

ОЧИЩЕННЯ ВУГЛЕВОДНЕВИХ СУМІШЕЙ ЗА ДОПОМОГОЮ ГРАНУЛЬОВАНИХ СОРБЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

Отримано гранулят на основі сапонітової глини з різним часом та температурою спікання. Показано, що гранулювання покращує міцнісні і фільтраційні характеристики природних сорбентів, збільшуючи швидкість фільтрації та тривалість фільтроциклу. Досліджено вплив процесу гранулювання на сорбційні властивості отриманих гранульованих алюмосилікатів. Проведено детальний вуглеводневий аналіз стартового бензину А-92. Газохроматографічно оцінено склад очищених зразків вуглеводневої суміші за допомогою сапонітового грануляту у статичних (ОЧ=94,013 за дослідницьким методом) та динамічних умовах.

Ключові слова: глинистий мінерал, кислотна активація, гранулят, вуглеводнева суміш, октанове число.

A.Y. HANZIUK

Khmelnytsky National University

PURIFICATION OF HYDROCARBON MIXTURES BY MEANS OF GRANULAR SORPTION MATERIALS

Their drawback can be explained by the high cost and regeneration complexity. That is why the usage of natural sorbents (Tashkiv saponite deposits, Khmelnytskyi region). They are able to clean contaminated water from colloidal, molecular and ionic substances. Exploring the specified topic, physicochemical properties of various forms of saponites are studied; the area of their usage is defined. The paste for cleaning contaminated surfaces is developed on their basis. The research results have shown that the most effective method is to use natural saponite. The author of the article advises to conduct preliminary acid activation of clay minerals and modification of its surface multivalent metal salts. Saponite clay granulate is obtained with different time and sintering temperature. Granulation is shown to improve the strength and filtration characteristics of natural sorbents, increasing the filtration rate and the duration of the filter cycle. The influence of the granulation process on the sorption properties of the obtained granulated aluminosilicates is investigated. A detailed hydrocarbon analysis of the A-92 starting gasoline is carried out. The composition of the purified samples of the hydrocarbon mixture is evaluated with gas chromatography using saponite granulate (Octane rating = 94,013 according to the method of research) under static conditions. The structure changes of raw and acid activated saponite clay has been investigated by nitrogen adsorption method and scanning electron microscopy. Established that the porous structure of saponite clay mineral represented by micro-meso porous system with domination of micropores. Acid modification promotes the development of specific surface area (from 47,7 m²/g to 177,9 m²/g) and increase the total volume of pores (from 0,134 cm³/g to 0,201 cm³/g).

Keywords: clay mineral, acid activation, granulate, hydrocarbon mixture, octane number.

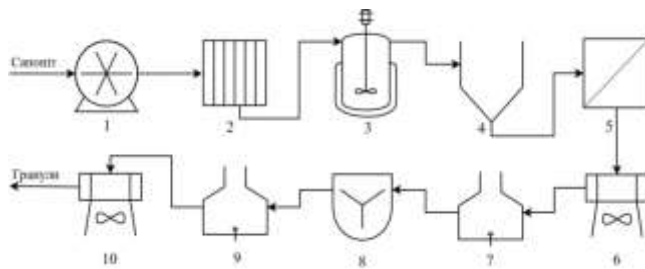
Одним із шляхів зниження токсичних викидів автотранспорту є введення миючих присадок в автомобільні бензини, так як утворення відкладень у впускній системі двигуна і особливо в карбюраторі, призводить до падіння потужності і погіршення економічності його роботи, зростанню токсичності відпрацьованих газів, особливо в режимах холостого ходу і на малих обертах (умови міської їзди). Шляхом підтримки в чистоті паливної системи миючі присадки сприяють зниженню вмісту оксидів вуглецю і незгорілих вуглеводнів у відпрацьованих газах. В ряді нафтопереробних підприємств здійснюється організація виробництва автомобільних бензинів з миючими присадками і з поліпшеними екологічними властивостями [4–8]. Фільтри, які використовуються для очищення палива, складаються з корпусу і розміщеного в ньому фільтруючого елемента. Їх класифікують за призначенням, конструкцією, місцем установки, принципом роботи, тонкощами відсіву, способом регенерації. За місцем установки розрізняють: штатні фільтри, що встановлюються на двигуні, і шляхові, що встановлюються в системі підготовки палива в двигун, а також фільтри бункерувальних баз, що встановлюються для очищення палива на цих базах. За типом фільтруючого елемента виготовляють фільтри: щільні (пластинчасті, стрічкові, дротяні), сітчасті, тканинні, з волокнистих матеріалів (фетрові, з бавовняної пряжі, тощо), паперові, картонні, металокерамічні, пластмасові. За способом затримання забруднення розрізняють поверхневі і об'ємні фільтри. Поверхневі фільтри затримують забруднення на поверхні тонкошарового фільтруючого матеріалу. У них велика площа поперечного перетину на вході палива. У цих фільтрах використовують папір, картон, тканини, сітки, а також матеріали, за допомогою яких утворюються щільні, через які фільтрується паливо. В об'ємних фільтрах забруднення затримуються як на поверхні фільтруючого матеріалу, так і в усьому його об'ємі. У них невелика площа і поверхня входу, і досить велика товщина фільтруючого матеріалу (понад 20 мм). В якості фільтруючого матеріалу в об'ємних фільтрах використовують товстий картон, прядиво, металокераміку, пластмаси. Об'ємні фільтри, завдяки різним розмірам пористої структури матеріалу, можуть затримувати частинки різного розміру. Недолік фільтрів, зроблених з волокнистих або зернистих матеріалів з нефіксованою пористою структурою – здатність утворювати наскрізні канали, через які може проходити значна кількість палива з невеликим ступенем очищення. Серед методів, які успішно використовуються для очищення вуглеводневих сумішей, найбільш перспективним є сорбційна очистка на основі природних сорбентів. Це пов'язано, по-перше, з дешевизною і доступністю природних мінералів, що дозволяє їх одноразово використовувати, по-друге, природні алюмосилікати, на відміну від смол, характеризуються підвищеною вибірковістю, як до катіонів металів, так і до органічних барвників, парафінів, ароматичних сполук. Але, незважаючи на вище наведені переваги, природні алюмосилікати

мають невисоку сорбційну ємність і недостатню механічну міцність, а тому їх фільтраційні характеристики низькі, і використання у динамічному режимі при високих навантаженнях є утрудненим [1, 11]. Розв'язання комплексної проблеми по покращенню механічних властивостей природних алюмосилікатних сорбентів і підвищення їх обмінної ємності в результаті різних методів попередньої підготовки є актуальною задачею. Як один із варіантів покращення технологічних і сорбційних характеристик природних алюмосилікатів є переведення їх в гранульовану форму.

Предмет дослідження: гранульований сорбційний матеріал на основі сапонітової глини Ташківського родовища Хмельницької області.

Об'єкт дослідження: сорбційні процеси очищення вуглеводневих сумішей з використанням гранульованих сорбентів на основі природних алюмосилікатних мінералів.

Природні сорбційні мінерали на основі смектитових глин є перспективними матеріалами для очищення вуглеводневих сумішей. Однак, їх схильність до пептизації, і недостатня механічна міцність, обумовлює їх швидкий розпад при використанні у динамічних умовах. Одним із шляхів покращення механічних і сорбційно-кінетичних характеристик сорбентів, є їх гранулювання. Найбільш ефективним методом визнано гранулювання прес-формуванням, яке дає можливість отримати міцні і однорідні гранули визначеної форми і розмірів. За результатами проведених досліджень запропонована технологічна схема отримання гранульованого сапоніту (рис. 1), що використовувалась при виробництві дослідних лабораторно-промислових партій. Схема отримання мінерального сорбційного матеріалу складається з десяти послідовних операцій. Сапонітова порода надходить із кар'єра і піддається попередньому просушуванню, подрібнюється до порошкоподібного стану 1, після цього порошок просіюють на ситах 2 і для подальшого використання відбирають фракції розміром менше 1 мм. Далі проводять активацію сульфатною кислотою у реакторі інтенсивного перемішування 3. Після цього тверду фазу відокремлюють від розчину активатора у відстійнику 4 і промивають теплою водою у фільтрі 5. Матеріал сушать у сушарці-конвеєрі при кімнатній температурі 6. Для отримання вторинної пористості у сушарці 7 проводять термообробку при температурі 100 °С протягом двох годин. Надання форми здійснюють у грануляторі 8. Сформований матеріал спікають у печі 9 при температурі 700 °С протягом двох годин. Після цього отриманий сорбційний матеріал охолоджують до кімнатної температури на сушарці (конвеєрі) 10 [1–7].



1 – млин; 2 – сита; 3 – реактор; 4 – відстійник; 5 – фільтр;
6 – сушарка (конвеєр); 7 – сушарка; 8 – гранулятор;
9 – піч для спікання гранул; 10 – сушарка (конвеєр)

Рис. 1. Апаратно-технологічна схема отримання сорбційного матеріалу на основі сапоніту

експериментально таким чином, щоб забезпечувалась достатня пластичність і формостійкість суміші. Масовий вміст рідкої складової підтримували на рівні 35%. Суспензію перемішували на протязі 10–15 хвилин, так як ступінь однорідності підготованої суміші суттєво впливає на властивості кінцевого продукту, готували напівфабрикат, продавлюючи підготовлену масу через філь'єри певної форми і розмірів (діаметром 1 мм) методом екструзії. Цей метод є простим та економічним, який забезпечує отримання достатньо пористих і міцних гранул. Сушіння напівфабрикату необхідне для закріплення його форми і зниження вмісту рідкого технологічно зв'язуючого. Сушіння гранул здійснювали при кімнатній температурі (17 °С) протягом 1 доби. Обпалювання перетворює напівфабрикат в готовий виріб, що слугує місцем ущільненню гранул. Температуру і час обпалювання підбирали експериментально, що знаходились в межах від 1 до 4 год, а температура від 100 до 700 °С. Режим конвективної обробки – температура і тривалість нагріву – мають велике значення, так як кінцевий продукт повинен бути не тільки механічно міцним, але й володіти достатньо високою сорбційною здатністю. Вибір температури базується на даних термічного аналізу, досліджуваного сапоніту. Деякі глинисті матеріали достатньо активні в природному середовищі, але більшу частину з них доцільно активувати хімічним або термічним способом для збільшення і регулювання їх пористої структури, зміни хімічної природи поверхні. Різні способи модифікації природних матеріалів дають можливість отримувати сорбенти, які володіють специфічними сорбційними властивостями відносно широкого спектра органічних і неорганічних речовин. Найбільш простим способом, що не вимагає додаткових реагентів і складного апаратного оформлення, є термічне модифікування різних матеріалів, які характеризуються підвищеними сорбційними властивостями щодо різних органічних і неорганічних речовин. Оптимальна температура активації глинистих матеріалів, за якої найбільшою мірою проявляються їх адсорбційні, вибілювальні та каталітичні властивості, залежить від мінералогічного складу сорбенту, місця розташування його родовища тощо. Тому умови термічної активації мінеральних сорбентів для кожного виду і родовища визначають дослідним шляхом. Більшість дослідників відзначили, що

У ході роботи, для реалізації та вирішення поставленої задачі, було отримано декілька видів зразків гранульованого сапоніту. Проте гранулювання сорбційного матеріалу провели в різних умовах, які підбирали експериментально, а саме при часі спікання гранул від 1 до 3 год, та температурі від 200 до 700 °С.

Мелений сапонітовий концентрат, який використали в якості вихідної сировини, містив 90% частинок розміром 1 мм. Об'ємне співвідношення між сапонітовим концентратом і водою, підбирали

температури активації коливаються у межах від 200 °С до 700 °С. Зміна сорбційних властивостей глин при їх термічній активації обумовлена, в першу чергу, з виділенням вологи, яка зв'язана з мінеральними та іншими частинами зразків. У численних дослідженнях були надані різні класифікації форм води, яка зв'язана глинами, ґрунтами та іншими дисперсними системами. Однак, до цього часу немає єдиної думки щодо цього питання. Якщо збільшення сорбції глин до визначеної температури пов'язують з термодесольватацією або видаленням капілярної вологи, то зменшення сорбційної здатності пояснюють хімічними процесами: розкладом мінералів, які входять до складу глин, підвищенням лужності сорбенту, спіканням частинок сорбенту. Процеси десольватації і видалення капілярної вологи при термічній обробці глин, в результаті якої збільшується його пористість, відбуваються, як відзначає більшість дослідників, при температурі від 120 до 200 °С, а спікання від 400 до 700 °С

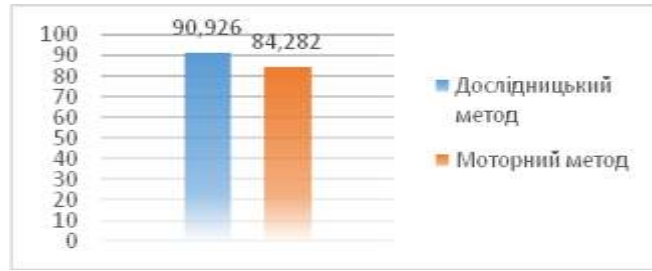


Рис. 2. Показники октанового числа за дослідницьким та моторним методами стартowego бензину марки А-92



Рис. 3. Відсотковий масовий вміст вуглеводнів в очищених вуглеводневих сумішах з використанням кислотно-активованого сапонітового грануляту

Очищення бензину А-92 (Укрнафта) проводили таким чином: зразки термічно та кислотно-активованого грануляту на основі сапоніту, подрібнили на фракції з розміром від 0,3 до 0,5 мм. Наважку отриманого грануляту масою 1, 25 г залили 5 мл вуглеводневої суміші. Перемішування суспензії проводили за допомогою ультразвуку на протязі 5 хв; центрифугували 2 хв, з верхнього шару суспензії відбирали очищену пробу та хроматографували. Отримані результати обробляли у програмі «GAZOLIN». Результати хроматографічного дослідження вуглеводневої суміші, наведено на рисунку 2, у вигляді стовпчикової діаграми.

Газохроматографічні дослідження зразків очищених вуглеводневих сумішей за допомогою грануляту сорбційного матеріалу на основі сапоніту, провели у статичному та динамічному режимах [12]. У статичному режимі дослідили сорбційну здатність до вуглеводневих сумішей з використанням різних гранульованих форм смектитової глини. Завдяки попереднім дослідженням, обрано зразок грануляту, який максимально збільшив октанове число і не суттєво вплинув на показники тиску насиченої пари. А тому, подальші дослідження, але вже у динамічному режимі провели лише з зразком гранульованого сапоніту ($\tau=1$ год, $T=400$ °С), який показав очікувані результати у статичному режимі. Детальний відсотковий масовий вміст вуглеводнів очищених за допомогою грануляту на основі сапоніту (при різній тривалості та температурі спікання), який досліджено хроматографічно, зображено на рисунку 3, у вигляді кругових діаграм.

В умовах динамічного режиму вуглеводневу суміш очистили гранулятом природного сапоніту з використанням перистальтичного насоса марки НП-1М. Фракції гранул природного сапоніту (при $\tau=1$ год, $T=400$ °С) діаметром 0,200-0,315 мм, та масою наважки в межах від 1,3 до 1,7 г, помістили в концентрувальний патрон. Далі через нього пропустили вуглеводневу суміш з швидкістю 4, 5, 6 та 7 мл/хв. Проскок нафтопродуктів, при якому фіксували максимальне значення октанового числа, визначили за допомогою хроматографічного дослідження, де в програмі «GAZOLIN» обробляли результати. Основні фізико-хімічні показники очищеної вуглеводневої суміші, з використанням природного грануляту ($\tau=1$ год, $T=400$ °С) та показники октанового числа за дослідницьким та моторним методами наведені в таблиці 1.

Таблиця 1

Основні фізико-хімічні показники очищеної вуглеводневої суміші та показники октанового числа у динамічному режимі

№	Зразок очищеної вуглеводневої суміші	Швидкість пропускання вуглеводневої суміші, мл/хв	Середня молекулярна маса, г/моль	Середня густина, г/см ³	Тиск насиченої пари, кПа	Октанове число	
						ДОЧ	МОЧ
1	Бензин очищений гранулятом природного сапоніту ($\tau=1$ год, $T=400$ °С)	4	105,050	0,776	60,418	88,662	84,114
2		5	103,894	0,767	56,217	96,337	81,997
3		6	101,059	0,758	69,882	90,292	83,231
4		7	101,225	0,761	73,812	89,802	83,076

Показники октанового числа бензину марки А-92, очищеного природним сапонітом у динамічному режимі, при пропусканні суміші через концентрувальний патрон зі зміною швидкістю від 4 до 7 мл/хв, наведені на рисунку 4.

Проаналізувавши результати масового відсоткового вмісту вуглеводнів, після очищення у динамічному режимі з використанням досліджуваного грануляту, констатовано, збільшення відсоткового масового вмісту парафінів, ізопарафінів, нафтенів та оксигенатів, проте вміст ароматичної складової та олефінів, навпаки, зменшується.

Фактично, суттєвий внесок у зростання октанового числа вносять оксигенати та ароматичні сполуки. Можливо, за рахунок збільшення пористості структури глини після впливу температури та агресивної дії кислоти, сапонітовий мінерал адсорбував ароматичні та олефінові складові досліджуваних зразків бензинів. Сорбція олефінів призвела до того, що вуглеводнева суміш менше піддається впливу окиснення. А зростання вмісту парафінів, ізопарафінів, нафтенів та оксигенатів відбулось, ймовірно, за рахунок часткової ізомеризації та циклізації вуглеводнів.

За допомогою газохроматографічного дослідження вдалося зафіксувати проскок нафтопродуктів, а саме максимальне значення октанового числа. При швидкості пропускання вуглеводневої суміші – 5 мл/хв, октанове число за дослідницьким методом складає 96,337, а моторним – 81,997. Але уже при пропусканні нафтопродукту через концентраційний патрон зі швидкістю 6-7 мл/хв, октанове число зменшувалось, а тому проскоком прийняли оптимальну швидкість 5 мл/хв. Проте, октанові числа (за дослідницьким та моторним методами) інших зразків очищеного бензину природним гранулятом сапонітової глини показали відносно нижчі показники в порівнянні з стартовим бензином А-92. Показники відносної середньої густини та тиску

насиченої пари становлять, відповідно 0,767 г/см³ та 56,217 кПа. Тобто при очищенні у динамічному режимі вище наведені значення змінилися в межах норми [5, 6].

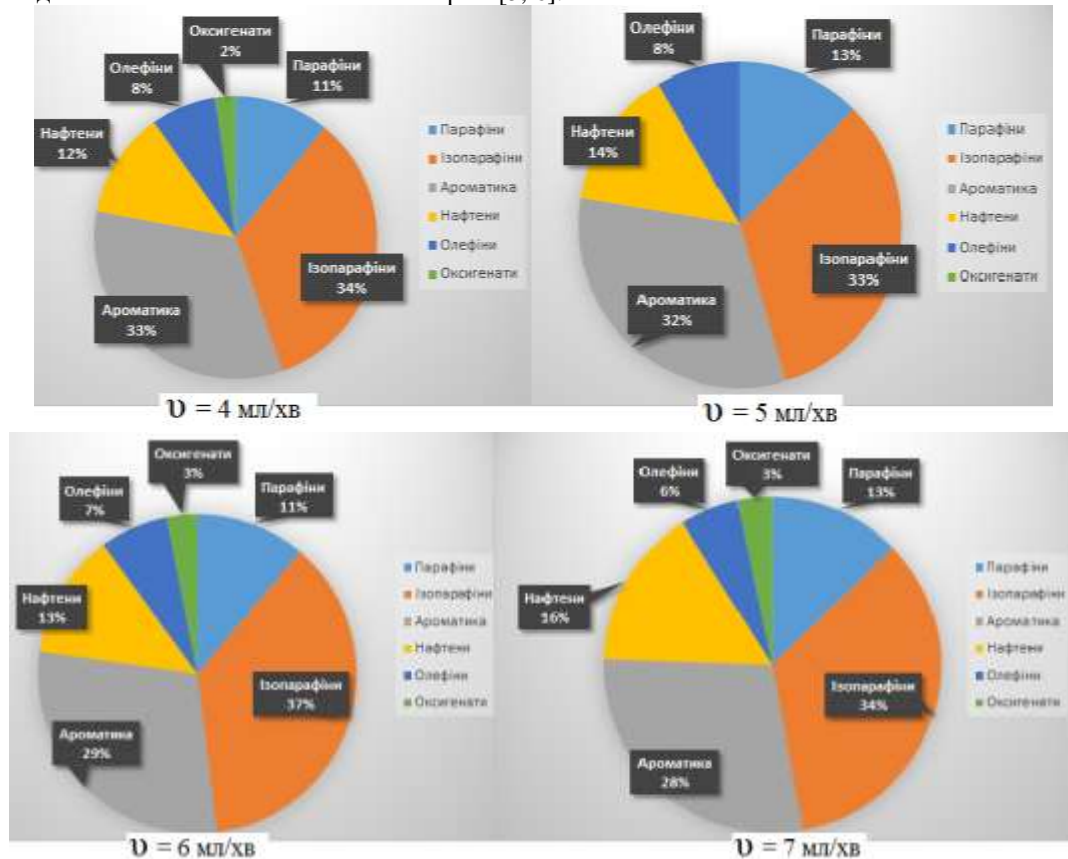


Рис. 4. Відсотковий масовий вміст вуглеводнів у зразках очищеного бензину А-92 при різних швидкостях пропускання вуглеводневої суміші

Експлуатаційні властивості сапонітового грануляту характеризують можливість використовувати його у визначених цілях. Ці властивості визначаються спеціальними випробуваннями залежно від умов проведення досліджень. До основних експлуатаційних властивостей гранульованого сапоніту, в першу чергу, слід віднести стійкість та міцність гранул у бензині протягом певного проміжку часу, водостійкість та нафтоємність.

Паралельно виконали два експерименти, різниця яких полягала в тому, що дані дослідження провели на проміжку різного часу, а саме: протягом трьох тижнів та 5 місяців. Проби зразків природного гранульованого сапоніту ($\tau=3$ год, $T=700$ °С та $\tau=1$ год, 400 °С) масою наважки 1 г, заливали вуглеводневою сумішшю. Далі оцінювали органолептичні показники, а саме зміну міцності гранул та кольору суспензії на основі сапоніту.

Так як нафтопродукти мають здатність швидко окиснюватись, то сорбційний матеріал на основі гранул сапоніту може запобігти даному процесу, в першу чергу, призупинити окиснення таких вуглеводнів, як олефіни та оксигенати. Цим і пояснюється зменшення октанового числа під час очищення нафтопродукту на протязі 21 дня, але під час очищення бензину тривалістю 5 місяців октанове число зростає, що говорить

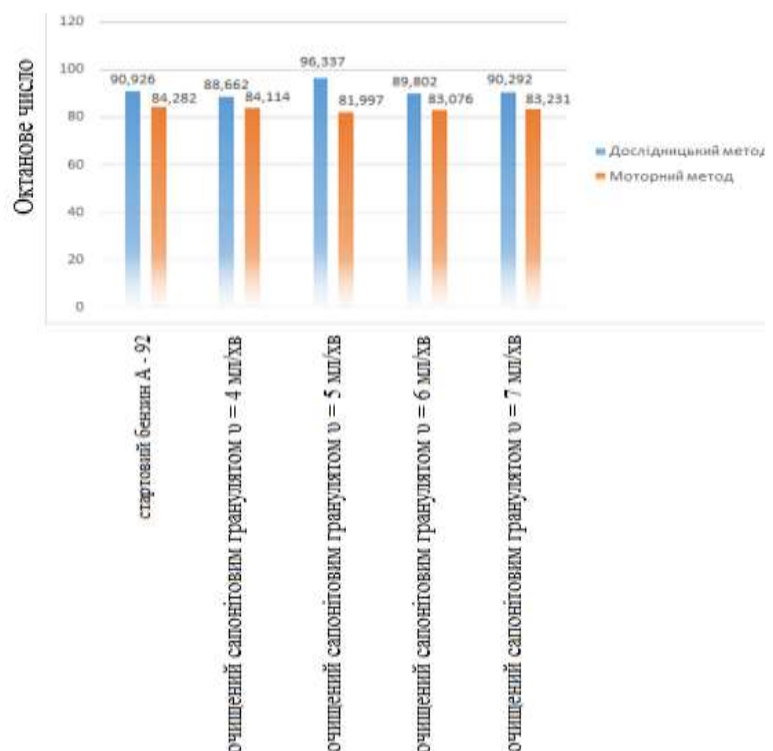


Рис. 5. Показники октанового числа за дослідницьким та моторним методами, стартового бензину А-92 та очищеного за допомогою сапонітового грануляту у динамічному режимі

про те, що в системі сапоніт-вуглеводнева суміш проходять самочинні процеси десорбції вуглеводнів з міжшарового простору смектитової глини у суспензії.

Таблиця 2

Основні фізико-хімічні показники та показники октанового числа

№	Зразок очищеної вуглеводневої суміші	Середня молекулярна маса, г/моль	Відносна середня густина, г/см ³	Тиск насиченої пари, кПа	Октанове число	
					ДОЧ	МОЧ
1	Бензин, очищений гранулятом природного сапоніту (τ=1 год, T=400 °C; очищення протягом 21 дня)	105,050	0,776	60,418	88,662	84,114
2	Бензин, очищений гранулятом природного сапоніту (τ=3 год, T=400 °C, очищення протягом 5 місяців)	106,985	0,781	46,143	92,138	79,356

Для дослідження водостійкості сапонітового грануляту паралельно провели два досліди. Для цього, наважки гранул смектитової глини (τ=1 год, 400 °C) залили 100 мл води. Один із зразків кипів протягом 3 хв, інший залишили при кімнатній температурі, періодично помішуючи. Через деякий час вміст суспензій ретельно ще раз перемішали та відфільтрували через фільтрувальний папір та висушили до постійної маси. У двох випадках сапонітові гранули, які знаходились при кімнатній температурі та які піддавались кипінню, утворили суспензії, оскільки смектитова глина є гідрофільним сорбційним матеріалом, який характеризується низькою водостійкістю. Після висушування до постійної маси досліджуваних зразків смектитової глини, їх зважили, отримавши відповідно такі значення 2,483 г та 2,310 г.

Таблиця 3

Показники водостійкості отриманого грануляту

№	Зразок сорбційного матеріалу	Маса наважки гранульованого сапоніту, г	Температура водного розчину, °C	Водостійкість грануляту, %	Спостереження
1	Гранулят природного сапоніту	3,030	100	76,3	суспензія, змінила колір з коричневого на цегляний
2	(τ=1 год, T=400 °C)	3,048	18	81,5	колір суспензії не змінився

А це означає, що для отримання водостійких гранул природного сапоніту, доцільно було б наповнити їх полімерним матеріалом [3, 4].

Сорбційна нафтоємність оцінюється як відношення маси поглинутого нафтопродукту до маси сорбенту. Основними вимогами до сорбентів нафти є плавучість і водопоглинання. Для проведення дослідів, обрали два зразки сорбційного матеріалу, один з яких показав кращі результати у попередніх дослідженнях, а інший – природний гранулят на основі сапоніту: при τ=1 год, T=400°C та при τ=2 год, T=400 °C. Визначення нафтоємності сорбентів провели таким чином: у колбу налили 40 мл нафтопродукту і внесли відому кількість сорбенту (0,4 г) різної активації та ступеня дисперсності. Сорбція відбувалась протягом 5, 10, 30, 60, 120 хв. Потім сорбент зважили і оцінювали нафтоємність як відношення маси поглинутого нафтопродукту до маси сорбенту. Результати визначення нафтоємності та маса поглинутого бензину А-92 представлені у таблицях 4 та 5.

Таблиця 4

Показники нафтоємності сорбентів

Зразок сорбенту	Нафтоємність по бензину (г/г), хв				
	5	10	30	60	120
Гранулят природний (τ=1 год, T=400°C)	0,0686	0,0770	0,0782	0,0873	0,0963
Гранулят природний	0,0705	0,0745	0,0795	0,0831	0,0964

($\tau=2$ год, T=400°C)					
-----------------------------	--	--	--	--	--

Таблиця 5

Маса поглинутого бензину А-92 гранулами смектитової глини

Зразок сорбенту	Маса поглинутого бензину, г (хв)				
	5	10	30	60	120
Гранулят природний ($\tau=1$ год, T=400°C)	0,032	0,034	0,037	0,042	0,045
Гранулят природний ($\tau=2$ год, T=400°C)	0,03	0,035	0,038	0,041	0,043

Залежність маси поглинутого бензину від часу сорбції, наведено на рисунку 6, у вигляді точкової діаграми.

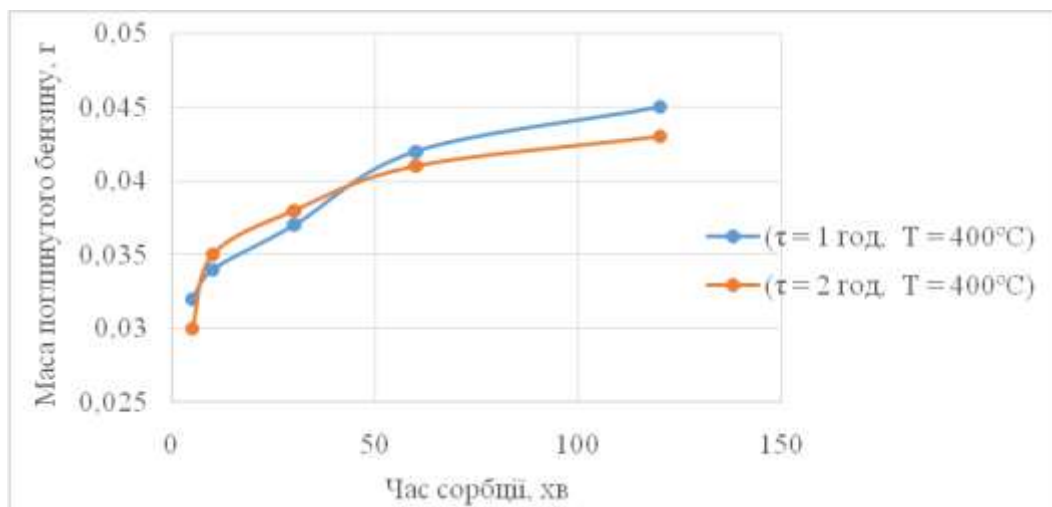


Рис. 6. Залежність маси поглинутого бензину А-92 від часу сорбції

Таким чином, досліджено, що кращий результат за нафтоємністю отримав зразок гранульованого сапоніту при $\tau=1$ год та $T=400^\circ\text{C}$. Виходячи з отриманих результатів, можна зробити висновок, що маса поглинутого нафтопродукту зростає залежно від часу сорбції, разом із тим зростає і нафтоємність. Проте, якщо надалі збільшити тривалість сорбції, то процес поглинання вуглеводнів буде спадати, або ж взагалі досягне максимуму, оскільки сорбент своїми порами перестане поглинати складові нафтопродукту [9–14].

Висновки

Отримано гранулят на основі сапонітової глини з різним часом та температурою спікання. Показано, що гранулювання покращує міцнісні і фільтраційні характеристики природних сорбентів, збільшуючи швидкість фільтрації та тривалість фільтроциклу. Досліджено вплив процесу гранулювання на сорбційні властивості отриманих гранульованих алюмосилікатів. Проведено детальний вуглеводневий аналіз стартового бензину А-92. Показано, що основні показники вуглеводневої суміші знаходяться в межах норми, незначні похибки вимірювань зумовлені впливом зовнішніх факторів під час проведення дослідження. Газохроматографічно оцінено склад очищених зразків вуглеводневої суміші за допомогою сапонітового грануляту в статичних ($ОЧ=94,013$) та динамічних умовах. Отримано нові композиційні сорбенти на основі розробленого гранульованого носія для очищення вуглеводневих сумішей в статичних і динамічних умовах.

Література

1. Sokol H. Structural, Mineral and elemental composition features of iron-rich saponite clay from Tashkiv deposit (Ukraine) / H. Sokol, M. Sprynskyu, A. Ganzyuk // *Colloids and Interfaces*. – 2019. – № 3. – Р. 10.
2. Сокол Г. М. Отримання гідрофобних органіномінеральних сорбційних матеріалів на основі сапоніту / Г. М. Сокол, А. Я. Ганзюк // *Наукові нотатки*. – 2017. – Вип. 58. – С. 288–294.
3. Сокол Г. М. Структурна модифікація сапонітових глин кислотною обробкою / Г. М. Сокол // *Наукові нотатки*. – 2017. – Вип. 56. – С. 149–153.
4. Ганзюк А. Модифікація сапонітових глин поверхнево-активними речовинами / А. Ганзюк, С. Карван, Г. Дейчук, Х. Ганзюк // *Вісник Львівського університету. Серія хімічна*. – 2015. – Вип. 56(1). –

C. 1.

5. Yeh J. M. Siloxane-modified epoxy resin–clay nanocomposite coatings with advanced anticorrosive properties prepared by a solution dispersion approach / J. M. Yeh, H. Y. Huang, C. L. Chen, W. F. Su, Y. H. Yu // *Surface and Coatings Technology*. – 2006. – № 200 (8). – P. 2753–2763.
6. He H. Changes in the morphology of organoclays with HDTMA and surfactant loading / H. He, R. L. Frost, T. Bostrom et al. // *Applied Clay Science*. – 2006. – № 31 (3). – P. 262–271.
7. Xi Y. Modification of the surfaces of Wyoming montmorillonite by the cationic surfactants alkyl trimethyl, dialkyl dimethyl, and trialkyl methyl ammonium bromides / Y. Xi, R. L. Frost, H. He // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2007. – № 305(1). – P. 150–158.
8. Лисичкин Г. В. Достижения, проблемы и перспективы химического модифицирования поверхности минеральных веществ. / Г. В. Лисичкин // *Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева*. – 1989. – № 3. – С. 3–9.
9. Стремєцький О. І. Дослідження корозії низьковуглецевих сталей у водних розчинах в присутності сапоніту / О. І. Стремєцький, Г. М. Сокол // *Вісник Хмельницького національного університету. Технічні науки*. – 2016. – № 5. – С. 38–42.
10. Сокол Г. М. Очищення нафтопродуктів та вилучення їх слідових кількостей з пожежного сміття за допомогою сорбційних матеріалів для подальшого дослідження хроматографічним методом / Г. М. Сокол, А. Я. Ганзюк, О. П. Шелестюк, О. М. Міщук // *Вісник Хмельницького національного університету. Технічні науки*. – 2017. – № 1. – С. 87–94.
11. Експлуатаційні матеріали : методичні вказівки до лабораторних занять для студентів напрямку 6.070106 «Автомобільний транспорт» денної форми навчання / [уклад. Т. В. Фурс, О. Є. Сколоздр]. – Луцьк : Луцький НТУ, 2014. – 80 с.
12. Василечко В. Концентрування Sm(III) на закарпатському кліноптилоліті / В. Василечко, Г. Гришук, М. Вітер, Я. Каличак // *Вісник Львівського університету. Серія хімічна*. – 2016. – Вип. 57(1). – С. 232–241.
13. Ганзюк А. Я. Дослідження процесів очищення нафтопродуктів за допомогою активованих смектитових глин / А. Я. Ганзюк, Д. М. Вишнеvsька, Н. Л. Похило // *Вісник Хмельницького національного університету. Технічні науки*. – 2019. – № 1. – С. 82–90.
14. Сокол Г. М. Структурна модифікація сапонітових глин кислотною обробкою / Г. М. Сокол // *Наукові нотатки : міжвузівський збірник наукових праць / Луцький національний технічний університет*. – Луцьк, 2017. – № 56. – С. 149–153.

References

1. Sokol H. Structural, Mineral and elemental composition features of iron-rich saponite clay from Tashkiv deposit (Ukraine) / H. Sokol, M. Sprynskyy, A. Ganzjuk // *Colloids and Interfaces*. – 2019. – № 3. – R. 10.
2. Sokol H. M. Otrymannia hidrofobnykh orhanomineralnykh sorbtsiinykh materialiv na osnovi saponitu / H. M. Sokol, A. Ya. Hanzjuk // *Naukovi notatky*. – 2017. – Vyp. 58. – S. 288–294.
3. Sokol H. M. Strukturna modyfikatsiia saponitovykh hlyn kyslotnoiu obrobkoiu / H. M. Sokol // *Naukovi notatky*. – 2017. – Vyp. 56. – S. 149–153.
4. Hanzjuk A. Modyfikatsiia saponitovykh hlyn poverkhnevo-aktyvnymy rehovynamy / A. Hanzjuk, S. Karvan, H. Deichuk, Kh. Hanzjuk // *Visnyk Lvivskoho universytetu. Serii khimichna*. – 2015. – Vyp. 56(1). – S. 1.
5. Yeh J. M. Siloxane-modified epoxy resin–clay nanocomposite coatings with advanced anticorrosive properties prepared by a solution dispersion approach / J. M. Yeh, H. Y. Huang, C. L. Chen, W. F. Su, Y. H. Yu // *Surface and Coatings Technology*. – 2006. – № 200 (8). – R. 2753–2763.
6. He H. Changes in the morphology of organoclays with HDTMA and surfactant loading / H. He, R. L. Frost, T. Bostrom et al. // *Applied Clay Science*. – 2006. – № 31 (3). – R. 262–271.
7. Xi Y. Modification of the surfaces of Wyoming montmorillonite by the cationic surfactants alkyl trimethyl, dialkyl dimethyl, and trialkyl methyl ammonium bromides / Y. Xi, R. L. Frost, H. He // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2007. – № 305(1). – R. 150–158.
8. Lisichkin G. V. Dostizheniya, problemy i perspektivy himicheskogo modifitsirovaniya poverhnosti mineralnykh veshstv. / G. V. Lisichkin // *Zhurnal VHO im. D.I. Mendeleeva*. – 1989. – № 3. – S. 3–9.
9. Stremetskyi O. I. Doslidzhennia korozii nyzkovuhletsevykh staley u vodnykh rozchynakh v prysutnosti saponitu / O. I. Stremetskyi, H. M. Sokol // *Herald of Khmelnytskyi National University*. – 2016. – № 5. – S. 38–42.
10. Sokol H. M. Ochyshchennia naftoproduktiv ta vyluchennia yikh slidovykh kilkostei z pozhezhnoho smittia za dopomohoiu sorbtsiinykh materialiv dlia podalshoho doslidzhennia khromatohrafichnym metodom / H. M. Sokol, A. Ya. Hanzjuk, O. P. Shelestiuk, O. M. Mishchuk // *Herald of Khmelnytskyi National University*. – 2017. – № 1. – S. 87–94.
11. Експлуататсиіні матеріали : методичні вказівки до лабораторних занять для студентів напрямку 6.070106 «Автомобільний транспорт» денної форми навчання / [уклад. Т. В. Фурс, О. Є. Сколоздр]. – Луцьк : Луцький НТУ, 2014. – 80 с.
12. Vasylechko V. Kontsentruvannia Sm(III) na zakarpatskomu klynoptyloliti / V. Vasylechko, H. Hryshchuk, M. Viter, Ya. Kalychak // *Visnyk Lvivskoho universytetu. Serii khimichna*. – 2016. – Vyp. 57(1). – S. 232–241.
13. Hanzjuk A. Ya. Doslidzhennia protsesiv ochyshchennia naftoproduktiv za dopomohoiu aktyvovanykh smektytovykh hlyn / A. Ya. Hanzjuk, D. M. Vyshnevska, N. L. Pokhylo // *Herald of Khmelnytskyi National University*. – 2019. – № 1. – S. 82–90.
14. Sokol H. M. Strukturna modyfikatsiia saponitovykh hlyn kyslotnoiu obrobkoiu / H. M. Sokol // *Naukovi notatky : mizhvuzivskyi zbirnyk naukovykh prats / Lutskiy natsionalnyi tekhnichnyi universytet*. – Lutsk, 2017. – № 56. – S. 149–153.

Рецензія/Peer review : 14.1.2020 р.

Надрукована/Printed : 16.2.2020 р.

Стаття рецензована редакційною колегією