

А. Я. ГАНЗЮК, О. І. СТРЕМЕЦЬКИЙ, А. О. БЛАГОДИР

Хмельницький національний університет

О. П. ШЕЛЕСТИУК, О. М. МІЩУК

Хмельницький науково-дослідний експертно-криміналістичний центр МВС України

ДОСЛІДЖЕННЯ СОРБЦІЙОЇ ЗДАТНОСТІ САПОНІТОВОГО ГРАНУЛЯТУ ЩОДО ВУГЛЕВОДНЕВИХ СУМІШЕЙ У ДИНАМІЧНОМУ РЕЖИМІ

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, O. I. STREMETSKYI, A. O. BLAGODIR

Khmelnytskyi National University¹

O. P. SHELESTIUK, O. N. MISHSHUK

Khmelnytskyi y Scientific Research Forensic Centre of Ministry of Internal Affairs of Ukraine²

THE INVESTIGATION OF SORPTION CAPACITY OF SAPONITE GRANULATE IN RELATION TO HYDROCARBON MIXTURE IN THE DYNAMIC MODE

Their drawback can be explained by the high cost and regeneration complexity. That is why the usage of natural sorbents (Tashkiv saponite deposits, Khmelnytsky 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 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.

Найбільша кількість забруднень антропогенного походження попадає в атмосферу в результаті спалювання різних видів палива, основу якого складають органічні речовини – нафта і нафтопродукти, кам'яне і буре вугілля, пальні сланці, газ, дрова, торф. Великі промислові центри створюють надфонову концентрацію зважених часток, окислів сірки й азоту, окису вуглецю на десятки та сотні кілометрів навколо себе. У великих містах і поблизу автомагістралей основне джерело забруднення приземних шарів повітря – автотранспорт. На нього приходить 90 % угарного газу, що взагалі викидається в атмосферу. Вихлопні гази дають одну третю вуглекислого газу, що викидається в повітря, сприяють утворенню парникового ефекту, який викликає глобальне потепління. Летючі органічні речовини, такі як поліароматичні вуглеводні та бензол, викликають утворення смогів. Викиди вуглеводнів є наслідком не повного згорання палива. Це можуть бути гази чи тверді частинки. Бензол (що потрапляє у атмосферу з вихлопами та випарами з бензобаків та бензоколонок під час заправки автомобілів) може викликати рак легень та респіраторні захворювання [1–3]. 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. 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 з використанням різних зв'язуючих.

Об'єкт дослідження: гранульований сорбційний матеріал на основі сапонітової глини Ташківського родовища Хмельницької області.

Предмет дослідження: сорбційні процеси очищення вуглеводневих сумішей у динамічному режимі з використанням гранульованих сорбентів на основі природних алюмосилікатних мінералів.

Гранулювання, грануляція (від лат. *Granulum* – зернятко) – формування твердих частинок (гранул) певних розмірів і форми з заданими властивостями. Розмір гранул залежить від виду матеріалу, способу його подальшої переробки або застосування і становить зазвичай (мм): для мінеральних добрив від 1 до 4, термопластів від 2 до 5, каучуку і гумових сумішей від 15 до 25 і більше, лікарських препаратів (таблеток) від 3 до 25. Формування гранул розміром менше 1 мм іноді називають – мікрогранулюванням. Якщо розмір частинок менше 0,5 мм, то це порошки. Для отримання гранул використовують декілька методів. Обкачування включає наступні стадії: змочування частинок матеріалу зв'язуючим (водою, сульфит-спиртовою бардою, сумішами з водою вапна, глини, шлаків і інших зв'язуючих матеріалів), внаслідок чого утворюються окремі грудки – агломерати частинок і відбувається нашарування дрібних частинок на більш великі; ущільнення агломератів в шарі матеріалу. Процес здійснюють в барабанних, тарілчастих, швидкісних і вібраційних грануляторах. Найбільш ефективним методом визнано гранулювання прес-формуванням, яке дає можливість отримати міцні і однорідні гранули, визначеної форми і розмірів. 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. Схема отримання мінерального сорбційного матеріалу на основі сапонітової глини включає такі послідовні операції: попередня сушка матеріалу та подрібнення до порошкоподібного стану, фракціонування, модифікація та гідрофобізація, відокремлення твердої фази від розчину, промивка теплою водою, охолодження обробленого матеріалу до температури навколишнього середовища, термообробка протягом двох годин, гранулювання на грануляторі, спікання гранул, витримка при кімнатній температурі. Оптимальна температура термообробки складає 100 °С, оскільки за даними термогравіметричного аналізу, при цій температурі відбувається процес дегідратації глинистого матеріалу, під час якого видаляється фізично зв'язана вода. Оптимальна температура спікання становить 600 °С протягом двох годин. Цієї температури та часу обробки глинистого матеріалу достатньо, щоб спечені гранули тривалий час тримали форму у розчинах без руйнування, при менших температурах гранули розпадаються при тривалому контакті з розчином. За даними термогравіметричного аналізу, при температурі вище 600 °С починається процес дегідроксилації та руйнування структури глинистого мінералу. Очищення бензину А-92 (Укрнафта) проводили таким методом: зразки термічно та кислотно-активованого грануляту на основі сапоніту, подрібнювали на фракції з розміром від 0,3 до 0,5 мм. В умовах динамічного режиму вуглеводневу суміш очищували гранулятом природного сапоніту з використанням перистальтичного насоса марки НР-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, поміщали в концентрувальний патрон. Через нього пропускали вуглеводневу суміш з швидкістю 4, 5, 6 та 7 мл/хв. Проскок нафтопродуктів, при якому фіксували максимальне значення октанового числа, визначали 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**

№ з/п	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

Також на рис. 1, у вигляді кругових діаграм представлений детальний відсотковий масовий вміст вуглеводнів зразка очищеного бензину А-92 природним сапонітовим гранулятом ($\tau = 1$ год, $T = 400$ °С). Показники октанового числа вуглеводневої суміші А-92, очищеної природним сапонітом у динамічному режимі, при пропусканні її через концентрувальний патрон зі зміною швидкістю від 4 до 7 мл/хв, наведені на рис. 1.

Проаналізувавши результати масового відсоткового вмісту вуглеводнів, після очищення у динамічному режимі з використанням досліджуваного грануляту, констатовано, що збільшується відсотковий масовий вміст парафінів, ізопарафінів, нафтенів та оксигенатів, про те вміст ароматики та олефінів, навпаки, зменшується.

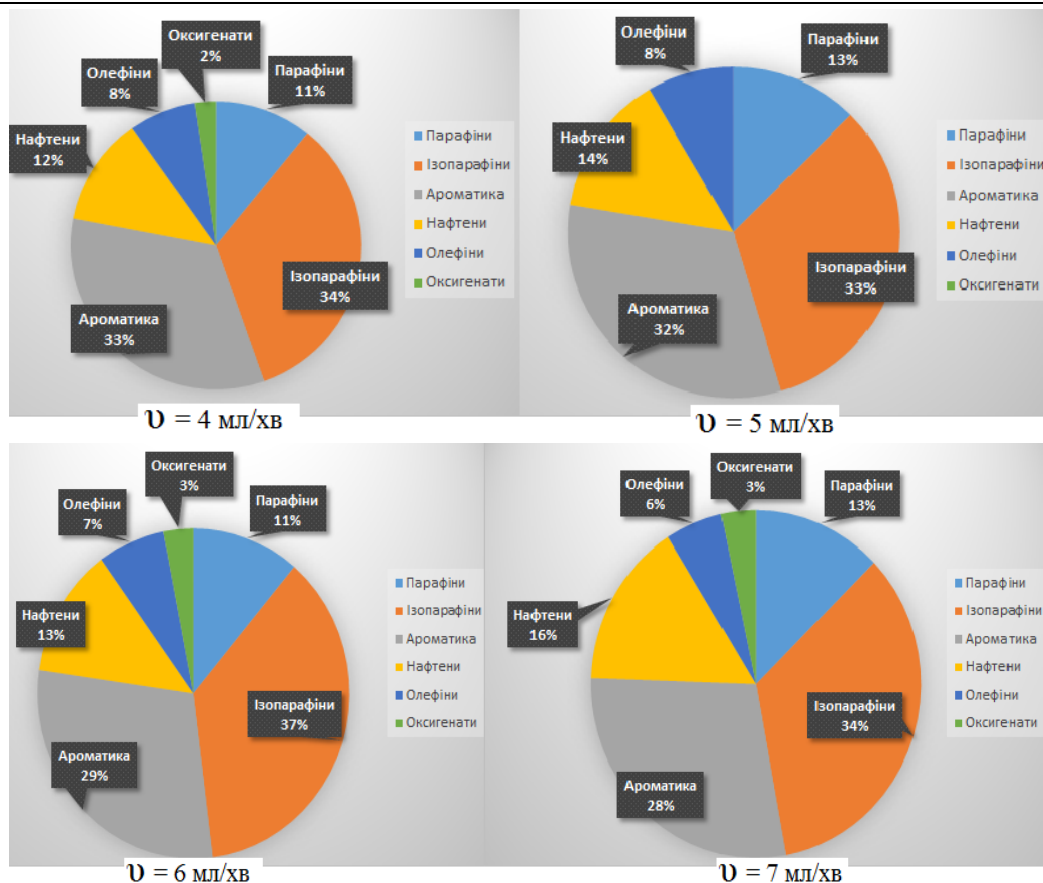


Рис. 1. Відсотковий масовий вміст вуглеводнів у зразках очищеного бензину А-92 при різних швидкостях пропускання вуглеводневої суміші

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. Зростання вмісту парафінів, ізопарафінів, нафтенів та оксигенатів відбулось, ймовірно, за рахунок часткової ізомеризації та циклізації вуглеводнів [5–7].

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 [5–7].

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, при швидкості 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 відносно середньої густини та тиску насиченої пари становлять, відповідно 0,767 г/см³ та 56,217 кПа. Тобто, при очищенні у динамічному режимі вищенаведені значення змінились в межах норми (рис. 2).

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 на протязі певного проміжку часу, водостійкість та нафтоємність [10, 11].

Досліджено стійкість та міцність гранул у бензині на протязі певного проміжку часу: паралельно виконали два експерименти, різниця яких полягала в тому, що дані дослідження провели на проміжку різного часу, а саме: від трьох тижнів до шести місяців. Проби зразків природного гранульованого сапоніту ($\tau = 3$ год, $T = 700$ °C та $\tau = 1$ год, 400 °C) масою наважки 1 г, заливали вуглеводневою сумішшю. Далі оцінювали органолептичні показники, а саме зміну міцності гранул та кольору суспензії на основі сапоніту.

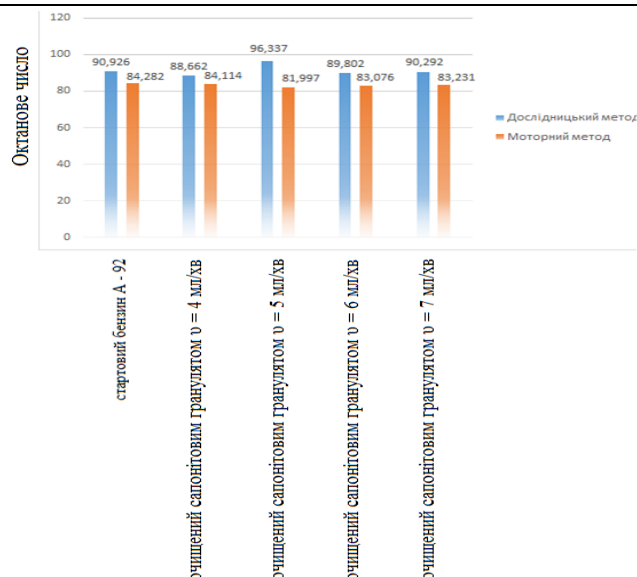


Рис. 2. Показники октанового числа за дослідницьким та моторним методами, стартового бензину А-92 та очищеного за допомогою сапонітового грануляту у динамічному режимі

Протягом трьох тижнів, гранули природного сапоніту у суспензії не змінили кольору, але стали крихітшими у порівнянні з вихідним зразком. Також змінився і колір суспензії з жовтого на світло-коричневий. Цікаво прослідкувати, яким буде вуглеводневий склад досліджуваного нафтопродукту після довготривалого очищення гранулятом смектитової глини. Тому наступним етапом було проведення газохроматографічного дослідження вуглеводневих сумішей.

Детальний відсотковий масовий вміст вуглеводнів, основні фізико-хімічні показники та показники октанового числа очищених зразків вуглеводневих сумішей, наведені на рис. 3 та в таблиці 2.

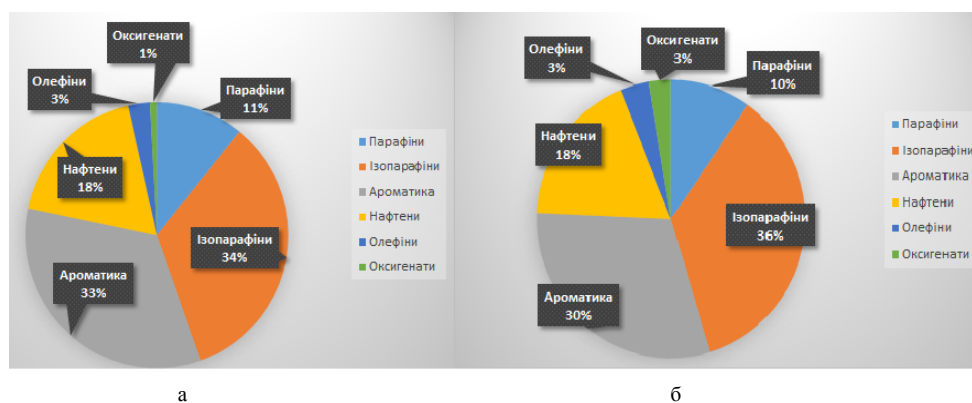


Рис. 3. Масовий вміст вуглеводнів у зразках очищеного бензину А-92: а) при $\tau = 1$ год, $T = 400$ °C; б) при $\tau = 3$ год, $T = 700$ °C

Провівши аналіз результатів газохроматографічних досліджень зразків очищених нафтопродуктів, можна зробити висновок про те, що незалежно від тривалості сорбції бензину А-92, фракційний склад змінюється несуттєво, а основні фізико-хімічні показники очищеної вуглеводневої суміші, а саме молекулярна маса, тиск насиченої пари та відносна середня густина знаходяться в межах норми згідно з ДСТУ 4839:2007.

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 ($\tau = 1$ год, $T = 400$ °C; очищення протягом 21 дня)	105,050	0,776	60,418	88,662	84,114
2	Бензин очищений гранулятом природного сапоніту ($\tau = 3$ год, $T = 400$ °C, очищення протягом п'яти місяців)	106,985	0,781	46,143	92,138	79,356

Але, так як, даний нафтопродукт має 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 п'ять місяців октанове число зростає, що говорить про те, що в системі сапоніт-вуглеводнева суміш проходять самовільні процеси десорбції вуглеводнів з міжшарового простору смектитової глини у суспензію [9–11].

Для дослідження водостійкості сапонітового грануляту паралельно провели два досліди. Для цього, наважки гранул смектитової глини ($\tau = 1$ 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, далі висушили до постійної маси. Результати спостережень представлені в таблиці 3. У двох випадках гранули на основі сапоніту, 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, $^\circ\text{C}$	Водостійкість грануляту, %	Спостереження
1	Гранулят природного сапоніту	3,030	100	76,3	Суспензія, змінила колір з коричневого на цегляний
2	($\tau = 1$ год, $T = 400^\circ\text{C}$)	3,048	18	81,5	Колір суспензії не змінився

Тобто для отримання водостійких гранул природного сапоніту, доцільно було б наповнити їх полімерним матеріалом, що і буде наступним етапом роботи.

Сорбційна нафтоємність оцінюється як відношення маси поглинутого нафтопродукту до маси сорбенту [4–6]. Основними вимогами до сорбентів нафти є плавучість і водопоглинання. В якості для порівняння та проведення досліду, обрали два зразки сорбційного матеріалу, один з яких показав кращі результати у попередніх дослідженнях, інший – гірший, а саме природний гранулят на основі сапоніту: при $\tau = 1$ год, $T = 400^\circ\text{C}$ та при $\tau = 2$ год, $T = 400^\circ\text{C}$. 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 проходила 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 гранулами смектитової глини під час сорбції певного часу, представлені у таблицях 4–5.

Таблиця 4

Оцінка нафтоємності сорбентів

Зразок сорбенту	Нафтоємність по бензину (г/г), хв				
	5	10	30	60	120
Гранулят природний ($\tau = 1$ год, $T = 400^\circ\text{C}$)	0,0686	0,0770	0,0782	0,0873	0,0963
Гранулят природний ($\tau = 2$ год, $T = 400^\circ\text{C}$)	0,0705	0,0745	0,0795	0,0831	0,0964

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, $T = 400^\circ\text{C}$)	0,032	0,034	0,037	0,042	0,045
Гранулят природний ($\tau = 2$ год, $T = 400^\circ\text{C}$)	0,03	0,035	0,038	0,041	0,043

Залежність маси поглинутого бензину від часу сорбції, наведено на рис. 4, у вигляді точкової діаграми.

Таким чином, кращий результат по нафтоємності отримав зразок гранульованого сапоніту при $\tau = 1$ год та $T = 400^\circ\text{C}$. Щодо іншого зразка сорбційного матеріалу ($\tau = 2$ год, $T = 400^\circ\text{C}$), то він під час експерименту показав нижчі показники по масі поглинутої вуглеводневої суміші. Виходячи з отриманих результатів, можна зробити висновок, що маса поглинутого нафтопродукту зростає в залежності від часу сорбції, разом із тим зростає і нафтоємність.

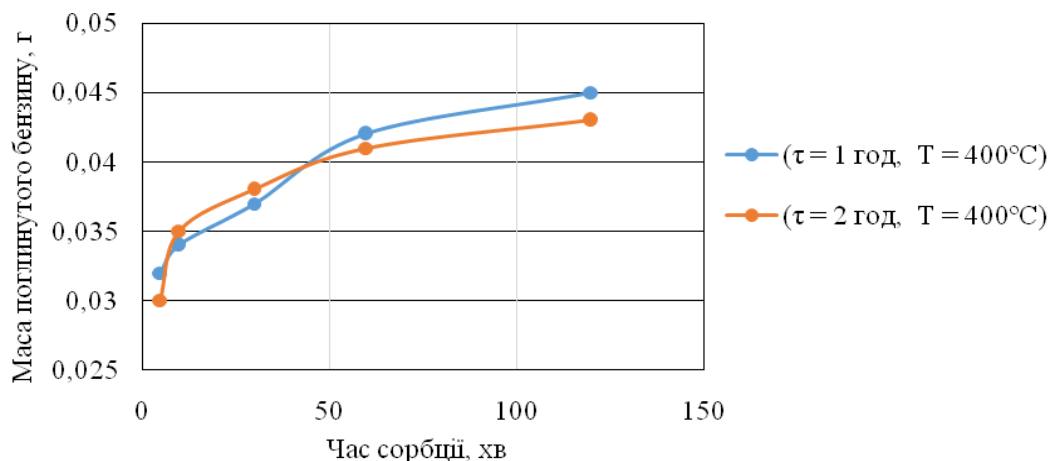


Рис. 4. Залежність маси поглинутого бензину А-92 від часу сорбції

Якщо надалі збільшувати тривалість сорбції, то процес поглинання вуглеводнів буде спадати, або ж взагалі досягне максимуму, оскільки сорбент своїми порами перестане поглинати складові нафтопродукту [12–14].

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 фільтраційного циклу. 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 при проведенні дослідження. Газохроматографічно оцінено склад очищених зразків вуглеводневої суміші за допомогою сапонітового грануляту у динамічних умовах. Визначені основні експлуатаційні характеристики отриманого сапонітового грануляту, а саме: стійкість та міцність гранул у бензині на протязі заданого проміжку часу; оцінено водостійкість та нафтоємність сорбційних матеріалів на основі шарових алюмосилікатів. Отримано нові композиційні сорбенти на основі розробленого гранульованого носія для очищення вуглеводневих сумішей в статичних і динамічних умовах.

Література

1. Sokol H., Sprynskyy M., Ganzyuk A. Structural, Mineral and elemental composition features of iron-rich saponite clay from Tashkiv deposit (Ukraine). *Colloids and Interfaces*. 2019. № 3. P. 10.
2. Сокол Г. М. Отримання гідрофобних органомінеральних 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).
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. Стремечкий О. І. Дослідження корозії низьковуглецевих сталей у водних розчинах в присутності сапоніту / О. І. Стремечкий, 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 напряму 6.070106 «Автомобільний транспорт» денної форми навчання / уклад. Т. В. Фурс, О. Є. Сколозdra – 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. Дослідження процесів очищення нафтопродуктів за допомогою активованих смектинових глин / А. Я. Ганзюк, Д. М. Вишнеvsька, Н. Л. Похило [та ін.] // Вісник Хмельницького національного університету. Технічні науки. – 2019. – № 1. – С. 82–90.
14. Сокол Г. М. Структурна модифікація сапонітових глин кислотною обробкою / Г. М. Сокол // Міжвузівський збірник наукових праць “Наукові нотатки” Луцький національний технічний університет. – Луцьк, 2017. – № 56. – С. 149–153.

References

1. Sokol H., Sprynskyy M., Ganzuk A. Structural, Mineral and elemental composition features of iron-rich saponite clay from Tashkiv deposit (Ukraine). *Colloids and Interfaces*. 2019. № 3. R. 10.
2. Sokol H. M. Otrymannia hidrofobnykh orhanomineralnykh sorbtsiinykh materialiv na osnovi saponitu / H. M. Sokol, A. Ya. Hanzuk // *Naukovi notatky*. – 2017. – Vyp. 58. – S. 288–294.
3. Sokol H. M. Strukturna modyfikatsiia saponitovykh hlyn kyslotnoi obrobkoii / H. M. Sokol // *Naukovi notatky*. – 2017. – Vyp. 56. – S. 149–153.
4. Hanzuk A. Modyfikatsiia saponitovykh hlyn poverkhnevo-aktyvnymy rehovynamy / A. Hanzuk, S. Karvan, H. Deichuk, Kh. Hanzuk // *Visnyk Lvivskoho universytetu. Serii khimichna*. – 2015. – Vyp. 56(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 veshchestv / G. V. Lisichkin // *Zhurnal VHO im. D.I. Mendeleeva*. – 1989. – № 3. – S. 3–9.
9. Stremetskyi O. I. Doslidzhennia korozii nyzkovuhletsevykh stalei u vodnykh rozhynakh v prysutnosti saponitu / O. I. Stremetskyi, H. M. Sokol // *Visnyk Khmelnytskoho natsionalnoho universytetu. Tekhnichni nauky*. – 2016. – № 5. – S. 38–42.
10. Sokol H. M., Ochyshchennia naftoproduktiv ta vyluchennia yikh slidovykh kilkostei z pozhezhnogo smittia za dopomohoiu sorbtsiinykh materialiv dlia podalshoho doslidzhennia khromatohrafichnym metodom / H. M. Sokol, A. Ya. Hanzuk, O. P. Shelestiuk, O. M. Mishchuk // *Visnyk Khmelnytskoho natsionalnoho universytetu. Tekhnichni nauky*. – 2017. – № 1. – S. 87–94.
11. Експлуатаційні матеріали: методичні вказівки до лабораторних занять для студентів напряму 6.070106 «Автомобільний транспорт» денної форми навчання / уклад. Т. В. Фурс, О. Є. Сколозdra – Луцьк : Луцький НТУ, 2014. – 80 с.
12. Василечко В. Концентрування Sm(III) на закарпатському кліноптилоліті / В. Василечко, Г. Гришук, М. Вітер, Я. Каличак // *Visnyk Lvivskoho universytetu. Serii khimichna*. – 2016. – Vyp. 57(1). – S. 232–241.
13. Дослідження процесів очищення нафтопродуктів за допомогою активованих смектинових глин / А. Я. Ганзюк, Д. М. Вишнеvsька, Н. Л. Похило [та ін.] // *Visnyk Khmelnytskoho natsionalnoho universytetu. Tekhnichni nauky*. – 2019. – № 1. – С. 82–90.
14. Sokol H. M. Strukturna modyfikatsiia saponitovykh hlyn kyslotnoi obrobkoii / H. M. Sokol // *Mizhvuzivskiy zbirnyk naukovykh prats “Naukovi notatky” Luts'kyi natsionalnyi tekhnichnyi universytet*. – Luts'k, 2017. – № 56. – S. 149–153.

А. Я. ГАНЗЮК
О. І. СТРЕМЕЦЬКИЙ
А. О. БЛАГОДИР
О. П. ШЕЛЕСТИЮК
О. М. МІЩУК

ORCID ID: 0000-0001-6137-4557
ORCID ID: 0000-0002-0696-0737

Рецензія/Peer review : 10.05.2021 р.

Надрукована/Printed : 30.06.2021 р.