

Ряд фізико-хімічних та біохімічних властивостей ванадію та його сполук, а також існування ряду симптомів дефіциту ванадію у тварин і рослин, дозволяють віднести ванадій до життєво необхідних елементів.

### Список використаної літератури

1. Боєчко Ф.Ф., Боєчко Л.О. Основні біохімічні поняття, визначення і терміни. – К., 1993; Гонський Я.І., Максимчук Т.П. Біохімія людини. – Тернопіль, 2001.
2. Мороз А.С., Луцевич Д.Д., Яворська Л.П. Медична хімія: підручник для студентів вищих навч. мед. закл.: Вінниця, 2011 – 776 с.
3. Медична хімія: Підр. для вузів / В.О. Калібабчук, Л.І. Грищенко, В.І. Галинська та ін.; Під ред. В.О. Калібабчук. – К. : Інтермед, 2006 – 460с.

## ПРОГРЕСИВНІ ПРОЦЕСИ ОКИСЛЕННЯ ЯК ЗАСІБ ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ СТИЧНИХ ВОД ВІД НАФТОПРОДУКТІВ

Гаркович О. Л., Мадані М. М., Попова О. О.

Одеський національний технологічний університет

Забруднення навколишнього середовища нафтою та нафтопродуктами (НП) нині є глобальною проблемою. За ступенем шкідливого впливу на екосистеми нафта та нафтопродукти посідають друге місце після радіоактивного забруднення.

Стичні води (СВ), що утворюються нафтовою промисловістю, включають різні види органічних і неорганічних забруднювачів, наприклад, сульфіді, бензен, фенол, толуол, нафталін, вуглеводні, важкі метали тощо. Величезна кількість шкідливих поліутантів утворюється в результаті діяльності нафтової промисловості, наприклад, в процесі виробництва нафти, нафтопереробки, транспортування, зберігання, які є небезпечними для навколишнього середовища та здоров'я людей. Скидання таких стічних вод без належного очищення може збільшити біологічну потребу в кисні (БПК), хімічну потребу в кисні (ХПК) у воді, зменшити проникнення сонячного світла у воду, утворюючи шар на поверхні води і порушити або взагалі зруйнувати водну екосистему. Очищення нафтовмісних стічних вод має вирішальне значення для зниження їх негативного впливу на довкілля та людей [1, 2].

Існуючі методи очищення не тільки недостатньо ефективні (ГДК нафтопродуктів для скиду у поверхневі водойми – 0,05 мг/л), але й можуть завдавати додаткової шкоди навколишньому середовищу. Тому необхідність розробки та застосування нових, ефективних та екологічно нешкідливих методів очищення від нафтопродуктів очевидна.

Негативні впливи нафтозабруднень на компоненти біологічної різноманітності надзвичайно тривожні. При попаданні у водне середовище нафтопродукти можуть переноситися течіями і вітром на значні відстані від місця розливу, проникати в товщу води, накопичуватися в донних осадах, тим самим впливаючи на всі групи організмів, що мешкають як у поверхневому шарі, так і в товщі води та ґрунті. Насамперед вуглеводневі забруднення впливають на планктонні організми (фітопланктон, зоопланктон, найпростіші), що мешкають у верхніх шарах води. Токсичний ефект нафти і нафтопродуктів по відношенню до всіх форм життя пояснюється розрідженням ліпідного шару цитоплазматичної мембрани у присутності нафти. Стичні води, що містять нафту і нафтопродукти канцерогенні та мутагенні для здоров'я людини, а також можуть пригнічувати ріст рослин. Скидання таких стічних вод без належного очищення може збільшити біологічну потребу в кисні (БПК) і хімічну потребу в кисні (ХПК) у воді, зменшити проникнення сонячного світла у воду, утворюючи шар на поверхні води, і порушити водну екосистему [3]. Таким чином, очищення нафтовмісних стічних води має вирішальне значення для зниження їх негативного впливу на довкілля та людей.

Багато країн встановлюють нормативні обмеження на максимальну концентрацію нафти та нафтопродуктів в скидах стічних вод у межах 0,05-100 мг/л. Тож розробка ефективної стратегії для очищення нафтовмісних стічних вод є важливою екологічною потребою [4].

Що стосується їх складу, то вони містять велику кількість, в першу чергу, складних речовин, що представлені у вигляді нафти, восків, жирів, металів, мінералів, вуглеводнів тощо. Характеристика якісного і кількісного вмісту стічних вод залежить від технологічного процесу одержання кінцевого продукту та типу сирової нафти, що використовується [1-6].

За останні роки, починаючи з 2018 року, було досягнуто багато технологічних досягнень у очищенні стічних вод. Основними напрямками цих досягнень є мультидисциплінарний підхід, прогрес у матеріалознавстві, зокрема в наноматеріалах та інтеграція технологій [4-10].

Метод прогресивних процесів окислення (ППО) є одним із методів, що застосовуються для очищення стічних вод нафтопродуктів. Основною ППО є утворення високореактивних вільних радикалів, що ефективні для видалення органічних хімічних речовин, оскільки вони є реакційноздатними електрофілами. Нині поширені такі типи методів ППО, які використовуються для очищення стічних вод: гетерогенне фотокаталітичне окиснення, процеси озонування ( $O_3$ ), фотореакція Фентона, додавання перекису водню ( $H_2O_2$ ), ультрафіолетового опромінення (УФ) та  $H_2O_2$ , додавання  $O_3/H_2O_2$ ,  $O_3/H_2O_2/УФ$  та електрохімічне окиснення. Згідно з літературними даними, саме комбінація різних видів ППО є більш ефективною в порівнянні з прямим процесом окиснення. У середньому в залежності від типу забруднювача у стічних водах і використання тієї чи іншої системи ППО даний метод дозволяє позбуватися забруднення в межах від 94 до 99% [7-10].

Комплексне вирішення завдання очищення вод від неідентифікованих вуглеводнів вимагає розробки ефективних методів видалення не тільки НП, що знаходяться у вільному стані (плаваюча плівка, шар, великі краплі), а й тонкодисперсних (емульгованих) та розчинених НП. Наявність у водах стійких мікро- і наноемульсій, часто додатково стабілізованих поверхнево-активними речовинами (ПАВ), суттєво знижує ефективність відомих механічних, флотаційних, коалесцентних, мембранних (ультрафільтрація) та біологічних технологій, а також не дозволяє досягати високих ступенів очищення адсорбційними методами, як через погану сорбцію НП в емульгованому стані, так і в результаті блокування мікро- та мезопор гідрофобними матеріалами, що призводить до різкого зниження адсорбційної ємності сорбентів і, отже, зменшення терміну їх служби та збільшення вартості водоочищення.

Вибір тієї чи іншої технології очищення нафтомісних стічних вод, у будь-якому випадку, повинен проводитися з урахуванням впливу на навколишнє середовище та здоров'я людей.

При виборі технології очищення стічних вод від неідентифікованих нафтових вуглеводнів ми керувалися такими принципами:

- проведення очищення у найкоротші терміни;
- технологія очищення не повинна завдати більшого екологічного збитку, ніж самі стічні води;
- відсутність додаткових стадій попередньої очистки та стабілізації стічних вод, відсутність утворення великої кількості осаду – так звані технології «перекладання з ящика в ящик»;
- відсутність одночасного контролю за великою кількістю параметрів;
- стабільність роботи системи очистки;
- неселективна реакційна здатність з переважною більшістю органічних сполук;
- потенційна здатність здійснювати мінералізацію органічних забруднювачів до вуглекислого газу та води, а також окиснення неорганічних сполук та іонів, таких як хлориди, нітрати, важкі метали тощо;
- уникнення утворення потенційно токсичних побічних продуктів від первинних забруднювачів, які не піддаються повному окисненню.
- універсальність та енергоефективність, де метод практичний для використання в малих, середніх та великих масштабах об'ємів і концентрації забруднювачів.

Як довів аналіз існуючих технологій прогресивні процеси окиснення є однією з технологій які повністю відповідають вище перерахованим принципам. Застосування ППО забезпечує життєздатний та ефективний варіант очищення стічних вод за рахунок окислення широкого діапазону органічних сполук.

На підставі теоретичних досліджень процесів очищення нафтовмісних стічних вод встановлено основні закономірності, що дозволяють визначити технологічні та режимні параметри удосконаленої технології очищення СВ від неідентифікованих вуглеводнів за допомогою системи  $O_3/H_2O_2/УФ$ .

Пропонована нами система очистки є комплексом пристроїв, що призначені для очищення стічних вод від неідентифікованих вуглеводнів, обробки утворюваних при цьому осади, а також допоміжних об'єктів, необхідних для здійснення, управління і контролю технологічних процесів, створення відповідних умов роботи обслуговуючого персоналу, забезпечення станції електроенергією, теплом, матеріалами і реагентами.

Технологічну схему очищення стічних вод розробляли відповідно до техніко-економічних розрахунків залежно від: складу та властивостей стічних вод, необхідного ступеня очищення стічних вод, продуктивності очисної станції та способу подальшого використання очищеної води.

Для проведення експериментів використовувалася система лабораторного масштабу. Ця система складалася: з ємності для води (30 л); кам'яного дифузору; магнітного перемішувача води; генератора озону PL-1A; лампи Ledvance T8 15 Вт G13 з УФ-випромінюванням.

Вихідні стічні води аналізували на вміст нафтопродуктів, ХСК, та рН. Результати аналізу: Нафтопродукти – 343 мг/л; ХСК – 468; рН – 8,3.

Щоб вивчити вплив часу на зменшення забруднення, попередньо очищену від фізичного забруднення стічну воду подавали в систему та піддавали впливу УФ-променів,  $O_3$  та  $H_2O_2$ . Озон був використаний як сильний окиснювач для зниження концентрації нафтопродуктів та ХСК в стічних водах шляхом перекачування озону в стічні води зі швидкістю 0,18 г/год. Реакції деградації здійснювали за нормальних умов. Магнітна мішалка забезпечувала перемішування реакційної суміші під час реакції. УФ-лампи давали нагрітися та стабілізуватися протягом 10 хвилин перед початком експерименту. Опромінення на довжині хвилі 254 нм не тільки ефективно утворює гідроксильні радикали з  $O_3$  та  $H_2O_2$ , але й викликає електронний перехід у великій кількості органічних молекул (наприклад, заміщені ароматичні речовини). Ультрафіолетова лампа була увімкнена протягом усього терміну проведення експерименту. рН доводили до потрібного значення шляхом додавання HCl або NaOH. Для дезактивації нерозкладеного озону та газів, що виділялися із реактора їх пропускали через розчин калій йодиду.

Щоб вивчити вплив часу на зменшення забруднення стічну воду подавали в систему та піддавали впливу УФ-променів,  $O_3$  та  $H_2O_2$ . Через кожні 10 хвилин з реактора відбирали зразок води для визначення його характеристик. Вимірювали концентрацію нафтопродуктів та ХСК (хімічна потреба в кисні). В експерименті визначали оптимальне рН середовища та час експозиції  $O_3/H_2O_2/УФ$  системи очищення.

Ефективність  $O_3/H_2O_2/УФ$  при найбільшому часі реакції (60 хв) досліджували при різних значеннях рН (6-12). Було доведено, що при рН = 9,0 спостерігалася найвища зміна у відсотках видалення нафтопродуктів (96,7%) і ХПК (94,5%), потім відсотки видалення зменшувалися зі збільшенням рН від 10 до 12.

Друга серія експериментів полягала у вивченні часу впливу системи  $O_3/H_2O_2/УФ$  на видалення нафтопродуктів та зменшення ХСК у стічних водах у діапазоні 0 – 60 хв. Відсоток видалення нафтопродуктів поступово збільшується з часом витримки від (48,97 % до 66,32 %) через 10-20 хв і збільшується до (82,69 %) за 30 хв. Найвищий видалення відсоток (96,7%) досягнуто на 40 хв. В подальшому видалення відсоток нафтопродуктів більше не змінюється. Така ж поведінка була помічена для відсотка видалення ХСК. Досягнутий відсоток видалення для ХСК становить 94,5% за час 40 хвилин. На виході з реактора стічні води мали такі показники: концентрація нафтопродуктів – 11,32 мг/л, ХСК – 25,74 мг/л.

Після цього воду пропускали через кварцовий тонкозернистий необкатаний (0,05–0,1 мм) пісок. Якісні показники води, після фільтрації склали: концентрація нафтопродуктів – 0,046 мг/л, ХСК – 8,63 мг/л.

### Список використаної літератури

1. Moore J. Impacts of oil spills on marine ecology. Good practice guidelines for incident management and emergency response personnel. The global oil and gas industry association for environmental and social issues. 2016. 57 p.
2. Wiens J. A. Oil in the Environment. Legacies and Lessons of the Exxon Valdez Oil Spill. Cambridge University Press. 2013. 458 p.
3. Putatunda S., Bhattacharya, S., Sen, D., Bhattacharjee C. A review on the application of different treatment processes for emulsified oily wastewater. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 2019, 16, 2525–2536.
4. Han, M., Zhang, J., Chu, W., Chen, J., Zhou, G. Research Progress and Prospects of Marine Oily Wastewater Treatment: A Review. *Water.* 2019, 11, 65 p.
5. Jain, M., Majumder, A., Ghosal, P.S., Gupta, A.K. A review on treatment of petroleum refinery and petrochemical plant wastewater: A special emphasis on constructed wetlands. *J. Environ. Manag.* 2020, № 6. P. 272 – 286
6. Вдовенко С. В., Гринишин О. Б., Вдовенко А. В. Характеристика стічних вод технологічних установок первинного перероблення нафти. *Науковий вісник НЛТУ України*, 2019, т. 29, № 1. С. 60 – 65
7. Brillas E., Garcia-Segura S. Benchmarking recent advances and innovative technology approaches of Fenton, photo-Fenton, electro-Fenton, and related processes: A review on the relevance of phenol as model molecule. *Sep. Purif. Technol.* 2020, 237, 1163 – 1197
8. Rekhate C.V., Srivastava J. Recent advances in ozone-based advanced oxidation processes for treatment of wastewater-A review. *Chem. Eng. J. Adv.* 2020, 3, 1000 – 1031
9. Malvestiti J.A., Dantas R.F. Disinfection of secondary effluents by O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: Influence of carbonate, nitrate, industrial contaminants and regrowth. *J. Environ. Chem. Eng.* 2018, 6, 560-567.
10. Wen C., Wang H., Wang, L., Lou Z., Sun, Z., Zhou Z. The reduction of waste lubricant oil distillate through the enhancement of organics degradation by ozonation with elevated temperature and stable pH for the zero discharge. *J. Clean. Prod.* 2019, 240, 1181 – 1194.

## УМОВИ УТВОРЕННЯ І ФІЗИКО-ХІМІЧНА ХАРАКТЕРИСТИКА ЛІТІЄВИХ КООРДИНАЦІЙНИХ НІТРАТІВ ЛАНТАНОЇДІВ

### $\text{Li}_3[\text{Ln}_2(\text{NO}_3)_9] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Ln – La–Nd)

Дрючко О.Г., Бунякіна Н.В., Іваницька І.О., Лобурець А.Т., Ошкодьоров Є.О., Бурда А.Ю.  
Національний університет «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка»

Узагальнено важливі для практичного використання відомості про літєві координаційні нітрати рідкісноземельних елементів церієвої підгрупи ізоструктурного ряду  $\text{Li}_3[\text{Ln}_2(\text{NO}_3)_9] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Ln – La–Nd) – прекурсорів перспективних сучасних багатофункціональних матеріалів [1–9] – щодо умов їх утворення й існування, природи хімічного зв'язку, складу, будови, форми координаційних поліедрів Ln, типу координації ліганд, виявляємих характерних властивостей.

Дослідження проведено з метою одержання достовірних знань про спільну поведінку складових компонентів і особливості перетворень у системах нітратних прекурсорів при формуванні з тепловою активацією (25–1000 °C) багатокомпонентних оксидних РЗЕ-вмісних функціональних матеріалів різного призначення зі структурою дефектного перовскіта, граната за сучасними технологіями з відтворюваними досконалими стабільними властивостями. Виявлено, що основу структури цього виду сполук складають рідкісноземельні кисневі поліедри, що тим чи іншим чином зв'язані у просторі. Іони  $\text{Ln}^{3+}$  відіграють домінуючу роль у процесах комплексоутворення, виявляючи високі координаційні числа 12. Індивідуальність Ln-комплексів у координаційних нітратах проявляється: в обмеженому наборі Ln-поліедрів, у схильності іона-комплексоутворювача створювати навколо себе симетрично організовану координаційну сферу;