищення – на рівні 97,5–99,8 % (рис. 4.16).

У перші 15 хвилин електролізу воднонафтової емульсії з високим солевмістом при напрузі 10 В та анодній щільності струму 2,51 А/дм² відбувалося суттєве зменшення концентрації нафти у воді із 100 мг/дм³ до 2,53 мг/дм³. Ступінь очищення води забезпечувався на рівні 97,47 %.

Збільшення часу електрофлотування до 1 години сприяло подальшому зниженню вмісту нафти у воді до значень $0,47 \text{ мг/дм}^3$, і при цьому ступінь видалення нафти досягав 99,53 %.

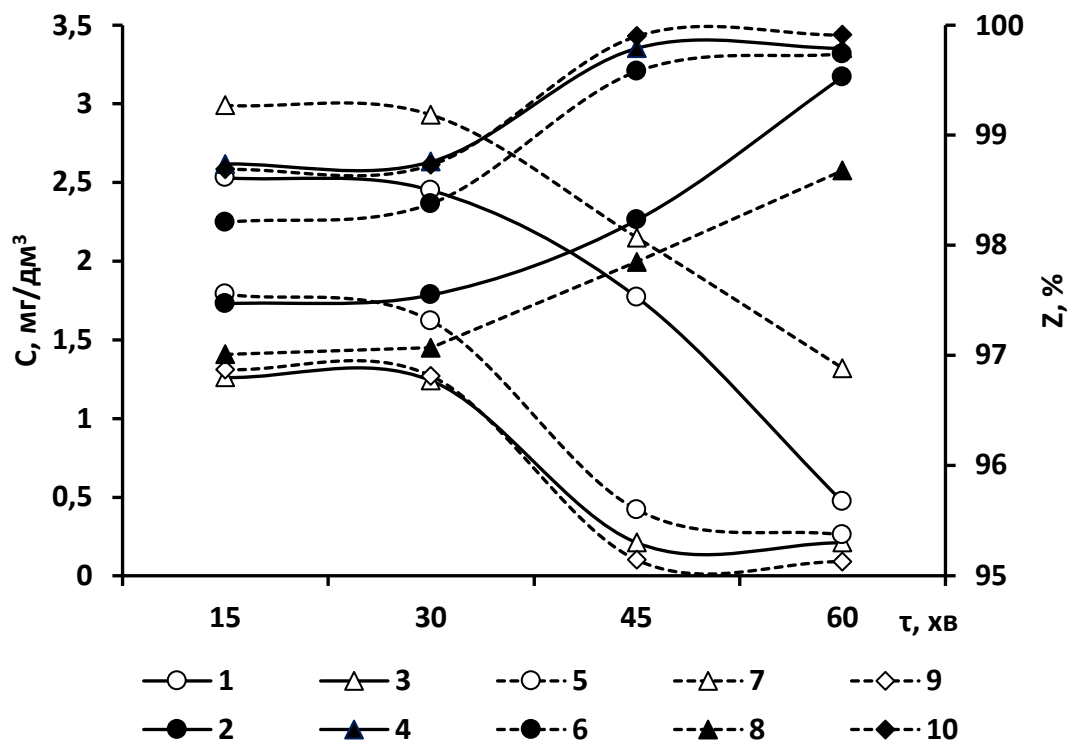


Рисунок 4.16 – Зменшення концентрації нафти у воді (1, 3, 5, 7, 9) та збільшення ступеню очищення води (2, 4, 6, 8, 10) з часом електрофлотації воднонафтових розчинів (100 мг/дм^3 нафти, $30 \text{ г/дм}^3 \text{ NaCl}$ (1, 2, 3, 4); 100 мг/дм^3 нафти, $200 \text{ мг/дм}^3 \text{ NaCl}$ (5, 6, 7, 8, 9, 10)) в однокамерному електролізері ($V=500 \text{ см}^3$, $U=10 \text{ В}$ (1, 2, 5, 6); 15 В (9, 10); 20 В (3, 4, 7, 8); $j=2,51 \text{ А/дм}^2$ (1, 2); $7,39 \text{ А/дм}^2$ (3, 4); $0,07 \text{ А/дм}^2$ (5, 6); $0,13 \text{ А/дм}^2$ (7, 8); $0,49 \text{ А/дм}^2$ (9, 10)) при використанні залізного аноду

Як і в разі застосування алюмінієвого аноду, збільшення напруги до 20 В ($j=7,39 \text{ А/дм}^2$) суттєво підвищувало ступінь очищення води при використанні залізного аноду. У порівнянні з результатами процесу очищення за напруги 10 В ефект від обробки води при напрузі в 20 В покращився вдвічі. Так, в перші 15

хвилин обробки води концентрація нафти зменшилася до $1,26 \text{ мг/дм}^3$ ($Z=98,74 \%$), а протягом години електрофлотування концентрація нафти зменшилася до $0,21 \text{ мг/дм}^3$ ($Z=99,79 \%$).

Не дивлячись на високий опір в системі, який пояснюється невеликим вмістом у воді розчинених речовин ($j=0,07 \text{ А/дм}^2$, $0,13 \text{ А/дм}^2$), слабкомінералізовані води також піддаються електрохімічному очищенню води.

Так, за однакових вихідних умов ($U=10 \text{ В}$, залізний анод, $C_{\text{нафти}}=100 \text{ мг/дм}^3$) за перші 15 хвилин концентрація нафти в прісній воді зменшилась до $1,79 \text{ мг/дм}^3$ ($Z=98,21 \%$), а в морській воді зменшилася, за той же самий період, до $2,53 \text{ мг/дм}^3$ ($Z=97,47 \%$).

Як і у всіх попередніх дослідженнях, збільшення часу електрофлотування дозволяло реально зменшити вміст нафти у воді. Так, результатом годинного електрофлотування слабкомінералізованої води є зменшення вмісту нафти зі 100 мг/дм^3 до $0,26 \text{ мг/дм}^3$ ($Z=99,74 \%$).

Подальше збільшення напруги в системі до 20 В ($j=0,13 \text{ А/дм}^2$) не призводило до підвищення ефективності вилучення нафти, хоча і забезпечувався високий ступінь її видалення, на рівні $97\text{--}98 \%$.

Високі результати по очищенню води від нафти отримали при використанні залізного аноду, який попередньо був вкритий шаром магнетиту шляхом кип'ятіння пластини ($t=100 \text{ }^\circ\text{C}$) протягом трьох годин у розчині лугу ($\text{pH } 9,5$). Завдяки його використанню під час електрофлотування прісної води протягом 1 години ($U=15 \text{ В}$, $j=0,49 \text{ А/дм}^2$) концентрація нафти зменшилася зі 100 мг/дм^3 до $0,09 \text{ мг/дм}^3$. Застосування даного типу аноду забезпечує ступінь очищення $99,9 \%$.

Зменшення концентрації хлоридів у воді під час проведення електрохімічної обробки води пояснюється реакціями 4.13–4.14 (рис. 4.17).

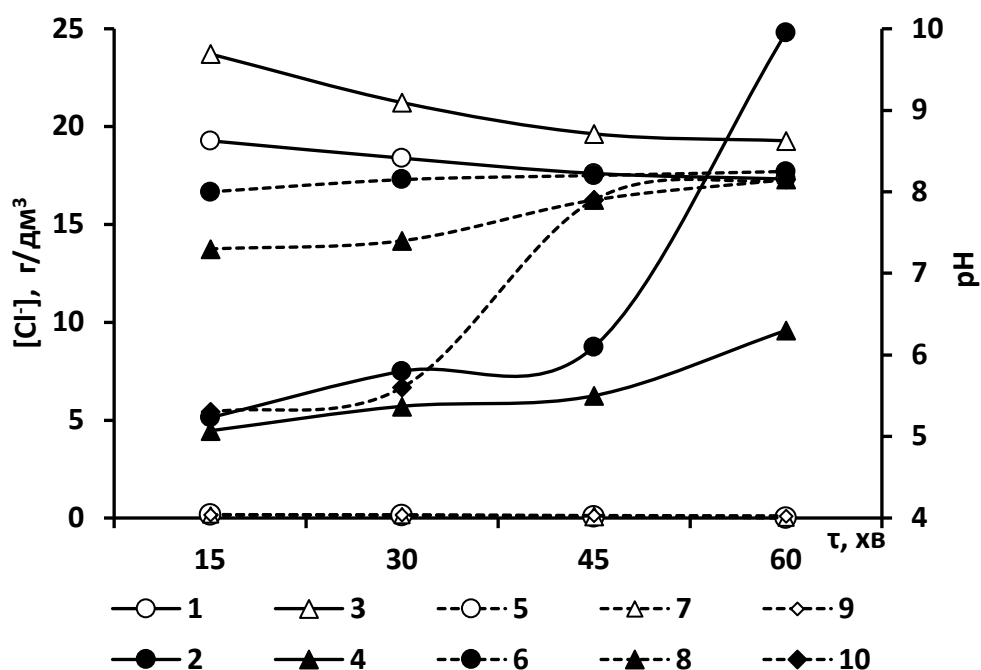


Рисунок 4.17 – Зміна концентрації хлорид-іонів у воді (1, 3, 5, 7, 9) та рН середовища (2, 4, 6, 8, 10) з часом електрофлотації воднонафтових розчинів (100 мг/дм³ нафти, 30 г/дм³ NaCl (1, 2, 3, 4); 100 мг/дм³ нафти, 200 мг/дм³ NaCl (5, 6, 7, 8, 9, 10)) в однокамерному електролізері ($V=500$ см³, $U=10$ В (1, 2, 5, 6); 15 В (9, 10); 20 В (3, 4, 7, 8); $j=2,51$ А/дм² (1, 2); 7,39 А/дм² (3, 4); 0,07 А/дм² (5, 6); 0,13 А/дм² (7, 8); 0,49 А/дм² (9, 10)) при використанні залізного аноду

Так, у перші 15 хвилин відмічалось зменшення вмісту хлоридів із 30,0 г/дм³ до 19,3 г/дм³ при напрузі 10 В і анодній щільності струму 2,51 А/дм². При збільшенні напруги до 20 В ($j=7,39$ А/дм²) вміст хлорид-іонів зменшився до 23,7 г/дм³. В наступні 45 хвилин спостерігалось повільне зниження концентрації хлоридів до 17,3 г/дм³ та 19,3 г/дм³ відповідно. У прісній воді вміст хлорид-іонів за годину зменшився з 200 мг/дм³ до слідових кількостей на рівні 10 мг/дм³ при напругах 10 та 20 В ($j=0,07$ А/дм², 0,13 А/дм² відповідно). При застосуванні обробленого залізного аноду ($U=15$ В, $j=0,49$ А/дм²) протягом 1 години електрофлотування концентрація хлорид-іонів зменшилась до рівня 110 мг/дм³.

Зростання рН середовища під час проведення електрофлотування пояснюється реакціями 4.15–4.16. Підвищення рН середовища з часом електролізу відбувалось повільно до значень 6,3–9,9 з більш плавним зростанням в слабкомінералізованій воді. Для мінералізованих вод було характерне суттєве зростання рН після 45 хвилин обробки води. В разі застосування залізного аноду, вкритого магнетитом, різке підлужування відбулося після 30 хвилин електрофлотування.

Процес електрофлотування відбувається у декілька стадій. На першій стадії відбувається електрохімічне розчинення аноду з утворенням катіонів металів (алюмінію або заліза), які в подальшому утворюють малорозчинні сполуки. Процеси електрохімічного розчинення алюмінієвих та залізних анодів детально описано в роботі [6].

При порівнюванні ефективності очищення води від нафти із застосуванням алюмінієвих та залізних анодів (рис. 4.18) можна відзначити наступне.

Залізні, і алюмінієві аноди забезпечують високу ефективність видалення нафти як з прісних, так і з солоних вод. В перші 15 хвилин електрофлотування відбувається активне вилучення забруднювача з води практично незалежно від типу аноду. В основному, ступінь очищення залежить від вихідної мінералізації води: більша ефективність спостерігається для мінералізованої води. Так, за вихідної напруги 20 В в мінералізованій воді вміст нафти зменшується в перші 15 хвилин зі 100 мг/дм³ до 1,26 мг/дм³ для залізного аноду і до 1,36 мг/дм³ для алюмінієвого аноду. По закінченню 1 години електрофлотування для всіх анодів залишковий вміст нафти становить 0,21 мг/дм³.

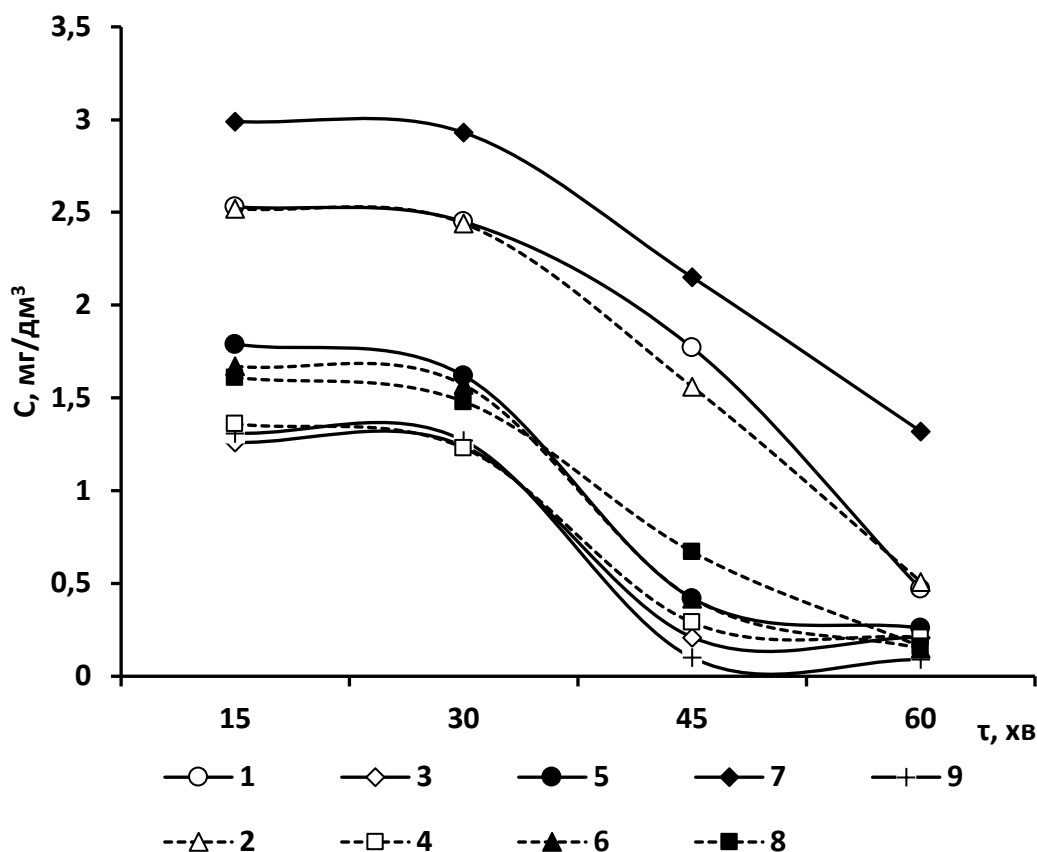


Рисунок 4.18 – Зменшення вмісту нафти у воді з часом електрофлотації воднонафтових розчинів (100 мг/дм^3 нафти, $30 \text{ г/дм}^3 \text{ NaCl}$ (1, 2, 3, 4); 100 мг/дм^3 нафти, $200 \text{ мг/дм}^3 \text{ NaCl}$ (5, 6, 7, 8, 9)) в однокамерному електролізері ($V=500 \text{ см}^3$, $U=10 \text{ В}$ (1, 2, 5, 6); 15 В (8, 9); 20 В (3, 4, 7); $j=2,51 \text{ А/дм}^2$ (1); $1,65 \text{ А/дм}^2$ (2); $7,39 \text{ А/дм}^2$ (3); $6,86 \text{ А/дм}^2$ (4); $0,07 \text{ А/дм}^2$ (5); $0,37 \text{ А/дм}^2$ (6); $0,13 \text{ А/дм}^2$ (7); $0,36 \text{ А/дм}^2$ (8); $0,49 \text{ А/дм}^2$ (9)) при використанні залізного (1, 3, 5, 7, 9) та алюмінієвого (2, 4, 6, 8) анодів

В прісних водах краще працює алюмінієвий анод. При напрузі $10\text{--}15 \text{ В}$ залишковий вміст нафти у воді через годину обробки складає $0,15\text{--}0,16 \text{ мг/дм}^3$. Найкращі результати для очищення прісних нафтовмісних вод забезпечував залізний анод, вкритий магнетитом. За 15 хвилин обробки вміст нафти зменшується зі 100 мг/дм^3 до $1,31 \text{ мг/дм}^3$, а по закінченню години обробки її вміст спадає до $0,09 \text{ мг/дм}^3$.

Отже, аналіз отриманих результатів дозволяє стверджувати, що електрофлотаційна обробка протягом 15 хвилин нафтовмісних вод в широкому діапазоні їх мінералізації забезпечує видалення політантив на 98,6–99,9 %. Такий високий ступінь очищення води відбувається за умов використання алюмінієвих та залізних електродів при анодній щільності струму 1,65–7,39 А/дм² для морської води та 0,07–0,50 А/дм² для прісної води. За 15-хвилинний період обробки емульсій вміст нафти у воді зменшується зі 100 мг/дм³ до 1,31–2,52 мг/дм³ [10].

Висновки до розділу 4

1. Проведено оцінку щодо визначення ефективності застосування алюмінієвих коагулянтів в процесах очищення нафтовмісних вод. Показано, що сульфат алюмінію, гідроксид алюмінію та гідроксохлорид алюмінію в дозах від 2 мг/дм³ до 50 мг/дм³ забезпечують ступінь вилучення нафти з емульсій на рівні 97–99 %.

2. Встановлено, що ефективність видалення нафти з води із застосуванням алюмінієвих коагулянтів суттєво залежить від хімічного складу, дози коагулянту, та вихідної мінералізації води. Найбільшу ефективність щодо очищення нафтовмісних вод має гідроксид алюмінію, що забезпечує максимальне зменшення концентрації нафти як в прісній, так і в мінералізованій воді. При застосуванні гідроксид алюмінію у концентраціях від 2 мг/дм³ до 50 мг/дм³ по Al₂O₃ в прісній воді досягається забезпечення зниження вмісту нафти зі 100 мг/дм³ до 1,97–0,8 мг/дм³ (Z=98,03–99,20 %), а для морської (солоні) води ці показники становлять 1,73–0,34 мг/дм³ (Z=98,27–99,66 %).

3. Доведено, що за однакових вихідних умов, таких як: доза коагулянту, мінералізація вихідної води, час відстоювання тощо, розподіл алюмінієвих коагулянтів щодо зменшення ефективності видалення нафти з воднонафтових емульсій знаходиться в наступному порядку: гідроксид алюмінію, гідроксохлорид алюмінію, сульфат алюмінію.

4. Показано, що комбіноване використання алюмінієвих коагулянтів та сорбентів типу бентоніт або активоване вугілля відзначається мінливістю ефективності, яка залежить від типу та дози коагулянту, типу та дози сорбента та мінералізації вихідної води.

5. Встановлено, що в слабкомінералізованій воді зберігаються ті ж самі тенденції щодо ефективності видалення нафти як за допомогою тільки коагулянтів, так і за умов комбінованого використання коагулянтів та бентоніту. Проте значення залишкових концентрацій нафти у воді зменшується у 1,5–2,5 рази за умов комбінованої обробки води коагулянтом та бентонітом.

6. Визначено, що в разі вилучення нафти з мінералізованих вод з допомогою коагулянтів та бентоніту значний ефект проявляється лише при використанні коагулянтів сульфату алюмінію або гідроксохлориду алюмінію у комплексі з бентонітом. Одночасне застосування гідроксиду алюмінію та бентоніту призводить до негативного ефекту.

7. Показано, що в маломінералізованих водах ефективність комбінованої обробки води коагулянтом та активованим вугіллям найбільше проявляється при одночасному використанні сульфату алюмінію та сорбенту. В даному випадку ефект є найбільш стабільний та лінійний. Висока ефективність очищення прісної води за сумісного застосуванням гідроксохлориду алюмінію та сорбенту досягається лише за великих концентрацій реагентів. Сумісне використання гідроксиду алюмінію та активованого вугілля є недоцільним.

8. Визначено, що для видалення нафти з мінералізованої води з допомогою коагулянтів та активованого вугілля рекомендується комбінація активованого вугілля, у якості сорбенту, з гідроксохлоридом алюмінію. Для сульфат алюмінію та гідроксид алюмінію комбіноване застосування коагулянтів та активованого вугілля недоцільне.

9. Показано, що самотійне використання активованого вугілля в дозах 5–100 мг/дм³ гарантує зниження залишкового вмісту нафти у всіх типах вод з підвищенням дози сорбента. При очищенні прісних вод забезпечується

зниження концентрацій нафти у воді зі 100 мг/дм^3 до $2,86\text{--}0,50 \text{ мг/дм}^3$ ($Z=97,14\text{--}99,50 \%$). Для солоних вод за тих же вихідних умов залишкові концентрації нафти знаходяться на рівні $1,47\text{--}0,43 \text{ мг/дм}^3$ ($Z=98,53\text{--}99,57 \%$).

10. Доведено, що застосування сорбційного методу з використанням терморозширеного графіту гарантує очищення нафтовмісних прісних та солоних вод до вимог нормативних документів для скиду в поверхневі водойми ($0,3 \text{ мг/дм}^3$) при дозі 50 мг/дм^3 . Застосування терморозширеного графіту, в якості сорбенту нафти в концентрації 100 мг/дм^3 , дозволяє очищувати води для безпечного функціонування рибогосподарських водних об'єктів, в яких концентрація нафти не повинна перевищувати $0,05 \text{ мг/дм}^3$.

11. Встановлено, що електрокоагуляційна обробка нафтовмісних вод із застосуванням алюмінієвих та залізних анодів забезпечує видалення забруднювача на $98\text{--}99 \%$ при анодній щільності струму $0,57\text{--}2,11 \text{ А/дм}^2$ для високомінералізованих вод та $0,34 \text{ А/дм}^2$ для слабкомінералізованих вод.

12. Показано, що електрокоагуляція протягом перших 15 хвилин із застосуванням розчинних анодів забезпечує зниження вмісту нафти у воді зі 100 мг/дм^3 до $1,55\text{--}2,93 \text{ мг/дм}^3$. Продовження часу обробки води до 45 хвилин найкраще сприяє збільшенню ступеню видалення політанта у високомінералізованих водах із використанням алюмінієвого аноду.

13. Визначено, що електрофлотація воднонафтових емульсій забезпечує $98,6\text{--}99,9 \%$ видалення нафти із застосуванням залізних та алюмінієвих анодів при анодній щільності струму $1,65\text{--}7,39 \text{ А/дм}^2$ для солоних вод та $0,07\text{--}0,50 \text{ А/дм}^2$ для прісних вод. Позитивний ефект досягається протягом 15 хвилин, при цьому концентрація нафти знижується зі 100 мг/дм^3 до $1,31\text{--}2,52 \text{ мг/дм}^3$ практично незалежно від типу металу аноду.

14. Встановлено, що ефективність вилучення нафти з воднонафтових розчинів методом електрофлотації, в основному, залежить від мінералізації води, де домінантом виступає мінералізована (солоня) вода. В слабкомінералізованих водах краще проявляє ефективність алюмінієвий анод, ніж залізний. Проте, в разі

попередньої обробки залізного аноду з утворенням на ньому шару магнетиту, відзначається найбільша ефективність очищення слабкосолоних вод даним анодом.

РОЗДІЛ 5

МАГНІТОСОРБЦІЙНЕ ОЧИЩЕННЯ ВОДИ ВІД НАФТОПРОДУКТІВ

5.1. Отримання сорбентів на основі магнетиту

Для очищення нафтовмісних вод пропонується широкий спектр методів та технологій. Насамперед, вибір методу очищення залежить від вихідної концентрації нафти та нафтопродуктів у воді. Найважче очищуються води, які містять одиниці або десятки міліграмів нафти на кубічний дециметр.

До основних методів очищення воднонафтових емульсій відносять фізичні, хімічні, фізико-хімічні, електрохімічні, біологічні методи [170]. Для підвищення ефективності очищення таких вод часто використовують їх комбінації.

Одним з перспективних методів очищення нафтовмісних вод є сорбційний метод [171]. Даний метод забезпечує високий ступінь видалення нафтопродуктів з води і при цьому не відбувається її вторинне забруднення хімічними речовинами. Ще однією перевагою даного методу є те, що він забезпечує видалення не лише емульгованої нафти, а й розчинених її форм [172]. Ефективність процесу сорбційного очищення води значно залежить від типу сорбенту [171]. В якості сорбентів використовують активоване вугілля, природні мінеральні матеріали, окиси металів тощо.

В області сорбційних методів очищення вод виділяють методи обробки води дисперсійними сорбентами з магнітними властивостями [173–175]. Найчастіше в якості такого сорбенту виступає магнетит Fe_3O_4 .

У наукових колах представляються різні методи отримання магнетиту, в тому числі: термічний розклад, співосадження іонів заліза Fe^{3+} та Fe^{2+} водним розчином NaOH або NH_4OH , окиснення перекисом водню гідроксиду $\text{Fe}(\text{OH})_2$, мікроемульсійна методика, ультразвукове опромінення тощо [176]. Відповідно до призначення має бути обрана необхідна методика приготування магнетиту,

так як морфологія та властивості синтезованих наночастинок є важливим фактором ефективності їх застосування.

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. Це можна пояснити плинністю складу даних стічних вод, і через це виникає необхідність проведення великої кількості експериментів для встановлення оптимальних форм модифікації магнетиту, їх робочих доз та умов обробки води.

Застосування чистого магнетиту як реагенту в процесах видалення нафтопродуктів з води нерентабельне, оскільки він має низьку адсорбційну здатність. Проте, він відзначається відмінними магнітними властивостями, які дозволяють легко і швидко відокремити за допомогою магнітних сепараторів осад, що сорбував забруднення, і очищену воду.

Для ефективного видалення нафтопродуктів з воднонафтових емульсій часточки феромагнетиків повинні добре змочуватися нафтопродуктами. Для гідрофобізації магнетиту під час його синтезу проводять одночасно і його модифікацію, тобто закріплення речовин-модифікаторів в кристалічній решітці магнетиту. Позитивною стороною такого підходу є також відсутність вторинного забруднення води під час її обробки модифікованим магнетитом.

В якості речовин-модифікаторів можуть використовувати як органічні, так і неорганічні добавки, наприклад: кремнезем [177], активоване вугілля [178], тозилат 3,5-біс(трифторметил)бензолдіазоній [ADT-(CF₃)₂] [179], вуглець/наночастинки заліза/карбід заліза/полідиметилсилоксанове покриття [180].

В даній роботі використовували класичну техніку отримання магнетиту шляхом співосадження частинок з розчинів солей заліза (II) та заліза (III) в лужному середовищі.

Відомо [129], що магнітні властивості магнетиту залежать від співвідношення іонів $K = \text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$. Максимальний діапазон співвідношень іонів у магнетиті (K), що характеризується магнітними властивостями, відповідає значенням 0,2–3 при максимальному ефекті $K=0,5$. Останнє значення характерне для природного магнетиту. В роботі при синтезі магнетиту керувалися саме таким (природним) співвідношенням, тобто $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+} = 1:2$.

Деталізовані методики синтезу звичайного та модифікованих магнетитів наведено у розділі 2.

В якості реагентів-модифікаторів для гідрофобізації магнетиту з метою його застосування в процесах очищення воднонафтових емульсій використовували аніоноактивний ПАР – сульфонол, а також катіоноактивний ПАР – алкілімідазолін.

Сульфонол – алкілбензолсульфонат, суміш ізомерів натрієвих солей алкілбензолсульфокислот, із загальною формулою $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4\text{NaO}_3\text{S}$, де R — радикал, що відповідає загальній формулі $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, де $n = 14\text{--}18$ (рис. 5.1).

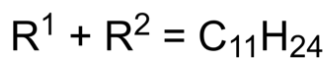
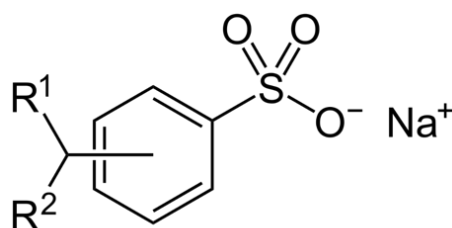


Рисунок 5.1 – Структурна формула сульфонолу

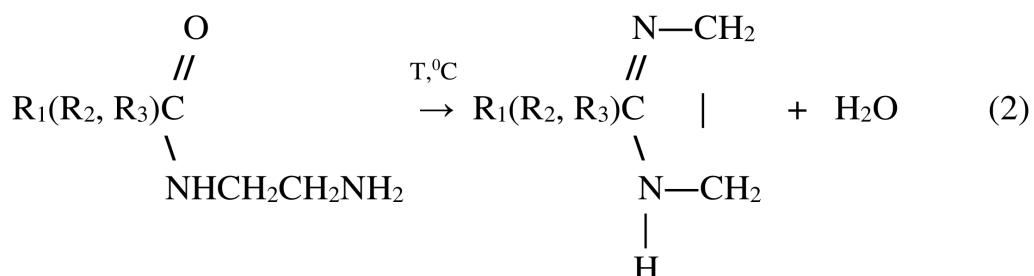
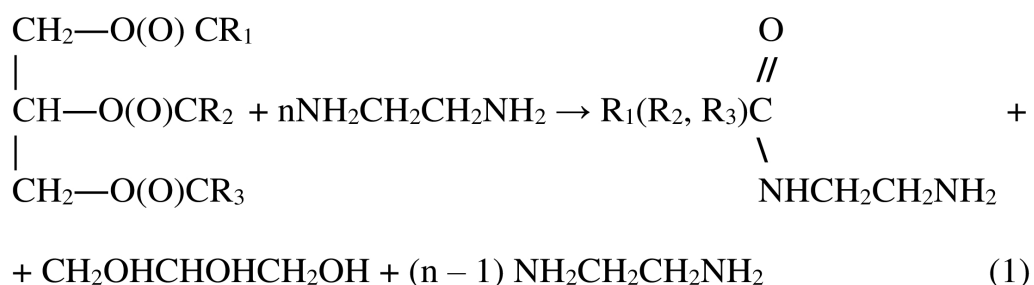
Однією з переваг сульфонолу серед інших ПАР є його властивість поліпшення контакту між неполярним і полярним середовищем.

Він використовується як реагентна добавка в різних галузях промисловості, у тому числі нафтогазодобувальній галузі, а також у нафтопереробці, де за допомогою нього максимізують віддачу пластів, врівноважують в'язкість

розчинів для буріння, регулюють фільтраційні потоки та скорочують приплив води, унаслідок чого підвищують відсоток одержуваної нафти.

Алкілімідазоліни жирних кислот використовуються у багатьох галузях виробництва, так як вони можуть адсорбуватися на границі розподілу фаз повітря-розчин, метал-розчин. Але найбільшим попитом алкілімідазоліни жирних кислот користуються в нафтогазовій промисловості в якості інгібіторів корозії.

Існують різні методики одержання алкілімідазолінів жирних кислот. В даній роботі синтез алкілімідазоліну проводили наступним чином. Вихідними компонентами для синтезу були 950 г олії, 240 г 50 % розчину етилендіаміну, 500 см³ октанолу 1. Ретельно перемішавши компоненти, отриману суміш нагрівали в реакторі протягом шести годин при температурі 190 °С за умов постійного перемішування. При такій тривалій обробці відганялися вода, надлишок аміну. Далі у вакуумі відганяли октанол. Отриманий продукт розчиняли в метанолі. Реакції синтезу отримання алкілімідазолінів наведено нижче.



Модифіковані магнетити отримували за класичною методикою. Але відмінністю синтезу було внесення в один із розчинів (або двохвалентного заліза, або трьохвалентного заліза) гідрофобізуючого агента (або сульфонол, або алкілімідазоліну) у розрахунку по масі (або 0,5 %, або 1 %).

5.2. Застосування сорбентів з магнітними властивостями для вилучення нафтопродуктів із води

В даній частині роботи проводились дослідження щодо оцінки ефективності застосування магнетиту та його модифікованих форм для очищення нафтовмісних лляльних вод різної мінералізації, в залежності від способу модифікації магнетиту, його дози, рН середовища та часу обробки води.

Робочі дози магнетиту для обробки модельних нафтовмісних розчинів складали 50, 100, 150 та 200 мг/дм³. В ряді дослідів попередньо корегували рН в діапазоні 3–11.

На першому етапі роботи визначалась ефективність очищення водно-нафтових прісних та солоних розчинів з допомогою синтезованого за класичною методикою магнетиту. Про ефективність вилучення нафти з модельних розчинів магнетитом в залежності від типу води та дози магнетиту можна судити за результатами, наведеними на рисунку 5.2.

Як видно з рисунку 5.2, використання синтезованого магнетиту забезпечує суттєве зниження вмісту нафти у воді. У результаті обробки прісної води магнетитом в діапазоні доз 50–200 мг/дм³ концентрація нафти у воді зменшується до 2,38–1,39 мг/дм³ відповідно. Ступінь вилучення нафти з води, відповідно, знаходиться в межах 97,62–98,01 %. В разі обробки солоних вод, за тих же самих умов, досягаються дещо кращі показники. Вміст нафти у воді зменшується до 1,67–0,21 мг/дм³ з максимальним ефектом за найвищої (200 мг/дм³) дози магнетиту. Відповідно ступінь вилучення нафти з води також зростає до 98,33–99,79 %.

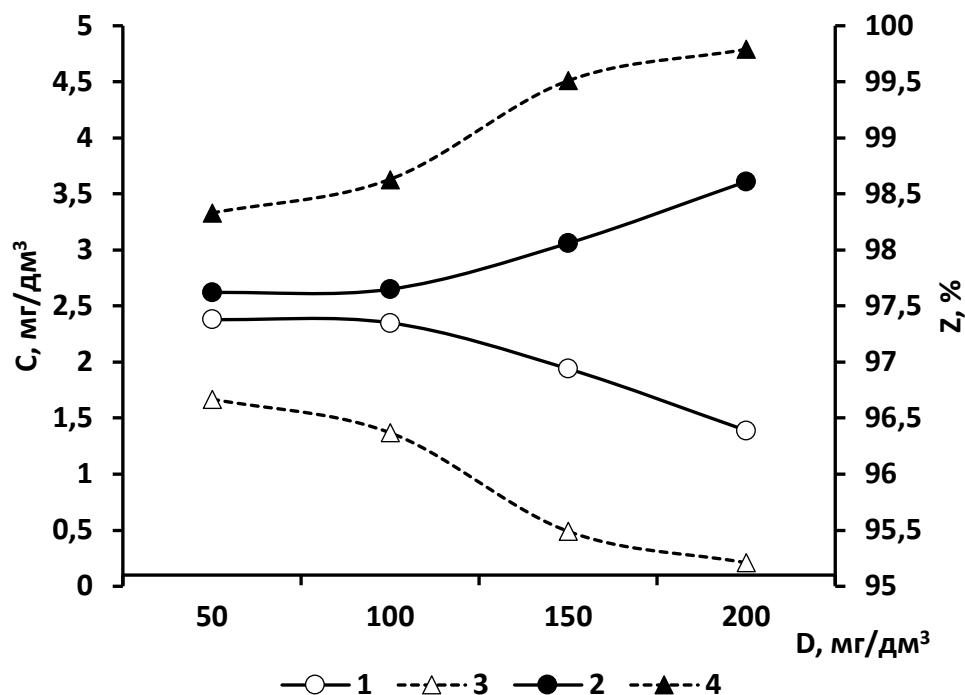


Рисунок 5.2 – Зміна концентрації нафти у водах різної мінералізації (1, 3) ([нафта]=100 мг/дм³) та ступеня видалення нафти з води (2, 4) залежно від складу води (солоня [NaCl]=30 г/дм³ (3, 4); водопровідна (1, 2)) та дози магнетиту ($\tau=4$ год)

Для досягнення максимального ефекту видалення нафти з водонафтових розчинів часточки магнетиту повинні добре змочуватися нафтопродуктами, що може досягатись 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). Останній здатний утворювати комплексні сполуки з атомами заліза за донорно-акцепторним механізмом.

Результат модифікації магнетиту більше проявився при обробці прісної води (рис. 5.3, 5.4). Для сульфонол-модифікованого магнетиту ефект відзначився за більших концентрацій – на рівні 200 мг/дм³. Так, за даної дози немодифікований магнетит зменшує вміст нафти до 1,39 мг/дм³, а модифікований сульфонолом магнетит з масовими частками 0,5 % та 1,0 %

знижує вміст нафти у воді до 0,47 та 0,62 мг/дм³ відповідно. Ступінь очищення води при цьому досягає 99,53 % та 99,38 %.

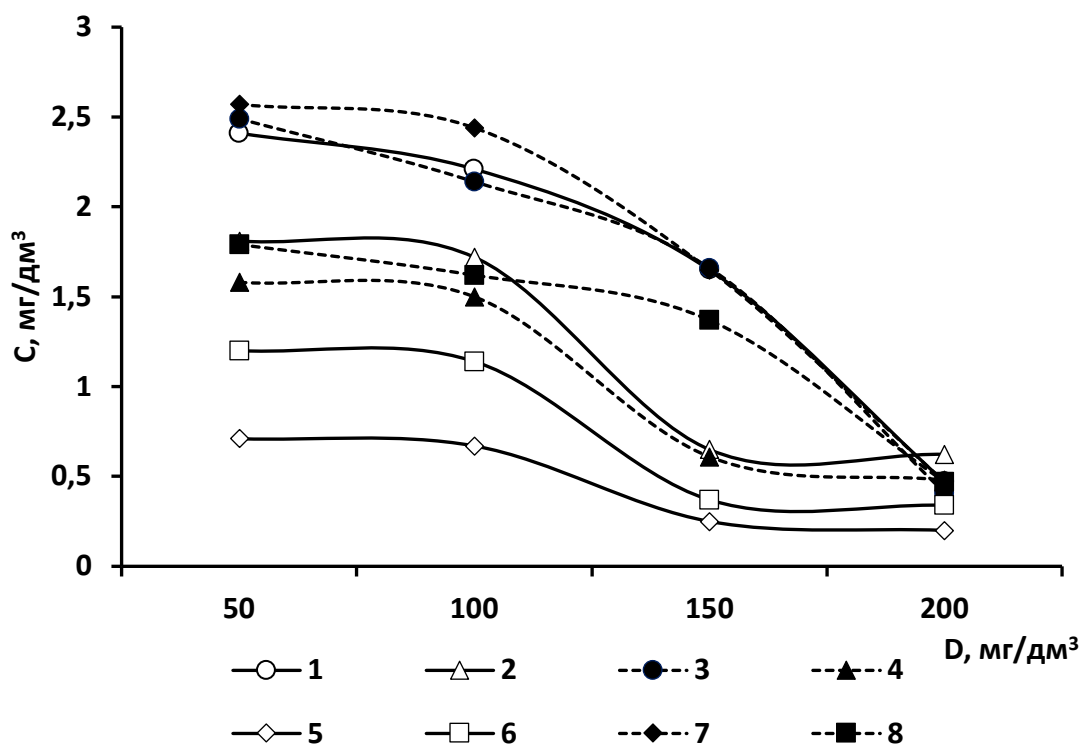


Рисунок 5.3 – Залежність залишкової концентрації нафти у водах різної мінералізації ([нафта]=100 мг/дм³) від складу води (солоня [NaCl]=30 г/дм³ (3, 4, 7, 8); водопровідна (1, 2, 5, 6)), способу модифікації магнетитів (сульфонол (1, 2, 3, 4); алкілімідазолін (5, 6, 7, 8)), масової частки гідрофобізуючого агента в магнетитах (0,5 % (1, 3, 5, 7); 1,0 % (2, 4, 6, 8)) та їх дози ($\tau=4$ год)

Модифікований алкілімідазоліном магнетит проявив ефективність в маломінералізованих водах і при малих дозах. При дозі 50 мг/дм³ сорбенту з масовими вмістами 0,5 % та 1,0 % залишкова концентрація нафти зменшується відповідно до 0,71 мг/дм³ та 1,2 мг/дм³, що відповідає значенням ступеню очищення води 99,29 % та 98,8 %. Для порівняння, за тієї ж дози, звичайний магнетит в прісній воді зменшує вміст нафти до 2,38 мг/дм³. Зі збільшенням дози

реагенту до 200 мг/дм^3 залишкові концентрації зменшуються до $0,2 \text{ мг/дм}^3$ ($Z=99,8 \%$) та $0,34 \text{ мг/дм}^3$ ($Z=99,65 \%$).

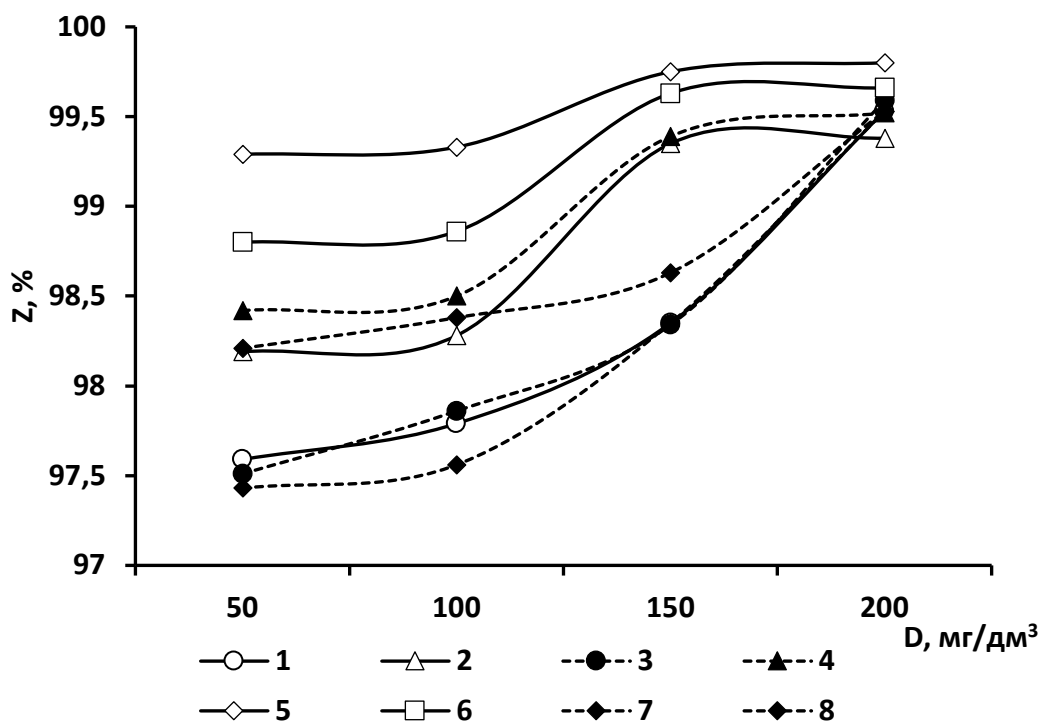


Рисунок 5.4 – Залежність ступеня очищення від нафти вод різної мінералізації ($[\text{нафта}] = 100 \text{ мг/дм}^3$) від складу води (солоня $[\text{NaCl}] = 30 \text{ г/дм}^3$ (3, 4, 7, 8); водопровідна (1, 2, 5, 6)), способу модифікації магнетитів (сульфонол (1, 2, 3, 4); алкілімідазолін (5, 6, 7, 8)), масової частки гідрофобізуючого агента в магнетитах (0,5 % (1, 3, 5, 7); 1,0 % (2, 4, 6, 8)) та їх дози ($\tau = 4$ год)

У високомінералізованій воді жоден з модифікованих магнетитів за будь-яких використаних концентрацій не перевищив ефективність необробленого магнетиту (рис. 5.2–5.4).

Ефективність очищення води залежить і від тривалості її обробки. Тому на другому етапі роботи визначали оптимальний час контакту нафтовмісної води з сорбційним матеріалом.

У першій частині роботи було з'ясовано, що модифікований алкілімідазоліном магнетит є більш ефективним, ніж магнетит, модифікований сульфонолом.

Тому в подальшому всі дослідження проводили саме з цим модифікованим магнетитом (рис. 5.5–5.8).

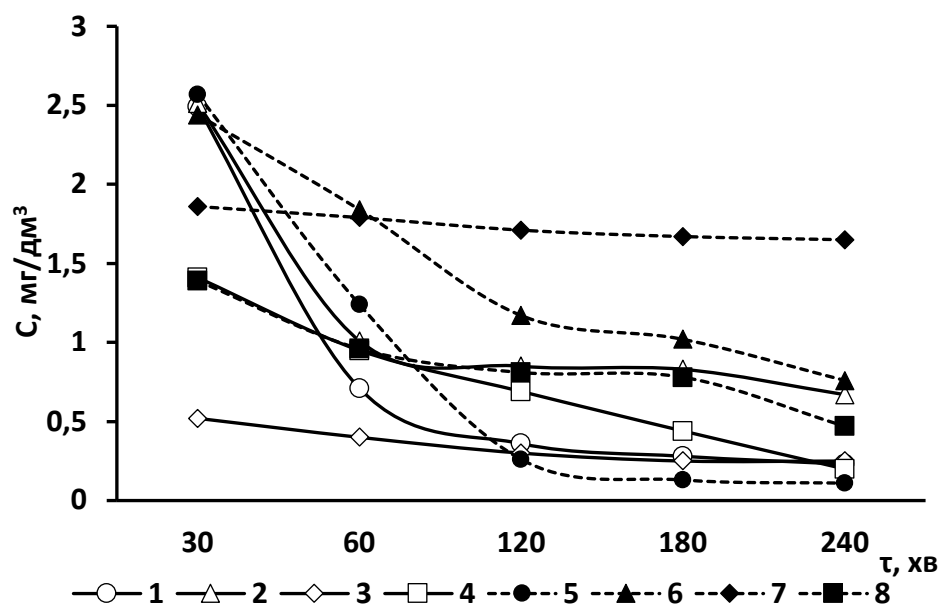


Рисунок 5.5 – Залежності залишкової концентрації нафти у водах різної мінералізації ($[нафта]=100 \text{ мг/дм}^3$) від складу води (солоня $[NaCl]=30 \text{ г/дм}^3$ (5, 6, 7, 8); водопровідна (1, 2, 3, 4)), часу її обробки модифікованим алкілімідазоліном магнетитом з масовою часткою 0,5 % та його робочих доз (50 мг/дм^3 (1, 5); 100 мг/дм^3 (2, 6); 150 мг/дм^3 (3, 7); 200 мг/дм^3 (4, 8))

Як видно з рисунків 5.5–5.8, оптимальний час контакту води з сорбентом 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 $50\text{--}200 \text{ мг/дм}^3$ концентрація нафти зменшується зі 100 мг/дм^3 до $0,28\text{--}0,44 \text{ мг/дм}^3$.

Ступінь очищення води за таких умов обробки знаходиться в межах 99,72–99,56 % (рис 5.7).

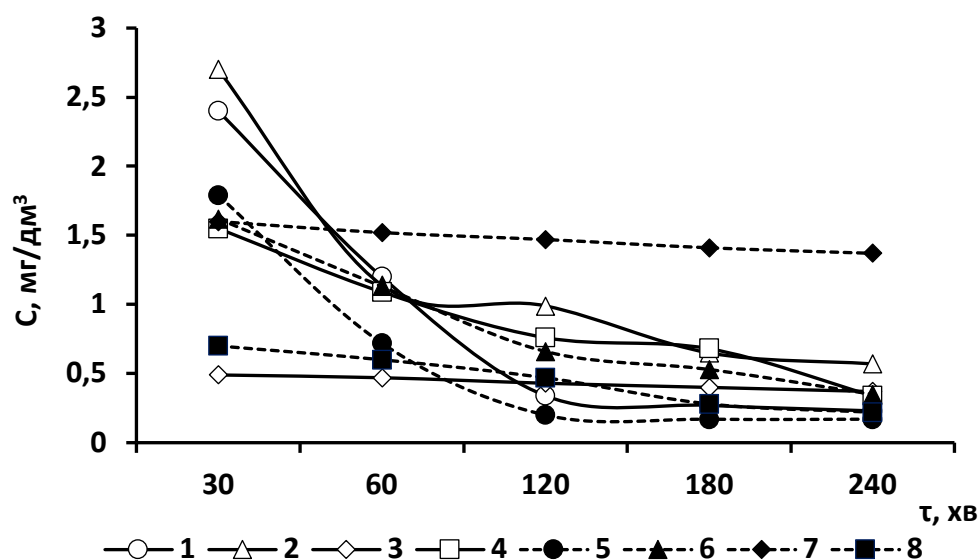


Рисунок 5.6 – Залежності залишкової концентрації нафти у водах різної мінералізації ($[нафта]=100 \text{ мг/дм}^3$) від складу води (солоня $[NaCl]=30 \text{ г/дм}^3$ (5, 6, 7, 8); водопровідна (1, 2, 3, 4)), часу її обробки модифікованим алкілімідазоліном магнетитом з масовою часткою 1,0 % та його робочих доз (50 мг/дм^3 (1, 5); 100 мг/дм^3 (2, 6); 150 мг/дм^3 (3, 7); 200 мг/дм^3 (4, 8))

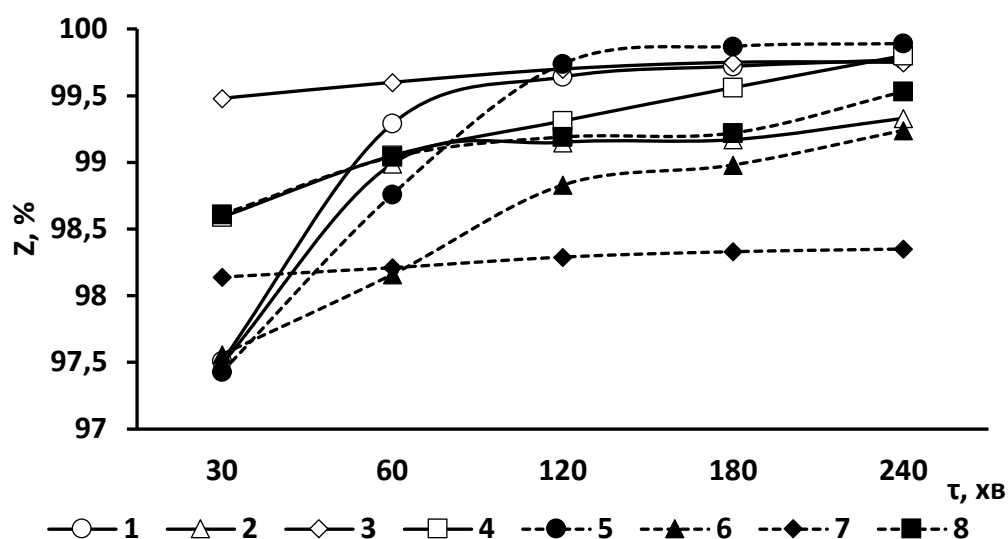


Рисунок 5.7 – Залежності ступеня очищення води від нафти у водах різної мінералізації ($[нафта]=100 \text{ мг/дм}^3$) від складу води (солоня $[NaCl]=30 \text{ г/дм}^3$ (5, 6,

7, 8); водопровідна (1, 2, 3, 4)), часу її обробки модифікованим алкілімідазоліном магнетитом з масовими частками 0,5 % та його робочих доз (50 мг/дм³ (1, 5); 100 мг/дм³ (2, 6); 150 мг/дм³ (3, 7); 200 мг/дм³ (4, 8))

За таких же умов, зі зміною тільки масової частки гідрофобізуючого агента до 1,0 % залишковий вміст нафти суттєво не змінюється і знаходить в межах 0,27–0,68 мг/дм³, що відповідає ступеню очищення води 99,73–99,32 % (рис. 5.8).

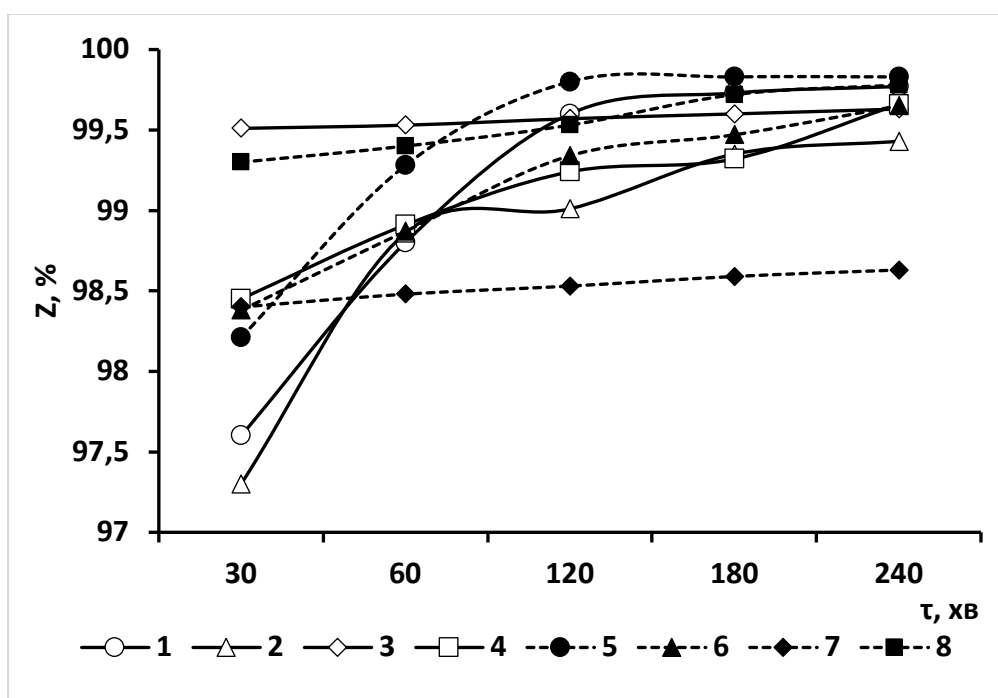


Рисунок 5.8 – Залежності ступеня очищення води від нафти у водах різної мінералізації ([нафта]=100 мг/дм³) від складу води (солоня [NaCl]=30 г/дм³ (5, 6, 7, 8); водопровідна (1, 2, 3, 4)), часу її обробки модифікованим алкілімідазоліном магнетитом з масовими частками 1,0 % та його робочих доз (50 мг/дм³ (1, 5); 100 мг/дм³ (2, 6); 150 мг/дм³ (3, 7); 200 мг/дм³ (4, 8))

Слід відмітити, що концентрація сорбенту 150 мг/дм³ забезпечує найкращі показники в будь-якому з досліджуваних періодів обробки води: від 30 хвилин до 200 хвилин. Навіть в перші 30 хвилин контакту нафтовмісної води з

сорбентом концентрація забруднювача зменшується до $0,52 \text{ мг/дм}^3$ (0,5 % масової частки) та $0,49 \text{ мг/дм}^3$ (1,0 % масової частки), забезпечуючи ступінь очищення на рівні 99,48 % та 99,51 % відповідно.

В разі обробки сорбентом мінералізованої води ефективність її очищення загалом ідентична ефективності очищення прісної води. І 3 години контакту рідини з сорбентом також достатньо для такого типу вод. За три години контакту нафтовмісної солоної води з даним магнетитом (масова частка 0,5 %) в робочих концентраціях $5\text{--}200 \text{ мг/дм}^3$ вміст нафти зменшується до $0,13\text{--}0,78 \text{ мг/дм}^3$. При цьому ступінь очищення води становить 99,89–99,22 %. Збільшення масової частки гідрофобізуючого агента до 1,0 % сприяє більшому видаленню забруднювача з води за інших однакових умов. При цьому залишкова концентрація нафти через 3 години контакту становить $0,17\text{--}0,28 \text{ мг/дм}^3$ ($Z=99,83\text{--}99,72 \%$).

Наступна частина досліджень була присвячена встановленню впливу рН середовища на ефективність вилучення нафти з нафтовмісних вод як прісних, так і солоних із застосуванням модифікованого алкілімідазоліном магнетиту. Умови проведення досліджень базувалися на попередньо отриманих результатах, а саме: модифіковані алкілімідазоліном магнетити з масовими частками гідрофобізуючого агента 0,5 % та 1,0 %, робоча доза сорбенту 150 мг/дм^3 , час контакту розчинів з сорбентом 3 години. рН середовища змінювали в широкому діапазоні: від 3 до 11. Результати досліджень представлені на рисунку 5.9.

Зміна рН середовища суттєво впливає на ефективність видалення нафти з води. У більшій мірі це спостерігається для слабо- і сильномінералізованих вод 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 в 12 разів: з $1,84 \text{ мг/дм}^3$ (рН 3) до $0,15 \text{ мг/дм}^3$ (рН 11), а в разі обробки солоної води вміст нафти зменшується в 5 разів: з $2,56 \text{ мг/дм}^3$ (рН 3) до $0,5 \text{ мг/дм}^3$ (рН 11).

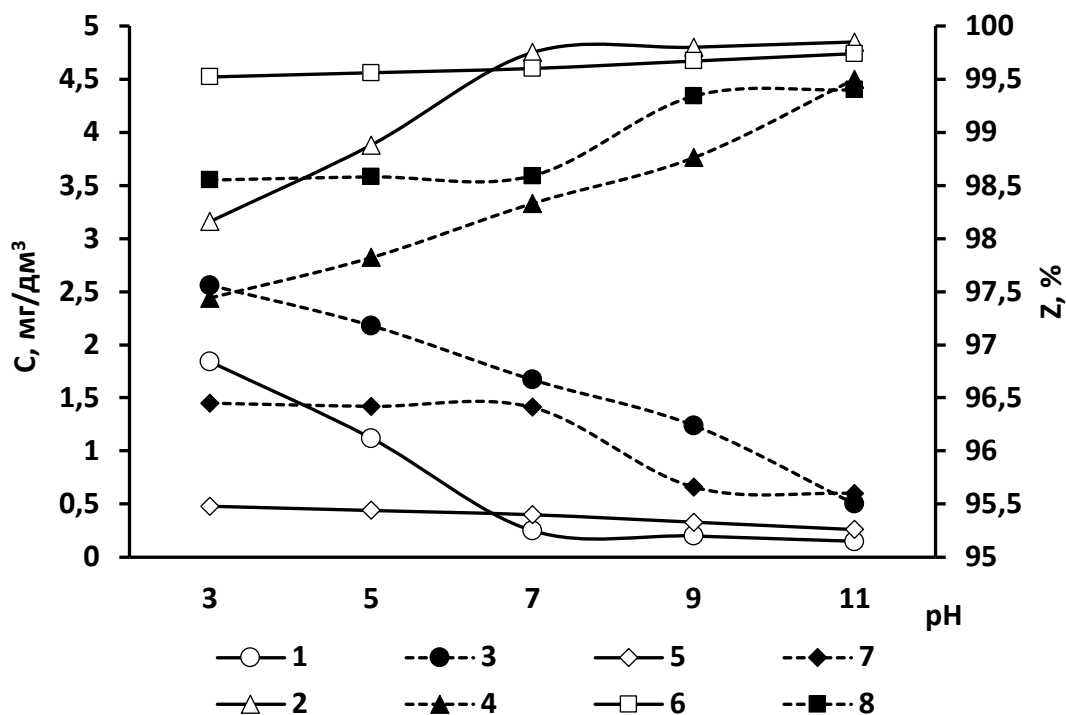


Рисунок 5.9 – Зміна концентрації нафти у водах різної мінералізації (1, 3, 5, 7) ($[\text{нафта}] = 100 \text{ мг/дм}^3$) і ступеня видалення нафти з води (2, 4, 6, 8) залежно від складу води (солоня $[\text{NaCl}] = 30 \text{ г/дм}^3$ (3, 4, 7, 8); водопровідна (1, 2, 5, 6)), маси гідрофобізуючого агента модифікованого алкілімідазоліном магнетиту (0,5 % (1, 2, 3, 4); 1,0 % (5, 6, 7, 8)) в концентрації 150 мг/дм^3 та pH середовища ($\tau = 3 \text{ год}$)

Збільшення масової частки у модифікованому магнетиті до 1,0 % забезпечує відносно стабільний ступінь очищення води від нафти при різних значеннях pH в разі обробки прісної води. При цьому ступінь очищення становить 99,52 % (pH 3) та 99,74 (pH 11), залишкові концентрації нафти складають відповідно $0,48 \text{ мг/дм}^3$ (pH 3) та $0,26 \text{ мг/дм}^3$ (pH 11).

Для мінералізованої води при використанні даного модифікованого магнетиту за однакових інших умов суттєве зменшення вмісту нафти спостерігається при pH більше 7. За менших pH залишкові концентрації забруднювача практично не змінюються [12].

Висновки до розділу 5

1. З метою гідрофобізації магнетиту для очищення нафтовмісних вод проведено його модифікацію шляхом внесення сульфанолу або алкілімідазоліну у кількості 0,5 % та 1,0 % по масі в структуру сорбента безпосередньо під час синтезу магнетиту.

2. Показано, що модифікований алкілімідазоліном (поверхнево-активною речовиною катіонного типу) магнетит з масовими частками гідрофобізуючого агента 0,5 % та 1,0 % в концентраціях від 50 до 200 мг/дм³ забезпечує достатньо високий ступінь видалення нафти зі слабо- та сильномінералізованих вод. Ступінь очищення води досягає 97,5–99,8 %.

3. Доведено, що ефективність модифікованого сульфонолом (поверхнево-активною речовиною аніонного типу) магнетиту більша за ефективність класичного магнетиту лише за високих значень концентрацій (200 мг/дм³) і лише в прісній воді.

4. Встановлено, що достатній час контакту для забезпечення максимального ступеню очищення воднонафтових розчинів з модифікованим магнетитом становить 3 години для вод різної мінералізації.

5. Показано, 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.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі виконано дослідження з метою мінімізації негативного впливу водного транспорту на природні водойми шляхом попереднього очищення суднових нафтовмісних стічних вод перед їх скидом у гідросферу.

1. На основі численних досліджень визначено ефективності застосування алюмінієвих коагулянтів в процесах очищення прісних та солоних нафтовмісних вод. Ступінь вилучення нафти з води при використанні алюмінієвих коагулянтів суттєво залежить від вихідної мінералізації води, хімічного складу та дози коагулянту. Ранжування алюмінієвих коагулянтів щодо ефективності видалення нафти з нафтовмісних вод за однакових вихідних параметрів знаходиться в наступному порядку зменшення: гідроксид алюмінію, гідроксохлорид алюмінію, сульфат алюмінію;

2. З огляду на отримані результати встановлено, що комбіноване використання алюмінієвих коагулянтів та бентоніту характеризується мінливістю ефективності, яка залежить від вихідної мінералізації води, типу та дози коагулянту, концентрації сорбенту. За даних умов обробки в прісній воді залишкові концентрації нафти зменшується у 1,5–2,5 рази у порівнянні з результатами очищення води за допомогою лише коагулянтів. Для очищення солоних нафтовмісних вод комплексна обробка коагулянтом та бентонітом недоцільна.

3. На основі проведених досліджень встановлено, що комплексна обробка води алюмінієвими коагулянтами та активованим вугіллям залежить від типу та дози коагулянту, концентрації сорбенту та мінералізації води. В маломінералізованих водах комплексна обробка води доцільна при одночасному використанні сульфату алюмінію та сорбенту. Сумісне використання гідроксиду алюмінію та активованого вугілля взагалі є недоцільним. Для видалення нафти з мінералізованої води рекомендовано комбінацію активованого вугілля з

гідроксохлоридом алюмінію. Застосування інших алюмінієвих коагулянтів в комплексі з активованим вугіллям є недоцільним.

4. На підставі аналізу результатів очищення нафтовмісних прісних та солоних вод з використанням терморозширеного графіту доведено, що застосування даного сорбенту забезпечує очищення вод до вимог нормативних документів для скиду в поверхневі водойми ($0,3 \text{ мг/дм}^3$) при дозі 50 мг/дм^3 , а при концентрації 100 мг/дм^3 дозволяє очищувати води для безпечного функціонування рибогосподарських водних об'єктів ($0,05 \text{ мг/дм}^3$).

5. Шляхом обробки нафтовмісних вод електрокоагуляційним методом із застосуванням алюмінієвих та залізних анодів доведено, що видалення нафти на 98–99 % забезпечується за перші 15 хвилин. Збільшення тривалості обробки води до 45 хвилин найбільше сприяє підвищенню ступеню видалення забруднювача у солоних водах із використанням алюмінієвого аноду.

6. На основі порівняння ефективностей очищення слабомінералізованих та сильномінералізованих воднонафтових розчинів електрофлотаційним методом з допомогою залізних та алюмінієвих анодів встановлено, що позитивний ефект досягається протягом 15 хвилин практично незалежно від типу металу аноду. Проте ефективність вилучення нафти залежить від мінералізації води, з більшим ступенем очищення для солоної води. В прісних водах краще проявляє ефективність залізний анод, вкритий шаром магнетиту.

7. Розроблено та проведено оцінку гідрофобізованих магнетитів для очищення нафтовмісних вод. Найбільшу ефективність очищення як прісних, так і солоних вод проявляє магнетит, модифікований алкілімідозоліном. При збільшенні вмісту гідрофобізуючого агента в магнетиті зменшується вплив рН середовища на ефективність очищення вод.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Вознюк М.Б. Забезпечення екологічної безпеки експлуатації водного транспорту / М.Б. Вознюк, Т.О. Шаблій // Матеріали XXII Міжнародної науково-практичної конференції «Екологія. Людина. Суспільство» (20-21 травня, 2021 р., м. Київ, Україна). – С. 106–110.
2. Вознюк М.Б. Ефективність очищення води від нафти алюмінієвими коагулянтами / М.Б. Вознюк, Т.О. Шаблій // Вісник НТУУ «КПІ імені Ігоря Сікорського». Серія: Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. – 2023. – №1(22). – С. 37–51.
3. Shabliy T. Determination of the efficiency of water purification from oil pollution by the coagulation method / T. Shabliy, M. Vozniuk, Y. Noschova // The 12th International scientific and practical conference «Progressive research in the modern world» (August 17-19, 2023) BoScience Publisher, Boston, USA. 2023. – P. 50–53.
4. Vozniuk M. Evaluation of the effectiveness of treatment water emulsions from oil by physico-chemical methods / M. Vozniuk, T. Shabliy // Вісник Хмельницького національного університету. – 2023. – №4. – С. 65–72.
5. Shabliy T. Alternative Ways of Extracting Oil from Water Bodies / T. Shabliy, O. Ivanenko, M. Vozniuk, O. Snigur, O. Kozhan, Y. Nosachova // Journal of Ecological Engineering. – 2023. – №24(11). – P. 127–134.
6. Vozniuk M. Electrochemical Purification of Oil-Containing Shipping Waters / M. Vozniuk, T. Shabliy, M. Gomelya, L. Sirenko, D. Sidorov // Journal of Ecological Engineering. – 2023. – №24(7). – P. 246–253.
7. Shabliy T. Study of the peculiarities of the application of the electrochemical method of cleaning oil-containing waters / T. Shabliy, M. Vozniuk, Y. Noschova, I. Makarenko // Proceedings of the 3rd International Scientific and Practical Conference «Progressive Science and Achievements» (September 26-28, 2023). Doha, Qatar. 2023. – P. 180-184.

8. Шаблій Т.О. Вивчення умов електрохімічного очищення нафтовмісних вод / Т.О. Шаблій, М.Б. Вознюк, Ю.В. Носачова // Матеріали XV Міжнародної науково-технічної конференції «Проблеми екології та енергозбереження» (21–22 вересня, 2023 р., м. Миколаїв, Україна). – С.146–148.

9. Вознюк М.Б. Електрохімічне очищення нафтовмісних вод судноплавства / М.Б. Вознюк, Т.О. Шаблій, М.Д. Гомеля, І.М. Макаренко // Матеріали VIII Міжнародної науково-практичної конференції «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти» (9–10 листопада, 2023 р., м. Київ, Україна). – С. 52–54.

10. Vozniuk M. Evaluation of the electroflotation efficiency for the oil-containing shipping waters treatment / M. Vozniuk, T. Shabliiy // Bulletin of National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute». Series «Chemical Engineering, Ecology and Resource Saving». – 2023. – №3(22). – С. 74–84.

11. Vozniuk M., Shabliiy T. Electroflotation treatment of water from oil products / M. Vozniuk, T. Shabliiy // XII наукова конференція «Наукові підсумки 2023».

12. Vozniuk M. Magnetosorption Purification of Water from Petroleum Products / M. Vozniuk, T. Shabliiy, M. Gomelya, L. Sirenko, D. Sidorov // Journal of Ecological Engineering. – 2023. – №24(11). – P. 155–162.

13. Вознюк М.Б. Ефективність магнітосорбційного очищення нафтовмісних вод / М.Б. Вознюк, Т.О. Шаблій, М.Д. Гомеля, Д. Е. Бенатов // Матеріали XXIII Міжнародної науково-практичної конференції «Екологія. Людина. Суспільство» (30 листопада, 2023 р., м. Київ, Україна). – С. 106–110.

14. Промислова екологія: навч. посіб. / С.О. Апостолук та ін. – 2-ге вид., виправл. і доповн. – Київ: Знання. – 2012. – 430 с.

15. Водопідготовка: навч. посіб. / В.В. Дорощенко, І.Г. Коцюба, Т.О. Єльнікова, О.І. Уваєва. – Житомир: Державний університет «Житомирська політехніка». – 2020. – 153 с.

16. Зарецька А.К. Технологія використання палива, нафти і води: курс лекцій. – Керч: Видавництво Керченського державного морського технологічного університету. – 2014.
17. Aini Amran N. Oil–Water Separation Techniques for Bilge Water Treatment [Електронний ресурс] / N. Aini Amran, S. Nor Adibah Mustapha // In Resources of Water. – 2020. – Режим доступу до ресурсу: <https://www.intechopen.com/chapters/72671>.
18. Xianhua F. Understanding the effect of skim oil recycle on the water/oil separation in steam assisted gravity drainage operations / Xianhua F. // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2020. – №192. – P. 107233.
19. Malakhov O. V. New technology for ship bilge and oily water separation [Електронний ресурс] / O. V. Malakhov, O. M. Palagin, A. I. Naydyonov, K. A. Lykhoglyad, A. V. Bondarenko // Engineering Reports published by John Wiley & Sons Ltd. – 2023. – Режим доступу до ресурсу: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/eng2.12751>.
20. Luis Alfonso Díaz-Secades. Abatement of bilge dumping: Another piece to achieve Maritime Decarbonization [Електронний ресурс] / Luis Alfonso Díaz-Secades // Societal Impacts. – 2024. – Vol. 3.– Режим доступу до ресурсу: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S294969772400002X>.
21. Chenguang L. Measurement and Calculation of Dirty Oil Amount in Bilge Water Treated by Oily Water Separator / Chenguang L., Qizhi Y., Jianglong W., Xiumin C., X. Y. // Second International Conference on Transportation Information and Safety. – 2013. – P. 2382-2387
22. Olsen A. Oily water separator / Alexander Arnfinn Olsen // Introduction to Ship Engine Room Systems. – NY: Routledge: Taylor & Francis Ltd (GB). – 2023. – 18 p.
23. Сорокіна К. Б. Теоретичні основи технології очистки води (Теоретичні основи водопідготовки) : конспект лекцій / К. Б. Сорокіна. – Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова. – 2016. – 128 с.

24. Sobolciak, P. Materials and Technologies for the Tertiary Treatment of Produced Water Contaminated by Oil Impurities through Nonfibrous Deep-Bed Media: A Review / Sobolciak, P., Popelka, A.; Tanvir, A., Al-Maadeed, M.A., Adham, S., Krupa, I. // *Water*. – 2020. – № 12. – P. 3419.
25. Zhang D. Measurement and Calculation of Dirty Oil Amount in Bilge Water Treated by Oily Water Separator / Zhang D., Wu W., Zhang L. // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2017. – Vol. 164 (1). – P. 012028
26. Bhushan B. Bioinspired oil-water separation approaches for oil spill clean-up and water purification / Bharat Bhushan // *Philos Trans A Math Phys Eng Sci*. – 2019. – Vol. 377(2150). – P. 20190120.
27. Abuhasel K. Oily Wastewater Treatment: Overview of Conventional and Modern Methods, Challenges, and Future Opportunities / Abuhasel K., Kchaou M., Alquraish M., Munusamy Y., Jeng, Y.T. // *Water*. – 2021. – Vol. 13 (7). – P. 980.
28. Singh C.J. Fibrous coalescence filtration in treating oily wastewater: A review / Singh CJ, Mukhopadhyay S, Rengasamy RS. // *Journal of Industrial Textiles*. – 2022. – Vol. 51(3). – P. 3648S–3682S.
29. Zhang Q. Coalescence separation of oil water emulsion on amphiphobic fluorocarbon polymer and silica nanoparticles coated fiber-bed coalescer / Qian Zhang, Lei Li, Lixia Cao, Yanxiang Li, Wangliang Li. // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. – 2021. – Vol. 36. – P. 29–37. – ISSN 1004-9541.
30. Очищення води флотацією. Лабораторний практикум: навч. посіб. для студ. / уклад.: М. Д. Гомеля, Т. О. Шаблій, Ю. В. Носачова. – Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського. – 2022. – 53 с.
31. Wang C. Separation of emulsified crude oil from produced water by gas flotation: A review / Ce Wang, Lü Yuling, Chao Song, Dechong Zhang, Feng Rong, Limin He. // *The Science of The Total Environment*. – 2022. – Vol. 845. – P. 157304.

32. Saththasivam J. An overview of oil-water separation using gas flotation systems / Saththasivam Jayaprakash, Loganathan Kavithaa, Sarp Sarper. // *Chemosphere*. – 2016. – Vol. 144. – P. 671-80.
33. Oliveira H.A. Separation of emulsified crude oil in saline water by flotation with micro- and nanobubbles generated by a multiphase pump / Oliveira H.A., Azevedo A.C., Etchepare R., Rubio J. // *Water Sci Technol*. – 2017. – Vol. 76 (10). – P. 2710–2718.
34. Azevedo A. Raw water clarification by flotation with microbubbles and nanobubbles generated with a multiphase pump / Azevedo A., Etchepare R., Rubio J. // *Water Sci Technol*. – 2017. – Vol. 75(10). – P. 2342–2349.
35. Nikfar M.H. A two-stage dissolved air flotation saturator configuration for significant microbubble improvement / Nikfar MH, Parsaeian H, Amani Tehrani A, Kouhestani A, Masoumi Isfahani H, Bazargan A. // *Environ Technol*. – 2023. – Vol. 44(9). – P. 1228–1237.
36. M. Karhu, Enhanced DAF in breaking up oil-in-water emulsions, *Separation and Purification Technology* / M. Karhu, T. Leiviskä, J. Tanskanen // *Separation and Purification Technology*. – 2014. – Vol. 122. – P. 231–241. – ISSN 1383–5866.
37. Etchepare R. Separation of emulsified crude oil in saline water by dissolved air flotation with micro and nanobubbles / R. Etchepare, H. Oliveira, A. Azevedo, J. Rubio // *Separation and Purification Technology*. – 2017. – Vol. 186. – P. 3261–332. – ISSN 1383–5866.
38. Tang M.D. Preparation of polymeric aluminum ferric silicate for the pre-treatment of oily wastewater through response surface method / Tang Mengdan, Zhu Chengyu, Sun Yongjun, Xu Yanhua, Zheng Huadong, Xiao Xuefeng, Sun Wenquan, Wu Huifang, Liu Cuiyun // *Desalination and water treatment*. – 2017. – Vol. 65. – P. 284–293.

39. Melo M. V. Flotation techniques for oily water treatment. *Environmental technology* / Melo M., Sant'anna G., Massarani G. // *Environ Technol.* – 2003. – Vol. 24. – P. 867-76.
40. Maksymiuk M. The use of flotation method for purification of wastewaters contaminated with oil products / Mariia Maksymiuk, Tetiana Kravchuk, Olha Titova, Olena Kosenko, Olena Spaska. *Water&Water Purification Technologies. Scientific and Technical News.* – 2021. – Vol. 29 – № 1. – P. 11–19.
41. World Data Lab. Water Scarce Countries: Present And Future [Електронний ресурс] / World Data Lab. – 2019. – Режим доступу до ресурсу: <https://worlddata.io/water-scarce-countries-present-and-future/>.
42. Wu, Y. Efficient purification of oily wastewater by a single-stage filtration with diatomite/carbon membranes [Ефективне очищення маслянистих стічних вод за допомогою одноступеневої фільтрації діатомітовими/вуглецевими мембранами] / Yonghong Wu, Rui Yao, Xueqian Hong, Bing Zhang, Tonghua Wang // *Desalination and water treatment.* – 2021. – Vol. 230. – P. 193–203
43. Yang S. Clay-Coated Meshes with Superhydrophilicity and Underwater Superoleophobicity for Highly Efficient Oil/Water Separation / Shaolin Yang, Cheng Zhen, ngfang Li, Panpan Fu, Maohui Li, Youjun Lu, Zhilin Sheng // *Materials (Basel).* – 2023. – Vol. 16(12). – P. 4396.
44. Tausif Ahmad. Optimal synthesis of high fouling-resistant PVC-based ultrafiltration membranes with tunable surface pore size distribution and ultralow water contact angle for the treatment of oily wastewater / Tausif Ahmad, Chandan Guria, Ajay Mandal // *Separation and Purification Technology.* – 2021. – Vol. 257 – P. 117829
45. El-Samak A.A. Designing Flexible and Porous Fibrous Membranes for Oil Water Separation-A Review of Recent Developments / El-Samak A.A. , Ponnammma D., Hassan M.K., Ammar A., Adham S., Al-Maadeed M.A.A., Karim A. // *Polymer Reviews.* – 2020. – Vol. 60 (4) – P. 671–716.

46. Xue Chen. Preparation of superhydrophobic mesh and application in multi-stage parallel oil/water separation system / Xue Chen, Qian Chen, Xiaomeng Ma, Jun Yu, Jun Yuan // *Journal of Dispersion Science and Technology*. – 2020. – Vol. 41 (1). – P. 39-46
47. Zhang Xuemei. Facile fabrication of superhydrophobic fly ash-coated mesh for oil-water separation / Zhang Xuemei, Fu Feng, Gao Xiaoming, Hou Xiufang, Niu Fengxing // *Journal of Dispersion Science and Technology*. – 2022. – Vol. 43(2). – P. 237-242
48. Padaki M. Membrane technology enhancement in oil–water separation. A review / Padaki M, Surya Murali R, Abdullah MS, Misdan N, Moslehyani A, Kassim MA, et al // *DESALINATION*. – 2015. – Vol. 357 (Supplement C). – P. 197-207.
49. Xiafu Shi. Fouling and cleaning of ultrafiltration membranes: A review / Xiafu Shi, Galit Tal, Nicholas P. Hankins, Vitaly Gitis // *Journal of Water Process Engineering*. – 2014. – Vol. 1. – P. 121-138
50. Xiaoying Zhu. Effective and low fouling oil/water separation by a novel hollow fiber membrane with both hydrophilic and oleophobic surface properties / Xiaoying Zhu, Wenting Tu, Kin-Ho Wee, Renbi Bai // *Journal of Membrane Science*. – 2014. – Vol. 466. – P. 36–44.
51. Manouchehri M. A comprehensive review on state-of-the-art antifouling super(wetting and anti-wetting) membranes for oily wastewater treatment / Massoumeh Manouchehr // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2024. – Vol. 323. – 103073.
52. Конспект лекцій з дисципліни «Технології очистки та утилізації промислових стоків та викидів» (Частина II) для здобувачів спеціальності 161 - «Хімічні технології та інженерія», 162 - «Біотехнології та біоінженерія» / укладач: Бесянська О.Р. – Кам'янське: ДДТУ. – 2022. – 82 с.
53. Фізико-хімічні основи процесів очищення води: підручник / М.Д. Гомеля, Т.О. Шаблій, Я.В. Радовенчик. – Київ: Видавничий дім «Кондор». – 2019. – 256 с.

54. Nutiu E. Waste water treatment using a new type of coagulant / Nutiu E. – Procedia technology. – 2015. – №19. – P. 479–482.
55. Khalid M. Mousa. Oilfield Produced Water Treatment by Coagulation /Flocculation Processes Treatment of oily water containing different salts using surfactants View project OPHTHALMOLOGY View project Oilfield Produced Water Treatment by Coagulation /Flocculation Processes / Khalid M. Mousa, Ali A Al-Hasan. – The Second Conference of Post Graduate Researches College of Engineering. – Al-Nahrain Univ., Baghdad, Iraq - 4th Oct. 2017.
56. Chuanliang Zhao. Application of coagulation/flocculation in oily wastewater treatment: A review / Chuanliang Zhao, Junyuan Zhou, Yi Yan, Liwei Yang, Guohua Xing et. al // Science of The Total Environment. – 2021. – Vol. 765. – 142795
57. Alkhazraji, COAGULATION/FLOCCULATION PROCESS FOR OILY WASTEWATER TREATMENT / Hussein Ali Jabbar Alkhazraji, Alatabe Mohammed Jaafar Ali // Journal of Engineering and Sustainable Development. – 2021. – Vol. 25. – P. 3-68.
58. Alatabe. Treatment Oilfield Produced Water using Coagulation/Flocculation Process / Hussein Ali Jabbar, Mohammed Jaafar Ali Alatabe // Pollution. – 2021. – Vol. 7 (4). – P. 787-797.
59. Farajnezhad H. Coagulation treatment of wastewater in petroleum industry using poly aluminum chloride and ferric chloride / Farajnezhad H., Gharbani P. // International Journal of Research and Reviews in Applied Sciences. – 2012. – Vol. 13(1). – P. 306–310.
60. Hongmei Cui. A Application progress of enhanced coagulation in water treatment / Hongmei Cui, Xing Huang, Zhongchen Yu, Ping Chen, Xiaoling Cao // RSC Adv. – 2020. – Vol. 10. – P. 20231-20244
61. Zhang Huili. Preparation of polyaluminium silicate sulphate by gravity supercritical method and its coagulation in oily sewage / Zhang Huili, Yu Hailin, Deng Jinjun, Wu Lingmin et. al // Chemosphere. – 2022. – Vol. 313. – 137504.

62. Huili Zhang. Evaluation of new hydrophobic association inorganic composite material as coagulant for oilfield wastewater treatment / Huili Zhang, Hailin Yu, Chunlong Sun, Yanbin Tong, Jinjun Deng et. al // *Separation and Purification Technology*. – 2021. – Vol. 275. –119126. – ISSN 1383–5866

63. US Patent Application for Coagulation of oil in water and the resulting floating semisolid complex Patent Application [Электронный ресурс] / Application #20130008079 issued January 10, 2013. – Режим доступа до ресурсу: <https://patents.justia.com/patent/20130008079>.

64. Bruno R. Bench scale continuous coagulation-flocculation of saline industrial wastewater contaminated by hydrocarbons / Bruno R., Campo M.G., Giustra M., De Marchis G., Di Bella // *Journal of Water Process Engineering*. – 2020. – Vol. 34. – 101156. – ISSN 2214–7144.

65. Imron M.F. Future challenges in diesel biodegradation by bacteria isolates: A review / Imron M.F., Kurniawan S.B., Ismail N.I., Abdullah S.R.S. // *Journal of Cleaner Production* – 2020. – Vol. 251. –119716.

66. Tomljenovic L. Aluminum and Alzheimer's disease: After a century of controversy, is there a plausible link / Lucija Tomljenovic // *J. Alzheimer's Dis.* – 2011. – № 23. – P. 567–598.

67. Ismail N.I. Applying rhizobacteria consortium for the enhancement of *Scirpus grossus* growth and phytoaccumulation of Fe and Al in pilot constructed wetlands / Ismail N.I., Abdullah S.R.S., Idris M., Kurniawan S.B., Effendi Halmi M.I., et. al. // *Journal of environmental management*. – 2020. – № 267. – 110643.

68. Ali M. Comparative Study between Indigenous Natural Coagulants and Alum for Microalgae Harvesting / Ali M., Mustafa A., Saleem M. // *Arabian Journal for Science and Engineering*. – 2019. – № 44. – P. 6453–6463.

69. Irhayyim O.A. Performance of Chitosan from Mushroom as Biocoagulant Agent for Kaolin and Palm Oil Mill Effluent Wastewater / Irhayyim O.A. // Master's Thesis, Universiti Putra Malaysia, Selangor, Malaysia. – 2017.

70. Sha'arani S. Removal efficiency of Gram-positive and Gram-negative bacteria using a natural coagulant during coagulation, flocculation, and sedimentation processes / Azizan S.N.F., Md Akhir F.N., Muhammad Yuzir M.A., Othman N, Zakaria Z., et. al. // *Water Sci. Technol.* – 2019. – Vol. 80 (9). – P. 1787–1795.
71. Agbovi H. K. Biopolymer flocculants ad oat hull biomass to aid the removal of orthophosphate in wastewater treatment / Agbovi H. K., Wilson L. D., Tabil L. G. // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2017. – Vol. 56. – P. 37–46.
72. Bhalkaran S. Investigation of Self-Assembly Processes for Chitosan-Based Coagulant-Flocculant Systems: A Mini-Review / Bhalkaran Savi, Wilson Lee D // *International journal of molecular sciences.* – 2016. – Vol. 17 (10). – 1662.
73. Lester-Card E. A green approach for the treatment of oily steelworks wastewater using natural coagulant of *Moringa oleifera* seed / Graham Smith, Gareth Lloyd, Chedly Tizaoui // *Bioresource Technology Reports.* – 2023. – Vol. 22. – 101393. – ISSN 2589-014X
74. Abdelfattah A. Investigation of the viable role of oil sludge-derived activated carbon for oily wastewater remediation / Amari Abdelfattah, Noreen Ayesha, Osman Haitham, Sammen Saad Sh., Al-Ansari Nadhir, Salman Hayder Mahmood // *Frontiers in Environmental Science.* – 2023. – Vol. 11. – P. 1-13.
75. Yuan T. Revealing petroleum-water-CO₂ emulsion stability by NMR about oil recovery and carbon storage / Tongwei Yuan, Diansheng Wang, Hongguang Sui // *Geoenergy Science and Engineering.* – 2024. – Vol. 233. – P. 212479. – ISSN 2949-8910.
76. Хохотва А.П. Очистка нефтесодержащих вод окислением на композиционном угольном сорбенте // *Вісник НТУ «ХПІ». Серія «Нові рішення в сучасних технологіях».* – 2018. - №26 (1302). – С. 109–114.
77. Xiaobing LI. Adsorption of oil from waste water by coal: characteristics and mechanism / Xiaobing LI, Chunjuan ZHANG, Jiongtian LIU // *Mining Science and Technology (China).* – 2010. – Vol. 20. – Issue 5. – P. 778–781. – ISSN 1674-5264

78. Дегтяр М. В. Особливості очищення стічних вод від нафтопродуктів / М. В. Дегтяр, В. Ю. Сидорова // V Міжнародна науково-технічна конференція «Вода. Екологія. Суспільство» (1-2.10.2020)

79. Павлюх Л.І. Удосконалення технології очищення від нафтопродуктів, шляхом модифікації дисперсних сорбентів на основі бентонітових глин та черепашнику / Л.І. Павлюх // // Нафт. і газова пром-сть. – 2013. – № 1 – С. 54–56.

80. Basma I. Waisi. Activated carbon nanofiber nonwoven for removal of emulsified oil from water / Basma I. Waisi, Jason T. Arena, Nieck E. Benes, Arian Nijmeijer, Jeffrey R. McCutcheon // Microporous and Mesoporous Materials,. – 2020. – Vol. 296. – 109966. – ISSN 1387-1811.

81. Rana Malhas. Oil content removal from oil water emulsion by super magnetic nanoparticles / Rana Malhas, Taiyeba Alamgir, Abrar Benhusain, Nadeen Alotaibi, Noor Alhaddad // Journal of Water Process Engineering. – 2023. – Vol. 55. – P. 104246. – ISSN 2214-7144.

82. Fard AK. Enhancing oil removal from water using ferric oxide nanoparticles doped carbon nanotubes adsorbents / Fard AK, Rhadfi T, Mckay G, Al-marri M, Abdala A, Hilal N, et al. // Chemical Engineering Journal. – 2016. – Vol. 293. – P. 90–101.

83. Pranjali P. Das, Ankush D. Sontakke, Mihir Kumar Purkait, Chapter 2 - Electrocoagulation process for wastewater treatment: applications, challenges, and prospects / Editor(s): Maulin P. Shah // Development in Wastewater Treatment Research and Processes. Elsevier. – 2023. – P. 23–48. – ISBN 9780323956840.

84. Li Yu. A review of treating oily wastewater / Li Yu, Mei Han, Fang He // Arabian Journal of Chemistry. – 2013. – №265.

85. Karhu M. Bench scale electrocoagulation studies of bio oil-in-water and synthetic oil-in-water emulsions / M. Karhu, V. Kuokkanen, T. Kuokkanen, J. Rämö // Separation and Purification Technology. – 2012. – Vol. 96. – P. 296-305. – ISSN 1383-5866

86. Shokri Aref. A critical review in electrocoagulation technology applied for oil removal in industrial wastewater / Aref Shokri, Mahdi Sanavi Fard // *Chemosphere*. – 2022. – Vol. 288. – Part 2. – P. 132355. – ISSN 0045-6535.
87. Mohtashami R. Electroflotation for Treatment of Industrial Wastewaters: A Focused Review / Mohtashami R., Shang J.Q. // *Environ. Process*. – 2019. – Vol. 6. – P. 325–353.
88. Kolesnikov V.A. Electroflotation in Wastewater Treatment from Oil Products, Dyes, Surfactants, Ligands, and Biological Pollutants: A Review / Kolesnikov, V.A., Il'in, V.I. & Kolesnikov, A.V. // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. – 2019. – Vol. 53. – P. 251–273.
89. Arora A. Treatment of Waste Water through Electrocoagulation Treatment of Waste Water through / Arora A., Rajwant K., Amandeep K., Narendra S., Sangeeta S. // *Pollution Research*. – 2018. – Vol. 37. – Issue 2. – P. 394–403.
90. Atousa Ghaffarian Khorram. Electrochemical-based processes for produced water and oily wastewater treatment: A review / Atousa Ghaffarian Khorram, Narges Fallah, Bahram Nasernejad, Neda Afsham, Mahdi Esmaelzadeh, Vahid Vatanpour // *Chemosphere*. – 2023. – Vol. 338. – P. 139565. – ISSN 0045-6535.
91. Adamović S. Measurement of copper deposition by electrocoagulation/flotation from waste printing developer / Savka Adamović, Miljana Prica, Božo Dalmacija, Marijana Kragulj Isakovski, Đurđa Kerkez, et. al. // *Measurement*. – 2019. – Vol. 131. – P. 288-299. – ISSN 0263-2241.
92. Mao Yi. Examining Current and Future Applications of Electrocoagulation in Wastewater Treatment / Mao Yi, Yaqian Zhao, Sarah Cotterill // *Water*. – 2023. – Vol. 15. – № 8. – P. 1455.
93. AlJaberi F.Y. Assessment of an electrocoagulation reactor for the removal of oil content and turbidity from real oily wastewater using response surface method / F.Y. AlJaberi, B.A. Abdulmajeed, A.A. Hassan, M.L. Chadban // *Recent Innovations in Chemical Engineering (Formerly Recent Patents on Chemical Engineering)*. – 2020. – Vol. 13 (1). – P. 55-71.

94. AlJaberi F.Y. Electrocoagulation treatment of high saline oily wastewater: evaluation and optimization / Forat Yasir AlJaberi, Shaymaa A. Ahmed, Hasan F. Makki // *Heliyon*. – 2020. – Vol. 6. – Issue 6. – e03988. – ISSN 2405-8440.
95. Guillermo J. Simultaneous removal of oil and grease, and heavy metals from artificial bilge water using electro-coagulation/flotation / Guillermo J. Rincón, Enrique J. La Motta // *Journal of Environmental Management*. – 2014. – Vol. 144. – P. 42–50. – ISSN 0301-4797.
96. Mehmet Sinan Bilgili. Batch and continuous treatability of oily wastewaters from port waste reception facilities: A pilot scale study / Mehmet Sinan Bilgili, Mahir Ince, Gamze Tasar Tari, Elanur Adar, Vahit Balahorli, Senol Yildiz // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2016. – Vol. 760. – P. 119–126. – ISSN 1572-6657.
97. Soeprijanto. Treatment of oily bilge water by electrocoagulation process using aluminum electrodes / Soeprijanto, Perdani, Adela, Nury, Dennis & Pudjiastuti, Lily // *Proceedings of the 3rd International Seminar on Fundamental and Application of Chemical Engineering*. – 2017. – Vol. 1840. – P. 110015.
98. Kubra Ulucan. Electrocoagulation Process Application in Bilge Water Treatment Using Response Surface Methodology / Kubra Ulucan, Harun Akif Kabuk, Fatih Ilhan, Ugur Kurt // *International Journal of Electrochemical Science*. – 2014. – Vol. 9. – Issue 5. – P. 2316–2326. – ISSN 1452-3981
99. Genc A. Treatment of emulsified oils by electrocoagulation: pulsed voltage applications / A. Genc, B. Bakirci // *Water Sci. Technol.* – 2015. – Vol. 71 (8). – P. 1196-1202.
100. Pajootan E. Binary system dye removal by electrocoagulation from synthetic and real colored wastewaters / Elmira Pajootan, Mokhtar Arami, Niyaz Mohammad Mahmoodi // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. – 2012. – Vol. 43. – Issue 2. – P. 282–290. – ISSN 1876-1070.

101. M. Priya, J. Jeyanthi Removal of COD , oil and grease from automobile wash water effluent using electrocoagulation technique // Microchemical Journal. – 2019. – Vol. 150. – P. 104070.

102. Saad H. Ammar. Oilfield produced water treatment in internal-loop airlift reactor using electrocoagulation/flotation technique / Saad H. Ammar, A.S. Akbar // Chinese Journal of Chemical Engineering. – 2018. – Vol. 26 (4). – P. 879–885.

103. Kadier A. A state-of-the-art review on electrocoagulation (EC): An efficient, emerging, and green technology for oil elimination from oil and gas industrial wastewater streams / Abudukeremu Kadier, Zakaria Al-Qodah, Gulizar Kurtoglu Akkaya, Dongsheng Song, Juan M. Peralta-Hernández, et. al. // Case Studies in Chemical and Environmental Engineering. – 2022. – Vol. 6. – P. 100274. – ISSN 2666–0164.

104. Medeiros A.D.M. Oily Wastewater Treatment: Methods, Challenges, and Trends / Medeiros A.D.M., Silva Junior C.J.G., Amorim J.D.P., Durval I.J.B., Costa A.F.S., Sarubbo L.A. // Processes. – 2022. – Vol. 10. – P. 743.

105. Chapter 4 – Electroflotation / Editor(s): Carlos Alberto Martínez-Huitle, Manuel Andrés Rodrigo, Onofrio Scialdone Géssica de O. Santiago Santos, Marilia M. de Salles Pupo, Vanessa M. Vasconcelos, et. al. // Electrochemical Water and Wastewater Treatment. – Butterworth-Heinemann. – 2018. – P. 77–118. – ISBN 9780128131602.

106. Adetunji A.I. Treatment of industrial oily wastewater by advanced technologies: a review / Adetunji, A.I., Olaniran, A.O. // Applied Water Science. – 2021. – Vol. 11. – № 98.

107. . Sayed K. Bioremediation of Total Petroleum Hydrocarbons (TPH) by Bioaugmentation and Biostimulation in Water with Floating Oil Spill Containment Booms as Bioreactor Basin / Sayed K., Baloo L., Sharma N.K. // International Journal of Environmental Research and Public Health. – 2021. – Vol. 18. – P. 2226.

108. Lakhan Kumar, Navneeta Bharadvaja. Chapter 6 - Enzymatic bioremediation: a smart tool to fight environmental pollutants / Editor(s): Pankaj Bhatt

// Smart Bioremediation Technologies. – Academic Press. – 2019. – P. 99-118. – ISBN 9780128183076.

109. Khalid FE. Bioremediation of Diesel Contaminated Marine Water by Bacteria: A Review and Bibliometric Analysis / Khalid FE, Lim ZS, Sabri S, Gomez-Fuentes C, Zulkharnain A, Ahmad SA // Journal of Marine Science and Engineering. – 2021. – Vol. 9(2). – P. 155.

110. Cong-Yu Ke. Bioremediation of oily sludge by solid complex bacterial agent with a combined two-step process / Cong-Yu Ke, Fang-Ling Qin, Zhi-Gang Yang, Jun Sha, Wu-Juan Sun, Jun-Feng Hui, et. al. // Ecotoxicology and Environmental Safety. – 2021. – Vol. 208. – P. 111673. – ISSN 0147-6513.

111. Syed Fariq Fathullah Syed Yaacob. Synthesis and characterizations of magnetic bio-material sporopollenin for the removal of oil from aqueous environment / Syed Fariq Fathullah Syed Yaacob, Nur Syuhada Abd Razak, Tan Tiek Aun, Siti Khalijah Mahmad Rozi, Arniza Khairani Mohd Jamil, Sharifah Mohamad // Industrial Crops and Products. – 2018. – Vol. 124. – P. 442–448. – ISSN 0926-6690.

112. Ameen F. Treatment of oily bilge waste water using marine fungi / Fuad Ameen, Ali A. Al-Homaidan // Journal of King Saud University – Science. – 2023. – Vol. 35. – Issue 9. – P. 102929. – ISSN 1018-3647.

113. Ткаченко І. Використання в суднових енергетичних установках технології гідродинамічної суперкавітації для розділення і очищення вод, що містять нафту / Ткаченко І. // Вісник Одеського національного морського університету. – 2020. – № 62. – С. 130–141.

114. Zsolt László Kiss. Treatment of model oily produced water by combined pre-ozonation–microfiltration process / Zsolt László Kiss, Ildikó Kovács, Gábor Veréb, Cecilia Hodúr, Zsuzsanna László // Desalination and Water Treatment. – 2016. – Vol. 57:48-49. – P. 23225–23231.

115. HU Zhuo-qi. Treatment of emulsified oily wastewater by magnetic graphite oxide and magneto-induced enhanced effect / Zhuo-qi HU, Quan-yuan // China

Environmental Science. – 2020. – Vol. 40. – Issue 7. – P. 2970–2977. – ISSN 1000-6923.

116. Wang G. Fabrication, characterisation and magneto-responsive performance of manganese ferrite nanospheres for fast separation of oil slicks from water surfaces / Guangshuo Wang, Xiaoxiong Li, Yingying Ma, Yusen He, Junxian Hou, et. al. // *Ceramics International*. – 2023. – Vol. 49. – Issue 20. – P.32962-32970. – ISSN 0272-8842.

117. Chen Z. Superhydrophobic PDMS@PEI-cCNTs wood with Joule heat and demulsification capability for oil-water emulsion separation / Zhuohan Chen, Xiaojing Su, Kunquan Li, Rongxuan Chen, Zhixuan Lai, et. al. // *Progress in Organic Coatings*. – 2023. – Vol. 185. – P. 107960. – ISSN 0300-9440.

118. Renjie Li, Linhua Rao, Jianzhen Zhang, Liguang Shen, Yanchao Xu, Xiujia You, Bao-Qiang Liao, Hongjun Lin, Novel in-situ electroflotation driven by hydrogen evolution reaction (HER) with polypyrrole (PPy)-Ni-modified fabric membrane for efficient oil/water separation, *Journal of Membrane Science*, Volume 635, 2021, 119502, ISSN 0376-7388, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119502>.

119. Laura S. Pérez. Oil refinery wastewater treatment using coupled electrocoagulation and fixed film biological processes / Laura S. Pérez, Oscar M. Rodriguez, Silvia Reyna, José Luis Sánchez-Salas, J. Daniel Lozada, et. al. // *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*. – 2016. – Vol. 91. – P. 53–60. – ISSN 1474-7065.

120. You Zhaoyang. Effective treatment of emulsified oil wastewater by the coagulation–flotation process / You Zhaoyang, Xu Haiyang, Sun Yongjun, Zhang Shujuan, Zhang Li. // *RSC Advances*. – 2018. – Vol. 8. – P. 40639–40646.

121. Волков К. Г., кер. доц.Ткаченко І.В. Використання в суднових енергетичних установках технології гідродинамічної суперкавітації для розділення і очищення вод, що містять нафту / К. Г. Волков, І.В. Ткаченко // *Матеріали науково-технічної конференції молодих дослідників «Суднові*

енергетичні установки: експлуатація та ремонт». – Одеса: НУ «ОМА». – 2019. – Р. 67–71.

122. Ankita Mazumder. Electric field assisted membrane separation for oily wastewater with a novel and cost-effective electrocoagulation and electroflotation enhanced membrane module (ECEFMM) / Ankita Mazumder, Zinnia Chowdhury, Dwaipayan Sen, Chiranjib Bhattacharjee // Chemical Engineering and Processing - Process Intensification. – 2020. – Vol. 151. – P. 107918. – ISSN 0255-2701.

123. . Bilge water separation by membrane distillation / Gryta Marek // Separation and Purification Technology. – 2020. – Vol. 237. – P. 116332. – ISSN 1383-5866.

124. Eru UJ. Analysis of Physico-Chemical and Microbiological Parameters of Ship Generated Wastewater From Vessels in Apapa Seaport Nigeria / Eru UJ, Nwagu Chibueze O, Charles Odeyovwi O, Nwolozi CN, Okechukwu JA. // Ecol Conserv Sci. – 2023. – Vol. 3(4). – 555619.

125. Ulucan K. Electrocoagulation process application in bilge water treatment using response surface methodology / Ulucan K, Kabuk H. A., Ilhan F., Kurt U. // International Journal of Electrochemical Science. – 2014. – Vol. 9(5). – P. 2316.

126. Öz Ç. Treatment of Bilge Water by Fenton Oxidation Followed by Granular Activated Carbon Adsorption / Öz Ç, Çetin E. // Water. – 2021. – Vol. 13(19). – P. 2792.

127. Santisi S. Isolation and Characterization of Oil-Degrading Bacteria from Bilge Water / Santisi Santina, Gentile Gabriella, Volta Anna, Bonsignore Martina, Mancini Giuseppe, et.al. – 2015. – Vol. 2. – P. 45-49.

128. Ameen F. Oily bilge water treatment using indigenous soil bacteria: Implications for recycling the treated sludge in vegetable farming / Ameen Fuad, Al-Homaidan Ali // Chemosphere. – 2023. – Vol. 334. – 139040.

129. Хохотва О.П. Розробка комплексу технічних заходів по захисту водойм від забруднення нафтопродуктами. Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук. – 2004. – 135 с.

130. Wells A. F. Structural Inorganic Chemistry / A. F. Wells. – Oxford: Oxford University Press, 1984. – 1382 p.

131. Strativnov E.V. 2015. Design of Modern Reactors for Synthesis of Thermally Expanded Graphite / Strativnov Eugene // Nanoscale Research Letters. – 2015. – Vol. 10. – № 245.

132. Набиванець Б.Й. Аналітична хімія природного середовища / Б.Й. Набиванець, В.В. Сухан, Л.В. Калабіна – К. :Либідь. – 1996. – 201 с.

133. Брановицкая С.В. Вычислительная математика в химии и химической технологии/ С.В. Брановицкая, Р.Б. Медведев, Ю.Я. Находько// Экотехнологии и ресурсозбережение. –1999. – 216 с

134. Максимюк М. Р. Нафтове забруднення поверхневих вод та шляхи подолання його наслідків / М.Р. Максимюк, Д.І. Міцкевич, А.І. Міцкевич // Наукові праці. Техногенна безпека. – 2014. – №221(233). – С. 37–40.

135. International convention for the prevention of pollution from ships, 1973 as modified by the Protocol of 1978, or «MARPOL 73/78» [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: <http://www.marpoltraining.com/MMSKOREAN/MARPOL/intro/index.htm>.

136. Водний Кодекс України. Введений в дію постановою Верховної Ради України від 06.06.95 № 214-95-ВР [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/213/95-вр#Text>.

137. Про затвердження Правил охорони внутрішніх морських вод і територіального моря від забруднення та засмічення. Постанова Кабінету Міністрів України Правила, Нормативи, Вимоги від 29.02.1996 р. № 269. [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/269-96-п#Text>.

138. Про затвердження Правил запобігання забрудненню із суден внутрішніх водних шляхів України [Текст]: Наказ Міністерства транспорту та зв'язку України від 13.08.2007 р. №694. [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: https://ips.ligazakon.net/document/view/re14434?ed=2007_08_13.

139. Nugroho T. F. Analysis of port-based discharge water treatment of ships, case Study: PT. TPS. / Nugroho T. F., Baheramsyah A., Trikurnia N. A. // International Journal of Marine Engineering Innovation and Research. – 2019. – Vol. 3(4). – P. 141–47.

140. Дембович Б. І. Забруднення океанів нафтою та нафтопродуктами / Б. І. Дембович, С. В. Яворська // Біорізноманіття та роль тварин в екосистемах: Матеріали VII Міжнародної наукової конференції. – Дніпропетровськ: Адверта. – 2013. – С. 45-48.

141. United States. National Transportation Safety Board. Grounding of the U.S. tankship, Exxon Valdez on Bligh Reef, Prince William Sound near Valdez, Alaska, March 24, 1989 [microform] / National Transportation Safety Board The Board. – Available to the public through the National Technical Information Service Washington, D.C. [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: <https://catalogue.nla.gov.au/catalog/4047450>

142. Про затвердження Гігієнічних нормативів якості води водних об'єктів для задоволення питних, господарсько-побутових та інших потреб населення. Наказ Міністерства охорони здоров'я України від 02.05.2022 № 721 [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0524-22#Text>.

143. Державні санітарні норми та правила «Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною» (ДСанПіН 2.2.4-171-10). Наказ міністерства охорони здоров'я України від 12.05.2010 № 400 [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0452-10#Text>

144. Directive 2008/56/EC of the European Parliament and of the Council of 17 June 2008 establishing a framework for community action in the field of marine environmental policy (Marine Strategy Framework Directive) // Official Journal of the European Union. – 2008. – L 164/19.

145. Оцінка забруднення морських екосистем токсичними речовинами за дескрипторами рдмс, надання уточнених критеріїв оцінки дес та визначення статусу екологічного стану морських водних масивів відповідності дес з визначенням їх тенденції. Аналіз гідрофізичних характеристик українських вод чорного моря та їх ролі у формуванні екологічного стану моря / УкрНЦЕМ. – 2022. – 46 с.

146. Directive 2013/39/EU of the European Parliament and of the Council of 12 August 2013 amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy. Official Journal of the European Union. – 2013. – L 226.

147. Національна доповідь про стан навколишнього природного середовища в Україні у 2019 році. – 2019. – 559 с.

148. Office of Enforcement and Compliance Assurance EPA / A Guide for Ship Scrappers: Tips for Regulatory Compliance // Washington, D.C: US Environmental Protection Agency. – 2000. – Р. 4.1–4.42.

149. Шаблій Т.О., Радовенчик В.М., Гомеля М.Д. Застосування нових реагентів і технологій в промисловому водоспоживанні. – К.: Інфодрук, 2013. – 327 с.

150. Гомеля М.Д., Радовенчик В.М., Шаблій Т.О. Сучасні методи кондиціонування та очистки води в промисловості. – К.: Графіка, 2007. – 193 с.

151. Трус І.М. Маловідходні технології демінералізації води: монографія. – К.: Кондор-Видавництво. – 2016. – 252 с.

152. Грабітченко В.М. Комплексна переробка високомінералізованих стоків в екологічно безпеченому промисловому водоспоживанні. Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук. – 2017. – 234 с.

153. Шкавро З.М. Теорія та практика використання коагулянтів у технології водоочищення // Наукові записки НаУКМА. Хімічні науки і технології. – 2014. – Т.157. – С. 65–78.

154. Iqbala A. Coagulation efficiency comparison of natural and its blended coagulant with aluminium water treatment / Iqbala A, Zahra N. // *Desalination and Water Treatment*. – 2018. – №109. – P. 188–192.

155. Ярошенко К.К., Шабанов М.В. Ефективність коагуляційного очищення водних стоків керамічного виробництва // *Збірник наукових праць Інституту геохімії навколишнього середовища*. – К.: ІГНС. – 2011. – №19. – С. 95–101.

156. Шевченко Т.О., Пушкалова М.М. Вибір типу алюмовмісного коагулянту при підготовці питної води // *Тези доповідей та інформаційні матеріали V Міжнародної науково-технічної конференції «Вода. Екологія. Суспільство» (1–2 жовтня 2020 р., м. Харків)*. – Харків: ХНУМГ ім. О. М. Бекетова. – 2020. – С. 109–112.

157. Janna H. Effectiveness of using natural materials as a coagulant for reduction of water turbidity in water treatment // *World Journal of Engineering and Technology*. – 2016. – №4. – P. 505–516.

158. Ряшенко Б.П. Аналіз процесу глибокого очищення трюмних вод суден з урахуванням кінетичної теорії гетерокоагуляції ДЛФО/Суднові енергетичні установки: наук. -техн. сб. – 2011. – №28. – С. 43–53.

159. Almojjly A. Removal of Oil from Oil-Water Emulsion by Hybrid Coagulation/Sand Filter as Pre-Treatment / Almojjly A., Johnson D., Oatley-Radcliffe D.L., Hilal N. // *Journal of Water Process Engineering*. – 2018. – №26. – P. 17–27.

160. Parhamfar M. Investigation of Oil-in-Water Emulsions Treatment by Crude Oil Degrading Bacteria and Coagulation with Cationic Polyacrylamide / Parhamfar M., Bayat Z., Parhamfar M. Hassanshahian M., Hosseini S. S. // *Journal of Petroleum & Environmental Biotechnology*. – 2018. – №9(2). – P. 1–7.

161. Кириченко О.В. Оцінка метрологічних характеристик результатів визначення нафтопродуктів у воді методом екстракційної інфрачервоної фотометрії / Кириченко О.В., Мальований М.С., Полюжин І.П. // *Науковий вісник НЛТУ України*. – 2009. – №19(12). – С. 324–329.

162. Ivanenko O.I., Nosachova Yu.V., Ovsiankina V.O., Vember V.V. *Technoecology: Textbook*. – Kyiv: Publishing House «Condor», 2022. – 388 p.
163. Aswathy P. Removal of organics from bilge water by batch electrocoagulation process / Aswathy P., Gandhimathi R., Ramesh S.T., Nidheesh P.V. // *Separation and Purification Technology*. – 2016. – №159. – P. 108–11.
164. Cerqueira A.A. Effects of direct and alternating current on the treatment of oily water in an electroflocculation process / Cerqueira A.A., Souza P.S.A., Marques M.R.C. // *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. – 2014. – №31. – P. 693–701.
165. Gobbi L.C.A. Electrocoagulation with polarity switch for fast oil removal from oil in water emulsions / Gobbi L.C.A., Nascimento I.L., Muniz E.P., Rocha S.M.S., Porto P.S. S // *Journal of Environmental Management*. – 2018. – Vol. 23. – P. 119–125.
166. El-Ashtoukhy E-S. Z. Oil removal from oil-water emulsion by electrocoagulation in a cell with rotating cylinder anode / El-Ashtoukhy E-S. Z., Fouad Y.O. // *Electrochemistry*. – 2014. – Vol. 82. – Issue 11. – P. 974–978.
167. Nonato T.C.M. The optimization of the electroflotation process using DSA® electrodes for treating the simulated effluent of produced water from oil production / Nonato T.C.M., Alves A.A.A., Broock W.F., Dalsasso R.L., Sens M.L. // *Desalination and Water Treatment*. – 2017. – № 70. – P. 139–146.
168. Горбов В.М. Порівняльна оцінка енергоефективності методів очищення баластних вод / Горбов В.М., Мітенкова В.С., Тимофєєва А.С. // *Науковий вісник Херсонської державної морської академії*. – 2013. – №1 (8). – P. 35-44.
169. Ulucan K. Comparative study of electrochemical wastewater treatment processes for bilge water as oily wastewater: A kinetic approach / Ulucan K., Kurt U. // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2015. – Vol. 747. – P. 104–111.

170. Mysore D. Oil/water separation technology-A review / Mysore D., Viraraghavan T., Jin, Y.C. // Journal of Residuals Science and Technology. – 2006. – Vol. 3. – P. 5–14.
171. Tao Zhang Recent progress and future prospects of oil-absorbing materials / Tao Zhang, Zhangdi Li, Yuanfei Lü, Yu Liu, Dongya Yang, Qiurong Li, Fengxian Qiu // Chinese Journal of Chemical Engineering. – 2019. – № 27(6). – P. 1282–1295.
172. Singh V. Oil sorption by raw cotton // Industrial and engineering chemistry research. – 2014. – №52(18). – P. 6277–6281.
173. Kochetov G. Determining the rational parameters for processing spent etching solutions by ferritization using alternating magnetic fields / Kochetov G., Samchenko D., Lastivka O., Derecha D. // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2022. – №3/10(117). – P. 21–28
174. Radovenchyk V.M. Removal of petroleum products from water by magnetite-based sorbents / Radovenchyk V.M., Romanenko M.I., Grinchuk S.V., Glushchenko A.S. // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2015. – №1/5(73). – P. 20–24.
175. Namdeo M. Magnetite nanoparticles as effective adsorbent for water purification. A review // Advances in Recycling & Waste Management: Open Access. – 2017. – №2 (3).
176. Stepova N. Colloid removal from aqua media via magnetite-based reagent / Nataliia Stepova, Olexandr Kushka // CHEMISTRY & CHEMICAL TECHNOLOGY. – 2011. – Vol. 5, № 2. – P. 155–160.
177. Elmobarak F. Application of Fe₃O₄ magnetite nanoparticles grafted in silica (SiO₂) for oil recovery from oil in water emulsions / Elmobarak F., Almomani F. // Chemosphere. – 2021. – № 265.
178. Barala S.K. Magnetite decorated activated carbon composites for water purification / Barala S.K., Arora M., Saina P., Parveen S. // Proceeding of international conference on recent trends in applied physics and material science: RAM. – 2013. – № 1536(1). – P. 1244–1245.

179. Guselnikova O. Magnetic polyurethane sponge for efficient oil adsorption and separation of oil from oil-in-water emulsions / Guselnikova O., Barras A., Addad A., Sviridova E., Szunerits S., Postnikov P., Boukherroub R. // Separation and Purification Technology. – 2020. – № 240. – 116627.

180. Lei Xia. Magnet-assisted selective oil removal from water in non-open channel and continuous oil spills clean-up / Lei Xia, Faze Chen, Zexin Cai, Jiaqi Chao, Yanling Tian, Dawei Zhang. // Separation and Purification Technology. – 2022. – № 282. – 120119.

ДОДАТОК А

АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ



ЗАТВЕРДЖУЮ

в. о. начальника ДУ «Держгидрографія»

Михайло ЧЕРЕПИНЕЦЬ

2024 року

Акт випробування методу електрофлотації для очищення лляльних вод від нафти

Ми, що нижче підписалися, представники Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» – завідуючий кафедри екології та технології рослинних полімерів професор Гомеля М. Д., професор кафедри екології та технології рослинних полімерів Шаблій Т. О., аспірант кафедри екології та технології рослинних полімерів Вознюк М. Б. та представник ДУ «Держгидрографія» – начальник відділу охорони праці Голуб В. І. склали цей акт про те, що було проведено дослідження ефективності використання методу електрофлотації для очищення нафтовмісних вод (лляльних вод), які були взяті як дослідний матеріал з судна, що експлуатується ДУ «Держгидрографія» на р. Дунай (стоянка судна м. Вилково, Одеська обл.).

Початкова концентрація нафти визначена після відстоювання (60 хв) та фільтрування (із застосуванням паперових фільтрів «синя стрічка») 120 мг/дм³.

Дослідження електрофлотаційного очищення води проводили за нормальних температурних режимів в статичних умовах, ($U=15$ В, $j=0,49$ А/дм²) в однокамерному електролізері об'ємом 500 см³. В якості катода була використана металева пластина з легованої сталі 12Х18Н10Т. В якості аноду – залізний електрод попередньо вкритий шаром магнетиту. Для цього залізну пластину кип'ятили у розчині лугу (рН 9,5) при температурі 100 °С протягом трьох годин. Загальний час електролізу склав 60 хв.

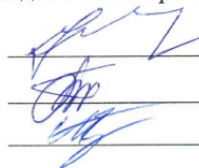
З постійним інтервалом часу (15 хвилин) відбирали проби очищеної води, відфільтровували (із застосуванням паперових фільтрів «синя стрічка»), визначали рН середовища та залишкову концентрацію нафти. Залишкову концентрацію нафти визначали екстракційно-спектрофотометричним методом із застосуванням в якості екстрагента чотирьохлористого вуглецю (CCl₄). Розчином порівняння був відповідний розчинник. За отриманими результатами розраховували ступінь видалення нафти з води (Z , %) за формулою $Z = \left(1 - \frac{c}{c_0}\right) \cdot 100$, %. Результати представлені в таблиці.

Таблиця. Ефективність використання залізного електроду вкритого шаром магнетиту в якості аноду при електрофлотатійному очищенні нафтовмісної води.

Час електролізу, хв	U, В	pH	C _{нафти кін.} , мг/л	Z, %
15	15	6	2,11	97,89
30	15	6,1	1,85	98,15
45	15	7,3	0,42	99,48
60	15	8,6	0,25	99,72

Представлені результати дають можливість зробити висновок, що для очищення лляльних вод від нафти використання методу електрофлотації з визначеними робочими параметрами процесу є досить ефективним, та можливе його застосування в технологічних схемах очищення нафтовмісних вод.

Від КПІ ім. Ігоря Сікорського

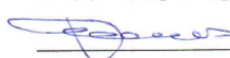


М. Д. Гомеля

Т. О. Шаблій

М. Б. Вознюк

Від ДУ «Держгідрографія»



В. І. Голуб

ДОДАТОК Б

Результати математичної обробки експериментальних даних

Таблиця Б.1 – Результати математичної обробки даних методом варіаційної статистики

Номер табл. (рис.)	Величина, що досліджується	Одиниці вимірюван ня	ΔX	$E_x, \%$
1	2	3	4	5
Табл. 4.1	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,029	0,913
Табл. 4.1	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,022	0,775
Табл. 4.1	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,029	1,225
Табл. 4.1	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,041	1,909
Табл. 4.1	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,026	1,841
Табл. 4.1	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,034	1,013
Табл. 4.1	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,050	1,676
Табл. 4.1	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,029	1,257
Табл. 4.1	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,029	2,216
Табл. 4.1	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,013	2,546
Табл. 4.1	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,029	1,296
Табл. 4.1	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,022	1,056
Табл. 4.1	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,029	1,423
Табл. 4.1	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,022	2,471
Табл. 4.1	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,013	2,238
Табл. 4.1	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,013	0,659
Табл. 4.1	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,029	1,935
Табл. 4.1	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,022	2,527
Табл. 4.1	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,013	1,527
Табл. 4.1	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,022	2,811
Табл. 4.1	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,029	1,029
Табл. 4.1	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,013	0,492
Табл. 4.1	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,029	1,363
Табл. 4.1	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,034	1,898

Рис. 4.7	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,013	0,801
Рис. 4.7	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,013	0,865
Рис. 4.7	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,003	2,290
Рис. 4.7	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,003	2,453
Рис. 4.7	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,013	0,838
Рис. 4.7	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,013	0,955
Рис. 4.7	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,002	4,497
Рис. 4.7	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,001	6,491
Рис. 4.7	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,013	0,443
Рис. 4.7	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,013	0,526
Рис. 4.7	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,013	1,967
Рис. 4.7	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,002	1,730
Рис. 4.7	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,022	1,102
Рис. 4.7	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,013	0,656
Рис. 4.7	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,013	1,039
Рис. 4.7	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,013	1,967
Рис. 4.9	Концентрація хлоридів у воді	г/дм ³	0,007	0,036
Рис. 4.9	Концентрація хлоридів у воді	г/дм ³	0,007	0,036
Рис. 4.9	Концентрація хлоридів у воді	г/дм ³	0,023	0,127
Рис. 4.9	Концентрація хлоридів у воді	г/дм ³	0,005	0,029
Рис. 4.9	Концентрація хлоридів у воді	г/дм ³	0,017	0,103
Рис. 4.9	Концентрація хлоридів у воді	г/дм ³	0,010	0,061
Рис. 4.9	Концентрація хлоридів у воді	г/дм ³	0,016	0,102
Рис. 4.9	Концентрація хлоридів у воді	г/дм ³	0,011	0,079
Рис. 4.9	Концентрація хлоридів у воді	г/дм ³	0,011	0,062
Рис. 4.9	Концентрація хлоридів у воді	г/дм ³	0,017	0,105
Рис. 4.9	Концентрація хлоридів у воді	г/дм ³	0,011	0,069
Рис. 4.9	Концентрація хлоридів у воді	г/дм ³	0,009	0,060
Рис. 4.9	Концентрація хлоридів у воді	г/дм ³	0,005	2,805
Рис. 4.9	Концентрація хлоридів у воді	г/дм ³	0,004	4,057
Рис. 4.9	Концентрація хлоридів у воді	г/дм ³	0,002	2,342
Рис. 4.9	Концентрація хлоридів у воді	г/дм ³	0,001	4,057
Рис. 4.9	рН води	одиниць	0,248	3,598
Рис. 4.9	рН води	одиниць	0,248	3,497
Рис. 4.9	рН води	одиниць	0,124	1,591
Рис. 4.9	рН води	одиниць	0,248	3,028

Рис. 4.9	рН води	одиниць	0,215	3,116
Рис. 4.9	рН води	одиниць	0,248	3,598
Рис. 4.9	рН води	одиниць	0,124	1,748
Рис. 4.9	рН води	одиниць	0,248	3,183
Рис. 4.9	рН води	одиниць	0,215	2,829
Рис. 4.9	рН води	одиниць	0,248	3,267
Рис. 4.9	рН води	одиниць	0,215	2,756
Рис. 4.9	рН води	одиниць	0,000	0,000
Рис. 4.9	рН води	одиниць	0,248	3,183
Рис. 4.9	рН води	одиниць	0,248	3,103
Рис. 4.9	рН води	одиниць	0,248	3,103
Рис. 4.9	рН води	одиниць	0,000	0,000
Рис. 4.10	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,013	0,782
Рис. 4.10	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,013	1,129
Рис. 4.10	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,001	1,442
Рис. 4.10	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,003	3,246
Рис. 4.10	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,013	0,652
Рис. 4.10	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,013	0,750
Рис. 4.10	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,013	1,213
Рис. 4.10	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,013	3,818
Рис. 4.10	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,013	0,895
Рис. 4.10	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,013	1,338
Рис. 4.10	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,013	1,603
Рис. 4.10	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,013	4,057
Рис. 4.10	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,013	1,180
Рис. 4.10	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,013	1,475
Рис. 4.10	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,003	1,374
Рис. 4.10	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,003	1,527
Рис. 4.12	Концентрація хлоридів у воді	г/дм ³	0,007	0,041
Рис. 4.12	Концентрація хлоридів у воді	г/дм ³	0,004	0,027
Рис. 4.12	Концентрація хлоридів у воді	г/дм ³	0,004	0,027
Рис. 4.12	Концентрація хлоридів у воді	г/дм ³	0,005	0,031
Рис. 4.12	Концентрація хлоридів у воді	г/дм ³	0,016	0,101
Рис. 4.12	Концентрація хлоридів у воді	г/дм ³	0,019	0,133
Рис. 4.12	Концентрація хлоридів у воді	г/дм ³	0,010	0,074
Рис. 4.12	Концентрація хлоридів у воді	г/дм ³	0,017	0,130

Рис. 4.12	Концентрація хлоридів у воді	г/дм ³	0,009	0,054
Рис. 4.12	Концентрація хлоридів у воді	г/дм ³	0,002	0,015
Рис. 4.12	Концентрація хлоридів у воді	г/дм ³	0,011	0,068
Рис. 4.12	Концентрація хлоридів у воді	г/дм ³	0,009	0,102
Рис. 4.12	Концентрація хлоридів у воді	г/дм ³	0,002	1,403
Рис. 4.12	Концентрація хлоридів у воді	г/дм ³	0,002	1,748
Рис. 4.12	Концентрація хлоридів у воді	г/дм ³	0,004	3,028
Рис. 4.12	Концентрація хлоридів у воді	г/дм ³	0,002	2,342
Рис. 4.12	рН води	одиниць	0,124	1,812
Рис. 4.12	рН води	одиниць	0,124	1,736
Рис. 4.12	рН води	одиниць	0,248	3,355
Рис. 4.12	рН води	одиниць	0,124	1,633
Рис. 4.12	рН води	одиниць	0,124	1,724
Рис. 4.12	рН води	одиниць	0,372	5,032
Рис. 4.12	рН води	одиниць	0,215	2,867
Рис. 4.12	рН води	одиниць	0,328	4,321
Рис. 4.12	рН води	одиниць	0,248	3,267
Рис. 4.12	рН води	одиниць	0,124	1,314
Рис. 4.12	рН води	одиниць	0,124	1,293
Рис. 4.12	рН води	одиниць	0,124	1,079
Рис. 4.12	рН води	одиниць	0,124	1,561
Рис. 4.12	рН води	одиниць	0,215	2,671
Рис. 4.12	рН води	одиниць	0,248	3,065
Рис. 4.12	рН води	одиниць	0,124	1,523
Рис. 4.13	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,022	1,388
Рис. 4.13	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,013	0,865
Рис. 4.13	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,005	3,352
Рис. 4.13	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,003	2,453
Рис. 4.13	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,013	0,782
Рис. 4.13	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,013	1,129
Рис. 4.13	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,003	3,816
Рис. 4.13	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,004	5,132
Рис. 4.13	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,013	0,838
Рис. 4.13	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,013	0,962
Рис. 4.13	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,004	8,211
Рис. 4.13	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,001	6,491

Рис. 4.15	Концентрація хлоридів у воді	г/дм ³	0,005	0,025
Рис. 4.15	Концентрація хлоридів у воді	г/дм ³	0,019	0,103
Рис. 4.15	Концентрація хлоридів у воді	г/дм ³	0,024	0,133
Рис. 4.15	Концентрація хлоридів у воді	г/дм ³	0,014	0,076
Рис. 4.15	Концентрація хлоридів у воді	г/дм ³	0,025	0,117
Рис. 4.15	Концентрація хлоридів у воді	г/дм ³	0,020	0,104
Рис. 4.15	Концентрація хлоридів у воді	г/дм ³	0,022	0,112
Рис. 4.15	Концентрація хлоридів у воді	г/дм ³	0,009	0,046
Рис. 4.15	Концентрація хлоридів у воді	г/дм ³	0,002	1,542
Рис. 4.15	Концентрація хлоридів у воді	г/дм ³	0,002	1,970
Рис. 4.15	Концентрація хлоридів у воді	г/дм ³	0,005	3,941
Рис. 4.15	Концентрація хлоридів у воді	г/дм ³	0,005	4,965
Рис. 4.15	Концентрація хлоридів у воді	г/дм ³	0,007	4,238
Рис. 4.15	Концентрація хлоридів у воді	г/дм ³	0,007	5,520
Рис. 4.15	Концентрація хлоридів у воді	г/дм ³	0,002	1,677
Рис. 4.15	Концентрація хлоридів у воді	г/дм ³	0,005	4,394
Рис. 4.15	рН води	одиниць	0,025	0,397
Рис. 4.15	рН води	одиниць	0,328	4,830
Рис. 4.15	рН води	одиниць	0,248	3,401
Рис. 4.15	рН води	одиниць	0,124	1,532
Рис. 4.15	рН води	одиниць	0,124	1,867
Рис. 4.15	рН води	одиниць	0,248	3,547
Рис. 4.15	рН води	одиниць	0,215	2,867
Рис. 4.15	рН води	одиниць	0,124	1,532
Рис. 4.15	рН води	одиниць	0,248	2,921
Рис. 4.15	рН води	одиниць	0,124	1,452
Рис. 4.15	рН води	одиниць	0,124	1,443
Рис. 4.15	рН води	одиниць	0,124	1,435
Рис. 4.15	рН води	одиниць	0,248	2,887
Рис. 4.15	рН води	одиниць	0,124	1,435
Рис. 4.15	рН води	одиниць	0,328	3,775
Рис. 4.15	рН води	одиниць	0,124	1,419
Рис. 4.16	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,041	1,623
Рис. 4.16	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,029	1,185
Рис. 4.16	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,013	0,733
Рис. 4.16	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,013	2,762

Рис. 4.16	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,022	1,785
Рис. 4.16	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,013	1,047
Рис. 4.16	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,011	5,389
Рис. 4.16	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,003	1,236
Рис. 4.16	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,022	1,256
Рис. 4.16	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,050	3,104
Рис. 4.16	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,022	5,354
Рис. 4.16	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,006	2,395
Рис. 4.16	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,013	0,434
Рис. 4.16	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,022	0,767
Рис. 4.16	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,022	1,046
Рис. 4.16	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,034	2,602
Рис. 4.16	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,022	1,716
Рис. 4.16	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,013	1,022
Рис. 4.16	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,005	5,028
Рис. 4.16	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,003	2,885
Рис. 4.17	Концентрація хлоридів у воді	г/дм ³	0,011	0,059
Рис. 4.17	Концентрація хлоридів у воді	г/дм ³	0,009	0,049
Рис. 4.17	Концентрація хлоридів у воді	г/дм ³	0,015	0,085
Рис. 4.17	Концентрація хлоридів у воді	г/дм ³	0,005	0,029
Рис. 4.17	Концентрація хлоридів у воді	г/дм ³	0,011	0,048
Рис. 4.17	Концентрація хлоридів у воді	г/дм ³	0,019	0,088
Рис. 4.17	Концентрація хлоридів у воді	г/дм ³	0,016	0,083
Рис. 4.17	Концентрація хлоридів у воді	г/дм ³	0,009	0,046
Рис. 4.17	Концентрація хлоридів у воді	г/дм ³	0,002	1,403
Рис. 4.17	Концентрація хлоридів у воді	г/дм ³	0,005	3,497
Рис. 4.17	Концентрація хлоридів у воді	г/дм ³	0,007	3,841
Рис. 4.17	Концентрація хлоридів у воді	г/дм ³	0,001	4,828
Рис. 4.17	Концентрація хлоридів у воді	г/дм ³	0,005	3,355
Рис. 4.17	Концентрація хлоридів у воді	г/дм ³	0,005	3,497
Рис. 4.17	Концентрація хлоридів у воді	г/дм ³	0,005	4,684
Рис. 4.17	Концентрація хлоридів у воді	г/дм ³	0,000	0,000
Рис. 4.17	рН води	одиниць	0,124	2,364
Рис. 4.17	рН води	одиниць	0,248	4,280
Рис. 4.17	рН води	одиниць	0,248	4,070
Рис. 4.17	рН води	одиниць	0,328	3,301

Рис. 4.17	pH води	одиниць	0,124	2,458
Рис. 4.17	pH води	одиниць	0,215	4,019
Рис. 4.17	pH води	одиниць	0,248	4,514
Рис. 4.17	pH води	одиниць	0,124	1,970
Рис. 4.17	pH води	одиниць	0,124	1,552
Рис. 4.17	pH води	одиниць	0,124	1,523
Рис. 4.17	pH води	одиниць	0,248	3,028
Рис. 4.17	pH води	одиниць	0,215	2,606
Рис. 4.17	pH води	одиниць	0,248	3,401
Рис. 4.17	pH води	одиниць	0,258	3,484
Рис. 4.17	pH води	одиниць	0,248	3,143
Рис. 4.17	pH води	одиниць	0,328	4,030
Рис. 4.18	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,041	1,623
Рис. 4.18	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,029	1,185
Рис. 4.18	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,013	0,733
Рис. 4.18	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,013	2,762
Рис. 4.18	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,029	1,152
Рис. 4.18	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,013	0,532
Рис. 4.18	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,022	1,441
Рис. 4.18	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,013	2,546
Рис. 4.18	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,022	1,785
Рис. 4.18	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,013	1,047
Рис. 4.18	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,011	5,389
Рис. 4.18	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,003	1,236
Рис. 4.18	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,013	0,955
Рис. 4.18	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,022	1,828
Рис. 4.18	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,013	4,477
Рис. 4.18	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,009	4,054
Рис. 4.18	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,022	1,256
Рис. 4.18	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,050	3,104
Рис. 4.18	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,022	5,354
Рис. 4.18	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,006	2,395
Рис. 4.18	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,026	1,555
Рис. 4.18	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,026	1,654
Рис. 4.18	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,013	3,091
Рис. 4.18	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,008	5,405

Рис. 5.9	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,013	3,246
Рис. 5.9	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,013	3,934
Рис. 5.9	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,013	4,993
Рис. 5.9	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,018	1,266
Рис. 5.9	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,013	0,914
Рис. 5.9	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,013	0,921
Рис. 5.9	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,013	1,967
Рис. 5.9	Залишкова концентрація нафти у воді	мг/дм ³	0,013	2,164

ДОДАТОК В

Математична обробка графічних матеріалів

Таблиця В.1 – Результати математичної обробки експериментальних кривих

Рисунок	Крива	Рівняння регресії	R ²
1	2	3	4
4.1	1	$y = -0,0225x^3 + 0,1589x^2 - 0,6986x + 3,762$	0,9855
	2	$y = 0,0225x^3 - 0,1589x^2 + 0,6986x + 96,238$	0,9855
	3	$y = 0,0108x^3 + 0,0032x^2 - 0,6476x + 2,622$	0,9776
	4	$y = -0,0108x^3 - 0,0032x^2 + 0,6476x + 97,378$	0,9776
	5	$y = -0,0308x^3 + 0,3739x^2 - 1,5652x + 3,276$	0,9968
	6	$y = 0,0308x^3 - 0,3739x^2 + 1,5652x + 96,724$	0,9968
4.2	1	$y = 0,0275x^3 - 0,2925x^2 + 0,49x + 1,938$	0,9736
	2	$y = -0,0275x^3 + 0,2925x^2 - 0,49x + 98,062$	0,9736
	3	$y = 0,0458x^4 - 0,4307x^3 + 1,1121x^2 - 0,7976x + 1,721$	0,9505
	4	$y = -0,0458x^4 - 0,4307x^3 + 1,1121x^2 - 0,7976x + 98,142$	0,9505
	5	$y = -0,0275x^3 + 0,1989x^2 - 0,4736x + 2,754$	0,9986
	6	$y = 0,0275x^3 - 0,1989x^2 + 0,4736x + 97,246$	0,9986
4.3	1	$y = -0,0233x^4 + 0,3369x^3 - 1,7186x^2 + 3,1155x + 1,1533$	0,9992
	2	$y = -0,0137x^4 + 0,226x^3 - 1,2407x^2 + 2,321x + 0,1733$	0,9964
4.4	1	$y = 0,0233x^4 - 0,3369x^3 + 1,7186x^2 - 3,1155x + 98,847$	0,9992
	2	$y = 0,0138x^4 - 0,226x^3 + 1,2407x^2 - 2,321x + 99,827$	0,9964
4.6	1	$y = 0,0033x^4 - 0,0572x^3 + 0,3975x^2 - 1,4062x + 2,29$	0,9981
	2	$y = 0,0085x^4 - 0,1306x^3 + 0,7297x^2 - 1,8983x + 2,3217$	0,9997

	3	$y = -0,0033x^4 + 0,0572x^3 - 0,3975x^2 + 1,4062x + 97,71$	0,9981
	4	$y = -0,0019x^5 + 0,025x^4 - 0,0888x^3 - 0,07x^2 + 1,0057x + 98,1$	0,9999
4.7	1	$y = 0,2542x^3 - 1,8415x^2 + 3,3268x$	0,9694
	2	$y = 0,2495x^3 - 1,7991x^2 + 3,2028x$	0,9774
	3	$y = 0,2064x^3 - 1,5161x^2 + 2,2457x + 2,153$	0,9804
	4	$y = -0,1325x^2 + 0,1755x + 2,0375$	0,9745
4.8	1	$y = -0,2373x^3 + 1,7111x^2 - 3,0248x + 99,8$	0,9632
	2	$y = -0,1819x^3 + 1,2774x^2 - 1,9951x + 99,2$	0,9526
	3	$y = -0,1898x^3 + 1,3876x^2 - 1,9483x + 97,65$	0,9775
	4	$y = 0,1325x^2 - 0,1755x + 97,963$	0,9745
4.9	1	$y = -0,1409x^2 + 0,2864x + 18,233$	0,9977
	2	$y = 0,05x^2 + 0,21x + 6,6$	0,9709
	3	$y = -0,1243x^2 - 0,1385x + 16,987$	0,9898
	4	$y = 0,175x^2 - 0,585x + 7,325$	0,9918
	5	$y = -0,1486x^3 + 0,9354x^2 - 2,3604x + 19,54$	0,9734
	6	$y = 0,1323x^2 - 0,4742x + 8$	0,9785
	7	$y = -0,0092x^3 + 0,066x^2 - 0,1797x + 0,29$	0,958
	8	$y = 0,0585x^3 - 0,4652x^2 + 1,201x + 7$	0,9969
4.10	1	$y = 0,1203x^3 - 0,7461x^2 + 0,6351x + 1,751$	0,9768
	2	$y = -0,1175x^2 + 0,0265x + 2,0975$	0,9967
	3	$y = -0,0025x^2 - 0,3425x + 1,7625$	0,9676
		$y = 0,1558x^3 - 1,1324x^2 + 2,0795x$	0,9999
4.11	1	$y = -0,0993x^3 + 0,5837x^2 - 0,2592x + 98$	0,9697
	2	$y = 0,1175x^2 - 0,0265x + 97,903$	0,9967
	3	$y = 0,355x + 98,225$	0,9675
	4	$y = -0,0927x^3 + 0,6459x^2 - 0,9533x + 99,254$	0,9856
4.12	2	$y = 0,25x + 6,625$	0,9921
	3	$y = 0,3017x^2 - 2,1833x + 17,271$	0,9976
	4	$y = -0,025x^2 + 0,255x + 6,975$	0,9943
	5	$y = -0,585x^3 + 2,5552x^2 - 2,9709x + 17,247$	0,9911
	6	$y = 0,6257x^3 - 4,6913x^2 + 11,631x$	0,9993
	7	$y = -0,0175x^3 + 0,1322x^2 - 0,3188x + 0,385$	0,9742
	8	$y = -0,0125x^2 + 0,1275x + 7,8375$	0,9943
4.13	1	$y = 0,2542x^3 - 1,8415x^2 + 3,3268x$	0,9694

	2	$y = 0,1311x^3 - 0,8289x^2 + 0,8268x + 1,624$	0,9801
	3	$y = 0,2495x^3 - 1,7991x^2 + 3,2028x$	0,9774
	4	$y = -0,1175x^2 + 0,0265x + 2,0975$	0,9967
	5	$y = 0,3885x^3 - 2,9202x^2 + 5,496x$	0,9991
	6	$y = -0,0025x^2 - 0,3425x + 1,7625$	0,9676
	7	$y = 0,1874x^3 - 1,5493x^2 + 3,366x$	0,9957
	8	$y = 0,1558x^3 - 1,1324x^2 + 2,0795x$	0,9999
4.14	1	$y = -0,2425x^2 + 0,5215x + 2,2725$	0,9925
	2	$y = 0,2425x^2 - 0,5215x + 97,728$	0,9925
	3	$y = 0,1946x^3 - 1,4293x^2 + 2,6521x$	0,9871
	4	$y = -0,1946x^3 + 1,4287x^2 - 2,6506x + 99,999$	0,9871
	5	$y = 0,2194x^3 - 1,6659x^2 + 3,1866x$	0,9884
	6	$y = 0,2194x^3 - 1,6659x^2 + 3,1866x + 99,256$	0,9884
	7	$y = -0,095x^2 - 0,041x + 1,795$	0,9661
	8	$y = 0,095x^2 + 0,041x + 98,205$	0,9661
4.15	1	$y = 0,2928x^2 - 2,0851x + 21,894$	0,9938
	2	$y = 0,0625x^2 + 0,2925x + 5,9125$	0,9967
	3	$y = 0,4615x^2 - 2,9749x + 23,927$	0,9742
	4	$y = 0,0625x^2 + 0,1725x + 6,4125$	0,9999
	5	$y = -0,0079x^3 + 0,0609x^2 - 0,1586x + 0,265$	0,9944
	6	$y = -0,0172x^3 + 0,133x^2 - 0,258x + 8,654$	0,9517
	7	$y = -0,026x^3 + 0,1965x^2 - 0,4509x + 0,4386$	0,968
	8	$y = 0,0081x^2 + 0,0065x + 8,6$	0,9742
4.16	1	$y = 0,1683x^3 - 1,6039x^2 + 3,8479x$	0,9781
	2	$y = -0,1683x^3 + 1,6039x^2 - 3,8479x + 100$	0,9781
	3	$y = 0,1904x^3 - 1,3907x^2 + 2,5629x$	0,958
	4	$y = -0,1904x^3 + 1,3907x^2 - 2,5629x + 100$	0,958
	5	$y = 0,2486x^3 - 1,8415x^2 + 3,449x$	0,99
	6	$y = 0,2486x^3 - 1,8415x^2 + 3,449x + 100$	0,99
	7	$y = -0,1925x^2 + 0,3835x + 2,8325$	0,9878
	8	$y = -0,1925x^2 + 0,3835x + 2,8325 + 100$	0,9878
	9	$y = 0,2067x^3 - 1,505x^2 + 2,7283x$	0,9565
	10	$y = 0,2067x^3 - 1,505x^2 + 2,7283x + 100$	0,9565
4.17	1	$y = 0,1508x^2 - 1,4175x + 20,562$	0,9967
	2	$y = 0,6849x^3 - 4,3267x^2 + 8,8388x$	0,9997
	3	$y = 0,5325x^2 - 4,1537x + 27,353$	0,9995

	4	$y = 0,125x^2 - 0,243x + 5,23$	0,9574
	5	$y = -0,0065x^2 - 0,0247x + 0,2105$	0,9936
	6	$y = -0,025x^2 + 0,205x + 7,825$	0,9857
	7	$y = -0,0225x^2 + 0,0675x + 0,1015$	0,9963
	8	$y = 0,0375x^2 + 0,1175x + 7,1125$	0,9571
	9	$y = -0,0022x^2 - 0,0096x + 0,1823$	0,9523
	10	$y = -0,4987x^3 + 3,6902x^2 - 6,9774x + 8,965$	0,9906
4.18	1	$y = -0,2202x^2 + 0,3809x + 2,521$	0,9869
	2	$y = -0,2425x^2 + 0,5215x + 2,2725$	0,9925
	3	$y = 0,1904x^3 - 1,3907x^2 + 2,5629x$	0,958
	4	$y = 0,1946x^3 - 1,4293x^2 + 2,6521x$	0,9871
	5	$y = 0,2486x^3 - 1,8415x^2 + 3,449x$	0,99
	6	$y = 0,2194x^3 - 1,6659x^2 + 3,1866x$	0,9884
	7	$y = -0,1925x^2 + 0,3835x + 2,8325$	0,9878
	8	$y = -0,095x^2 - 0,041x + 1,795$	0,9661
	9	$y = 0,2067x^3 - 1,505x^2 + 2,7283x$	0,9565
5.2	1	$y = -0,13x^2 + 0,312x + 2,21$	0,9955
	2	$y = 0,13x^2 - 0,312x + 97,79$	0,9955
	3	$y = 0,005x^2 - 0,551x + 2,275$	0,9521
	4	$y = -0,005x^2 + 0,551x + 97,725$	0,9521
5.3	1	$y = -0,245x^2 + 0,587x + 2,055$	0,9985
	2	$y = 0,2439x^3 - 1,7937x^2 + 3,4237x$	0,9862
	3	$y = -0,225x^2 + 0,453x + 2,23$	0,9917
	4	$y = 0,2008x^3 - 1,5054x^2 + 2,9264x$	0,9925
	5	$y = 0,0929x^3 - 0,6922x^2 + 1,3313x$	0,9904
	6	$y = 0,1656x^3 - 1,218x^2 + 2,3046x$	0,9824
	7	$y = -0,2625x^2 + 0,6035x + 2,2425$	0,9987
	8	$y = -0,1825x^2 + 0,4915x + 1,4525$	0,9843
5.4	1	$y = 0,245x^2 - 0,587x + 97,945$	0,9985
	2	$y = -0,2437x^3 + 1,7926x^2 - 3,4227x + 100$	0,9863
	3	$y = 0,225x^2 - 0,453x + 97,77$	0,9917
	4	$y = -0,2008x^3 + 1,5054x^2 - 2,9264x + 100$	0,9925
	5	$y = -0,0929x^3 + 0,6922x^2 - 1,3313x + 100$	0,9904
	6	$y = -0,1656x^3 + 1,218x^2 - 2,3046x + 100$	0,9824
	7	$y = 0,2625x^2 - 0,6035x + 97,758$	0,9987
	8	$y = 0,1825x^2 - 0,4915x + 98,548$	0,9843

5.5	1	$y = -0,1167x^3 + 1,3164x^2 - 4,8469x + 6,124$	0,9967
	2	$y = -0,1233x^3 + 1,3114x^2 - 4,5052x + 5,814$	0,9947
	3	$y = 0,0207x^2 - 0,1933x + 0,696$	0,9981
	4	$y = 0,0321x^2 - 0,4859x + 1,842$	0,9953
	5	$y = 0,2479x^2 - 2,0901x + 4,406$	0,9939
	6	$y = 0,0857x^2 - 0,9323x + 3,3$	0,9886
	7	$y = 0,01x^2 - 0,114x + 1,968$	0,9948
	8	$y = -0,0467x^3 + 0,4457x^2 - 1,4576x + 2,452$	0,9982
5.6	1	$y = 0,2221x^2 - 1,8599x + 4,024$	0,9913
	2	$y = -0,0958x^3 + 1,0604x^2 - 3,9238x + 5,63$	0,98
	3	$y = -0,0007x^2 - 0,0267x + 0,52$	0,9935
	4	$y = -0,0325x^3 + 0,3275x^2 - 1,26x + 2,524$	0,9932
	5	$y = -0,0433x^3 + 0,5779x^2 - 2,5288x + 3,79$	0,9988
	6	$y = 0,0686x^2 - 0,7254x + 2,28$	0,9927
	7	$y = 0,005x^2 - 0,087x + 1,68$	0,9976
	8	$y = 0,0133x^3 - 0,1186x^2 + 0,1781x + 0,624$	0,9959
5.7	1	$y = 0,1167x^3 - 1,3164x^2 + 4,8469x + 93,876$	0,9967
	2	$y = 0,1233x^3 - 1,3114x^2 + 4,5052x + 94,186$	0,9947
	3	$y = -0,0207x^2 + 0,1933x + 99,304$	0,9981
	4	$y = -0,0321x^2 + 0,4859x + 98,158$	0,9953
	5	$y = -0,2479x^2 + 2,0901x + 95,594$	0,9939
	6	$y = 0,0033x^3 - 0,1157x^2 + 1,011x + 96,644$	0,9886
	7	$y = -0,01x^2 + 0,114x + 98,032$	0,9948
	8	$y = 0,0467x^3 - 0,4457x^2 + 1,4576x + 97,548$	0,9982
5.8	1	$y = -0,2136x^2 + 1,8084x + 96,024$	0,9942
	2	$y = 0,0958x^3 - 1,0604x^2 + 3,9238x + 94,37$	0,98
	3	$y = 0,0007x^2 + 0,0267x + 99,48$	0,9935
	4	$y = 0,0325x^3 - 0,3275x^2 + 1,26x + 97,476$	0,9932
	5	$y = 0,0433x^3 - 0,5779x^2 + 2,5288x + 96,21$	0,9988
	6	$y = -0,0686x^2 + 0,7254x + 97,72$	0,9927
	7	$y = -0,005x^2 + 0,087x + 98,32$	0,9976
	8	$y = -0,0133x^3 + 0,1186x^2 - 0,1781x + 99,376$	0,9959
5.9	1	$y = 0,0125x^3 + 0,0418x^2 - 1,0607x + 2,872$	0,9795
	2	$y = -0,0125x^3 - 0,0418x^2 + 1,0607x + 97,128$	0,9795
	3	$y = -0,015x^3 + 0,0893x^2 - 0,5857x + 3,08$	0,998
	4	$y = 0,015x^3 - 0,0893x^2 + 0,5857x + 96,92$	0,998

	5	$y = -0,0064x^2 - 0,0164x + 0,502$	0,9983
	6	$y = 0,0064x^2 + 0,0164x + 99,498$	0,9983
	7	$y = 0,0295x^4 - 0,285x^3 + 0,7758x^2 - 0,629x + 1,5$	0,9546
	8	$y = -0,0295x^4 + 0,285x^3 - 0,7758x^2 + 0,629x + 98,5$	0,9546