

УДК 549.69:547.912 : (631.414.3:546.212)

**Г.П. Задвернюк**

Інститут геохімії навколишнього середовища НАН та МНС України  
03680, м. Київ-142, Україна, пр. Акад. Палладіна, 34а  
E-mail: zadvernyuk@ukr.net

## ВПЛИВ СОРБОВАНИХ НАФТОПРОДУКТІВ НА ПОГЛИНАННЯ ВОДИ МОНТМОРИЛОНІТОМ

---

Досліджено вплив нафти та дизельного палива на поглинання води бентонітами. Встановлено, що глини, які всотали нафту чи дизельне паливо, мали більшу поглинальну здатність до води, ніж вихідні глини. Водопоглинання зростало зі збільшенням вмісту вуглеводнів у глинах. Виявлено, що внаслідок поглинання дизельного палива бентонітом відбувається зміна текстури глини: упаковка агрегатів стає більш пухкою.

**Вступ.** Вплив різного роду забруднювачів на ґрунти викликає жваве зацікавлення у вітчизняних і зарубіжних науковців. Встановлено, що насичення ґрунтів органічними рідинами призводить до зниження їхніх механічних і фільтраційних властивостей, пластичності, набухання тощо [3, 7, 8].

Серед найбільш поширених і небезпечних забруднювачів води і ґрунтів — нафта і нафтопродукти. Зміна інженерно-геологічних параметрів і фільтраційних властивостей ґрунтів, забруднених нафтою та нафтопродуктами, є актуальним і мало вивченим питанням. Однією з основних здатностей ґрунтів та глин, що входять до їхнього складу, наприклад бентонітів, є водопоглинання. Так само важливим є вивчення водопоглинальної здатності глин, що входять до складу матеріалів інженерних бар'єрних структур.

**Мета роботи** — визначення залежності водосорбційних властивостей монтморилонітової глини від кількості поглинутої нею нафти і нафтопродуктів.

**Матеріали та методика дослідження.** Для визначення впливу нафти і дизельного палива на водопоглинання глин використано глину другого горизонту Дашуківської ділянки Черкаського родовища. За допомогою дифракто-

метра ДРОН УМ-1 визначено, що ця глина складена переважно монтморилонітом (70—95 %) та містить домішки високодисперсних кальциту та кварцу (рис. 1).

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

З метою визначення поглинання нафти і дизельного палива глинами на поверхню води наносили шар нафти або палива певної товщини, на який насипали 1 г бентоніту фракції <0,1 мм. Суміш залишали на 24 год. Експерименти показали, що цього часу достатньо для встановлення рівноваги. Після повного осадження сорбенту його відділяли від рідини і висушували за температури 105—120 °С. Отриманий зразок знову подрібнювали до фракції <0,1 мм і методом Тюріна [2] визначали вміст поглиненої нафти. Суть методу полягає в окисненні поглинутого глиною органічного вуглецю сумішню розчину біхромату калію (в надлишку) і сірчаної кислоти за температури 135 °С. Іони біхромату забарвлюють розчин в оранжево-червоний колір і відновлюються до іонів Cr<sup>3+</sup>, які забарвлюють розчин у зелений колір. Інтенсивність цього зеленого забарвлення вимірюють спектрометрично.

Процес поглинання води зразками глини досліджували за допомогою методу "Enslin". Для цього застосовували пристрій, складений

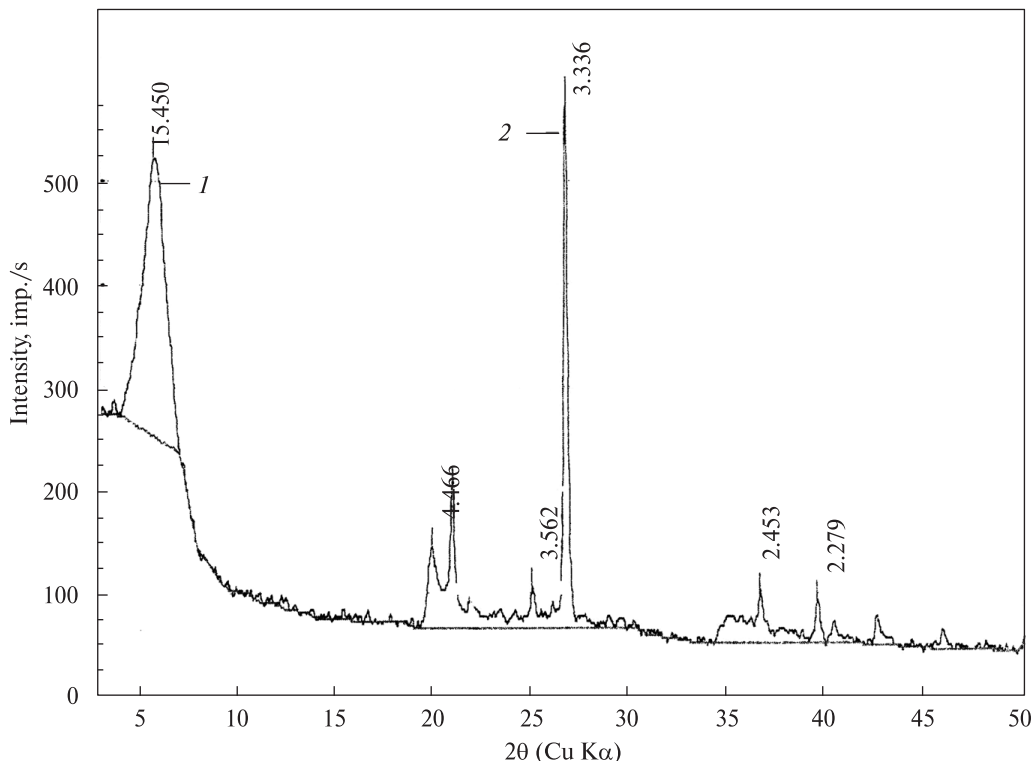


Рис. 1. Дифрактограма глини другого горизонту Черкаського родовища: 1 — монтморилоніт, 2 — кварц  
 Fig. 1. Diffraction pattern of the clay of the second horizon of Cherkassy deposit: 1 — montmorillonite, 2 — quartz

з фільтра "Шота", з'єднаного еластичною трубою з піпеткою ємністю 10 мл та ціною поділок 0,1 мл. Піпетку було розташовано горизонтально на одному рівні з керамічною поверхнею фільтра "Шота". Перед початком вимірювань пристрій заповнювали дистильованою водою. На керамічну поверхню фільтра поміщали фільтрувальний папір відповідного розміру. Після повного поглинання води фільтром визначали об'єм води у піпетці  $V_1$ . На поверхню паперового фільтра поміщали

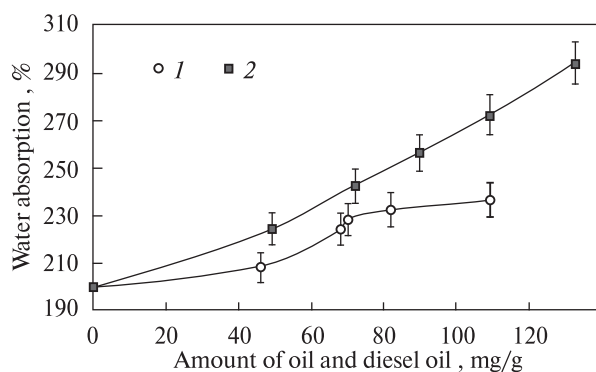


Рис. 2. Залежність поглинання води бентонітом від вмісту нафти та дизельного палива: 1 — дизельне паливо, 2 — нафта

Fig. 2. Dependence of water absorption by bentonite on the content of oil and diesel oil: 1 — diesel oil, 2 — oil

наважку глини (0,5 г), висушеної до постійної маси за температури 105 °С та подрібненої до фракції <0,1 мм. Для зменшення випаровування води глиною верхню частину фільтра "Шота" накривали чашкою Петрі. Через певний проміжок часу вимірювали об'єм поглиненої води  $V_2$ . Вологоємність  $W$  визначали за формулою:

$$W = \frac{V_1 - V_2}{m},$$

де  $m$  — маса проби, г.

Для того, щоб зробити мікроскопічний знімок бентоніту, який поглинув дизельне паливо, зразок прожарювали за температури 700 °С, оскільки за цієї температури вуглеводні випаровуються, а пористість глини зберігається.

**Результати та їх обговорення.** Результати експериментів показали, що глина, яка поглинула нафту чи дизельне паливо, мала більшу поглинальну здатність до води, ніж вихідні глини. Водопоглинання зростало зі збільшенням вмісту вуглеводнів у глинах. Залежність поглинання води глинами від вмісту у них нафти та дизельного палива показано на рис. 2.

Збільшення водопоглинання внаслідок сорбції нафти чи нафтопродуктів можна пояснити за допомогою схеми, запропонованої [4].

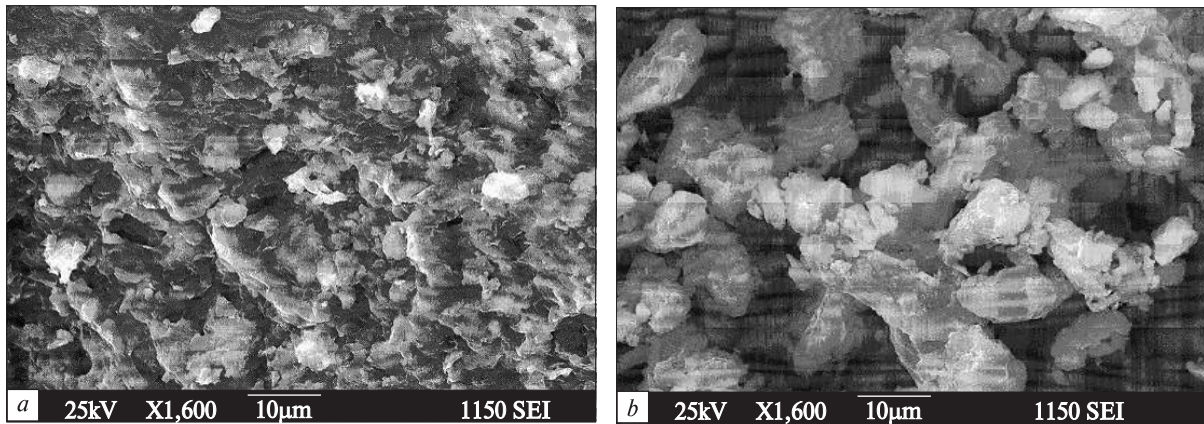


Рис. 3. Мікроскопічні знімки бентоніту, прожареного за температури 700 °С: а — вихідного бентоніту; б — бентоніту, що поглинув дизельне паливо

Fig. 3. Microscopic images of the bentonite, burnt at the temperature of 700 °C: a — the original bentonite, b — bentonite, which has absorbed the diesel oil

Відповідно до цієї схеми глина складається з лусок монтморилоніту, що утворюють агрегати або їх скупчення розміром до 100 мкм. Базальні грані лусок в агрегатах накладаються одна на одну. Такі агрегати поглинають неполярні вуглеводні, що входять до складу нафти і нафтопродуктів, оскільки на їхніх поверхнях знаходяться гідрофобні центри.

Наявність гідрофобних центрів на базальних площинах обумовлена координаційно насиченими силосановими групами (Si—O—Si), в яких заряди між кремнієм і киснем повністю скомпенсовані [1]. Додаткові гідрофобні центри можуть утворюватись у гідратних оболонках обмінних катіонів, де молекули води розташовані таким чином, що компенсують протилежні заряди [4].

Вода поглинається глиною в макропорах, утворених внаслідок сполучення агрегатів між собою, оскільки на їхній поверхні зосереджена основна кількість гідрофільних центрів (обмінні катіони, силанольні (SiOH) й алюмінільні (AlOH) групи та силосанові зв'язки з некомпенсованими зарядами).

Поглинання неполярних вуглеводнів агрегатами лусок монтморилоніту спричиняє збільшення їх об'єму. Проникнення молекул вуглеводнів у мікропори призводить до виникнення розклинювального тиску внаслідок багатшарової адсорбції, завдяки чому збільшується розмір мікропор у мікроагрегатах і змінюється текстура агрегатів та їх сукупності. Через зростання об'єму агрегатів збільшується величина макропор. Оскільки основна кількість гідрофільних центрів знаходиться у ма-

кропорах, збільшення їх об'єму призводить до зростання вологості. Таким чином, поглинання вуглеводнів у присутності води змінює текстуру глини, вона стає пухкішою (рис. 3, а, б).

Існує також думка [5, 6], що зміна пористості внаслідок забруднення ґрунту нафтою пов'язана зі зменшенням сил електростатичної взаємодії та відштовхування у порівнянні з чистими зразками, що є причиною сильної адгезії.

**Висновки.** Внаслідок поглинання нафти та дизельного палива глинами у присутності води відбуваються зміни текстури глин. Упаковка агрегатів глини стає пухкішою, деякі агрегати розпадаються, збільшується розмір макропор. Саме це збільшення розміру макропор призводить до підвищення водопоглинальної здатності.

1. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. — Киев : Наук. думка, 1975. — 354 с.
2. Фомин Г.С., Фомин А.Г. Почва. Контроль качества и экологической безопасности по международным стандартам : Справ. — М. : Протектор, 2001. — 304 с.
3. Bowders J.J., Daniel D.E. Haudraulic Conductivity of Compacted Clay to Dilute Organic Chemicals // J. Geotechn. Eng., ASCE. — 1987. — **113**, No 12. — P. 1432—1448.
4. Handbook of Clay Science / Eds. F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly. — Elsevier Ltd., 2006. — Vol. 1. — 1224 p.
5. Izdebska-Mucha D., Trzciński J. Effects of petroleum pollution on clay soil microstructure // Geologija. — 2008. — **50**. — P. 68—74.
6. Izdebska-Mucha D., Trzciński J., Zbink M.S., Frost R.L. Influence of hydrocarbon contamination on clay soil microstructure // Clay Miner. — 2011. — **46**. — P. 47—58.

7. *Kaya A., Fang H.* The effect of organic fluids on physicochemical parameters of fine-grained soils // *Can. Geotechn. J.* — 2000. — **37**, No 5. — P. 943–950.
8. *Uppot J.O., Stephenson R.W.* Permeability of clays under organic permanents // *J. Geotechn. Eng., ASCE.* — 1989. — **115**. — P. 115–131.

Надійшла 4.08.2011

*Г.П. Задвернюк*

#### ВЛИЯНИЕ СОРБИРОВАННЫХ НЕФТЕПРОДУКТОВ НА ПОГЛОЩЕНИЕ ВОДЫ МОНТМОРИЛЛОНИТОМ

Исследовано влияние нефти и дизельного топлива на поглощение воды бентонитами. Установлено, что глины, впитавшие нефть или дизельное топливо, имели большую поглощающую способность к воде, чем исходные глины. Водопоглощение возрастало с увеличением содержания углеводов в глинах. Выявлено, что вследствие поглощения дизельного топлива бентонитом происходит изменение текстуры глины: упаковка агрегатов становится более рыхлой.

*H.P. Zadvernyuk*

#### EFFECT OF OIL AND OIL PRODUCTS ON THE WATER ABSORPTION BY MONTMORILLONITE

The effect of oil and diesel oil on the water absorption by bentonites is investigated in the paper. It is found that clay, which absorbed oil or diesel oil, had a greater sorption

capacity for water than the original clay. Water uptake rose with an increase in hydrocarbon content in the clay.

An increase in water uptake due to absorption of oil and diesel oil by bentonite can be explained on the basis of following considerations. Nonpolar hydrocarbons that are part of the oil and oil products, are absorbed by aggregates, formed due to overlapping crystallites each other. This is due to the fact that the pores in the aggregates are located along the basal planes of crystallites, have more hydrophobic sites than the side edges. The presence of hydrophobic sites on the basal planes is caused by Si—O—Si groups, those charges between silicon and oxygen are completely compensated. Additional hydrophobic sites can be formed in result of the hydration of exchange cations.

Water is absorbed by the clay macropores formed due to aggregates association, since on their surface main hydrophilic sites (exchange cations, SiOH and AlOH groups) are located.

The absorption of nonpolar hydrocarbon aggregates leads to an increase in their volume. The aggregates expansion causes enhancement of macropore sizes. Since the main amount of hydrophilic sites is contained in macropores, increase in their volume leads to the enhancement of water uptake.

As a result of absorption of oil and diesel oil by clays in the presence of water aggregate structure of clays is changing. The arrangement of the aggregates in the clay becomes looser, some clay aggregates break down and there of the macropore sizes increase.

The increase in the size of macropores due to absorption of oil and diesel oil by clay leads to the rise in water uptake.