



Ukrainian Journal of Natural Sciences
№ 12
Український журнал природничих наук
№ 12

ISSN: 2786-6335 print
ISSN: 2786-6343 online

ЕКОЛОГІЯ

УДК 504.550.43

DOI <https://doi.org/10.32782/naturaljournal.12.2025.29>

ШАРУВАТІ ПОДВІЙНІ ГІДРОКСИДИ ЯК СОРЕБЕНТИ ДЛЯ ДООЧИЩЕННЯ ПРИРОДНИХ ВОД ВІД НАФТОПРОДУКТІВ: СУЧАСНИЙ СТАН ТА ПЕРСПЕКТИВИ ЗАСТОСУВАННЯ

Е. О. Бутенко¹, О. Є. Капустін²

У статті систематизовано сучасні досягнення у застосуванні шаруватих подвійних гідроксидів (ШПГ) для видалення нафтопродуктів з природних вод. Проаналізовано вплив хімічного складу

$([M^{2+}]_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2)^{x+}(A^{n-})_x/n \cdot m H_2O$, де $M^{2+} = Mg^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}$; $M^{3+} = Al^{3+}, Fe^{3+}$;

$A^{n-} = CO_3^{2-}, NO_3^-, SO_4^{2-}$) на сорбційну ємність щодо різних класів нафтопродуктів (аліфатичні, ароматичні, поліароматичні сполуки). Наведено механізми сорбції, що охоплюють: міжшаровий аніонний обмін, поверхневу адсорбцію, хемосорбцію через гідроксильні групи. Особливу увагу приділено модифікованим ШПГ, які демонструють підвищену ефективність (до 98% видалення) та зручність регенерації. Обговорюються перспективи створення промислових фільтрувальних систем на основі ШПГ для ліквідації аварійних розливів нафти та доочищення стічних вод.

Забруднення водних екосистем нафтопродуктами є критичною екологічною проблемою через їхню токсичність, стійкість до біодеградації та здатність до біоаккумуляції.

Сучасні екологічні виклики, пов'язані з нафтовим забрудненням водних екосистем, зумовлюють необхідність розробки високоефективних методів доочищення природних вод через зростаючу загрозу нафтового забруднення.

Щорічні світові розливи нафти перевищують 8 млн тонн. Традиційні методи (механічне збирання, коагуляція) ефективні лише для 60–70% забруднень. Виняткова токсичність для поліароматичних вуглеводнів за концентрацій $> 0,01$ мг/л.

Традиційні сорбенти (активоване вугілля, цеоліти) мають обмежену ефективність для емульгованих форм нафтопродуктів. Шаруваті подвійні гідроксиди є альтернативними сорбційними матеріалами нового покоління для доочищення природних вод від нафтопродуктів завдяки своїй унікальній комбінації властивостей, а саме: регульований міжшаровий простір (0,7–2,2 нм), висока аніонообмінна ємність (до 4 мекев/г), можливість функціоналізації поверхні.

Мета роботи наукового дослідження полягає у дослідженнях щодо використання шаруватих

¹ кандидат технічних наук, доцент,
завідувачка кафедри хімічної технології та інженерії
(Державний вищий навчальний заклад
«Приазовський державний технічний університет», м. Маріуполь)
e-mail: butenko_e_o@pstu.edu
ORCID: 0000-0002-6296-2075

² кандидат хімічних наук, професор
(Havighurst Center, Miami University,
349 E. High St. Oxford, 45056, OH)
e-mail: kapustinlesha@gmail.com
ORCID: 0000-0003-1253-0351

подвійних гідроксидів для сорбційного видалення нафтопродуктів із природних вод, аналізі ключових властивостей шаруватих подвійних гідроксидів перемінного складу, що обумовлюють їх ефективність, як сорбентів (їх регульований хімічний склад, висока аніонообмінна ємність, здатність до модифікації поверхні); дослідженні механізмів сорбції нафтопродуктів, включно з міжшаровим аніонним обміном, поверхневою адсорбцією, хемосорбцією через функціональні групи; оцінці ефективності різних типів шаруватих подвійних гідроксидів (Mg-Al, Zn-Al, Fe-вмісні) для видалення легких (бензин) і важких (мазут) фракцій нафтопродуктів, поліароматичних вуглеводнів, емульгованих форм; визначенні оптимальних умов сорбційного доочищення (рН середовища, час контакту, маса сорбенту, температура); аналізі перспективних напрямів модифікації шаруватих подвійних гідроксидів для підвищення їх ефективності; розробці рекомендацій щодо практичного застосування шаруватих подвійних гідроксидів у системах доочищення промислових стічних вод, технологіях ліквідації аварійних розливів нафти, стаціонарних очисних спорудах.

Практичне значення. Результати роботи можуть бути використані для вдосконалення існуючих методів водоочищення, розробки нових екологічно безпечних сорбентів, запобігання забрудненню водних екосистем нафтопродуктами.

Економічні й екологічні вигоди. Зниження витрат на доочищення на 40–60 % порівняно з мембранними методами. Можливість використання відпрацьованих сорбентів у дорожньому будівництві.

Ключові слова: шаруваті подвійні гідроксиди, сорбція нафтопродуктів, доочищення води, аніонний обмін, нанокмпозитні сорбенти.

LAYERED DOUBLE HYDROXIDES AS SORBENTS FOR THE PURIFICATION OF NATURAL WATERS FROM PETROLEUM PRODUCTS: CURRENT STATUS AND APPLICATION PROSPECTS

E. O. Butenko, A. E. Kapustin

The article systematizes modern achievements in the application of layered double hydroxides (LDHs) for the removal of petroleum products from natural waters. The influence of the chemical composition ($[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}(A^n)_{x/n} \cdot m H_2O$, де $M^{2+} = Mg^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}$; $M^{3+} = Al^{3+}, Fe^{3+}$; $A^n = CO_3^{2-}, NO_3^-, SO_4^{2-}$) on the sorption capacity for different classes of petroleum products (aliphatic, aromatic, polyaromatic compounds) is analyzed. The sorption mechanisms are presented, including: interlayer anion exchange, surface adsorption, chemisorption through hydroxyl groups. Special attention is paid to modified DLHs (organoclay composites, magnetic nanocomposites), which demonstrate increased efficiency (up to 98% removal) and ease of regeneration. The prospects for creating industrial filtration systems based on SHPG for liquidation of oil spills and wastewater treatment are discussed. Pollution of aquatic ecosystems by petroleum products is a critical environmental problem due to their toxicity, resistance to biodegradation and ability to bioaccumulate.

Modern environmental challenges associated with oil pollution of aquatic ecosystems necessitate the development of highly effective methods for the secondary treatment of natural waters due to the growing threat of oil pollution. Annual global oil spills exceed 8 million tons. Traditional methods (mechanical collection, coagulation) are effective only for 60–70% of pollution. Exceptional toxicity of polyaromatic hydrocarbons at concentrations > 0.01 mg/l.

Traditional sorbents (activated carbon, zeolites) have limited effectiveness for emulsified forms of petroleum products. Layered double hydroxides are alternative sorption materials of a new generation for the purification of natural waters from petroleum products due to their unique combination of properties, namely: adjustable interlayer space (0.7–2.2 nm), high anion exchange capacity (up to 4 meq/g), the possibility of surface functionalization.

The purpose of the scientific research is to study the use of layered double hydroxides for the sorption removal of petroleum products from natural waters, to analyze the key properties of layered double hydroxides of variable composition, which determine their effectiveness as sorbents (their adjustable chemical composition, high anion exchange capacity, ability to modify the surface). Studies of the mechanisms of sorption of petroleum products, including interlayer anion exchange, surface adsorption, chemisorption through functional groups. Evaluation of the effectiveness of different types of layered double hydroxides (Mg-Al, Zn-Al, Fe-containing) for the removal of light (gasoline) and heavy (fuel oil) fractions of petroleum products, polyaromatic hydrocarbons, emulsified forms. Determination of optimal conditions for sorption secondary purification (pH of the medium, contact time, mass of the sorbent, temperature). Analysis of promising areas for modifying layered double hydroxides to increase their effectiveness. Development of recommendations for the practical application of layered double hydroxides in industrial wastewater secondary purification systems, technologies for liquidating emergency oil spills, stationary treatment facilities.

Practical significance. The results of the work can be used to improve existing water treatment methods, develop new environmentally safe sorbents, and prevent pollution of aquatic ecosystems by petroleum products.

Economic and environmental benefits. Reduction of post-treatment costs by 40–60% compared to membrane methods. Possibility of using spent sorbents in road construction.

Key words: layered double hydroxides, sorption of petroleum products, post-treatment of water, anion exchange, nanocomposite sorbents.

Вступ

Шаруваті подвійні гідроксиди (ШПГ), або Layered Double Hydroxides (LDH), – це клас аніонообмінних матеріалів із шаруватою структурою, які мають унікальні фізико-хімічні властивості (Chin-Ko et al., 2023). Вони знаходять застосування у сорбції, каталізі, медицині, енергетиці й екологічній інженерії. У структурі шаруватих подвійних гідроксидів можна назвати дві основні підсистеми: позитивно заряджені метал-гідроксидні шари та міжшарові області. Надлишковий позитивний заряд шарів виникає унаслідок часткового ізоморфного заміщення іонів двовалентного металу іонами тривалентного металу. Мережа водневих зв'язків, що існує між гідроксильними групами шарів, аніонами та молекулами води, надає шаруватій структурі додаткову стабільність.

Шари шаруватих подвійних гідроксидів здатні по-різному розташовуватися один щодо одного. Це явище призводить до виникнення двох основних політипів: політипу 3R з ромбоєдричною симетрією і політипу 2H з гексагональною симетрією (Panahi et al., 2019).

Політип 3R характерний для природного мінералу гідроталькиту, склад якого виражається формулою $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}](\text{CO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Narin et al., 2023).

Більшість синтетичних шаруватих подвійних гідроксидів – ізоструктурні гідроталькиту, тому їх часто називають «гідроталькітоподібними матеріалами». Природні мінерали та синтетичні сполуки із структурою гідроталькиту також у літературі часто називають «аніонними глинами».

Загальна формула всіх шаруватих подвійних гідроксидів має вигляд:

$$[\text{M}^{2+}_{1-x}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2]^{x+}(\text{A}^{n-})_{x/n}\cdot m\text{H}_2\text{O}, \text{ де:}$$

M^{2+} – двовалентні катіони (Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+});

M^{3+} – тривалентні катіони (Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ga^{3+});

A^{n-} – гідроксидні аніони (CO_3^{2-} , NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , органічні аніони);

x – мольна частка M^{3+} ($0,2 \leq x \leq 0,33$);

m – кількість молекул води.

Шаруваті подвійні гідроксиди мають шарувату структуру, подібну до бруситу ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) (рис. 1), але з частковим заміщен-

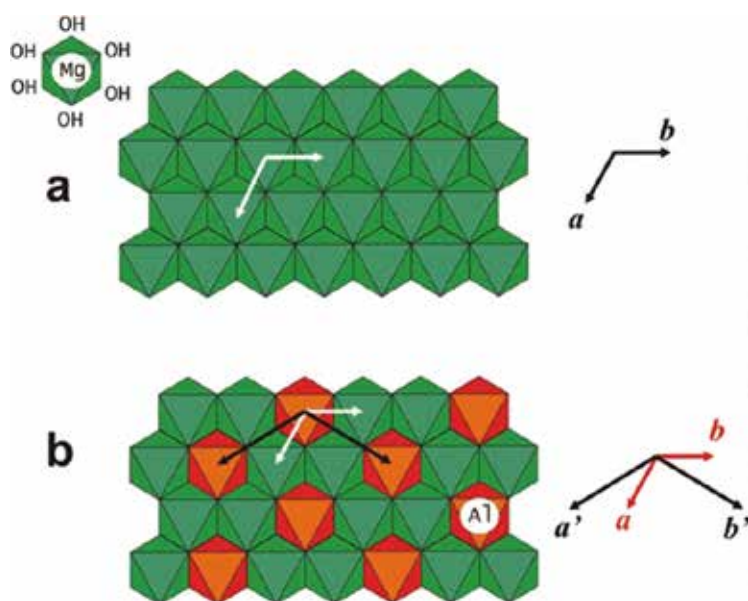


Рис. 1. Буситоподібна структура $\text{Mg}(\text{OH})_2$

ням M^{2+} на M^{3+} , що призводить до появи позитивного заряду на шарах. Інтеркаляція може бути здійснена методом співосадження та методом аніонного обміну.

У випадку методу співосадження змішаний розчин солей дво- і тривалентних металів додають у реактор, що містить розчин модифікатора. При цьому впровадження модифікатора в міжшаровий простір відбувається безпосередньо в процесі формування шаруватої структури зразка (Crepaldi, 2019). Метод аніонного обміну дає змогу запровадити модифікатор за допомогою реакції заміщення вихідного міжшарового аніону (Pavlovic, 2019). Метод здійснюється у два етапи. На першому етапі синтезується ШПГ – прекурсор, що містить у міжшаровому просторі нітрат- або карботан-аніон (нітратна або карбонатна форма ШПГ відповідно). Зазвичай як вихідний міжшаровий аніон вибирають нітрат-аніон, оскільки він легко вступає в реакцію аніонного обміну. На другому етапі здійснюється взаємодія ШПГ – прекурсора з розчином аніона-модифікатора. Величина рН розчину модифікатора, температура та кристалічність модифікованого зразка впливають на ступінь інтеркаляції, а також на спосіб упаковки молекул-модифікаторів у міжшаровому просторі шаруватих подвійних гідроксидів.

Отже, зі зростанням позитивного заряду шарів відбувається і збільшення концентрації аніонів, унаслідок чого утворюється структура з більш щільною упаковкою. Однак слід зазначити, що на відстань між

шарами впливає як кількість, так і розмір і орієнтація аніонів, а також особливості їх взаємодії з гідроксидними групами. Існує припущення, що негативно заряджені частинки прагнуть розташуватися в міжшаровому просторі або перпендикулярно, або два шари паралельно гідроксильним групам, тим самим мінімізуючи відстань між сусідніми шарами та збільшуючи площу зіткнення аніонів із бруситоподібним шаром.

Однак частки в міжшаровому просторі можуть розташовуватися неупорядковано, а водневі зв'язки – постійно та швидко утворюватися й розриватися, тому природа міжшарової взаємодії здається досить складною.

Компенсація заряду відбувається через аніони в міжшаровому просторі (рис. 2) (Erin et al., 2023).

Основні характеристики структури шаруватих подвійних гідроксидів полягають у тому, що катіонні шари – це октаедри $[M^{2+}/M^{3+}(OH)_6]$, зв'язані спільними ребрами (Fei et al., 2023). Міжшаровий простір містить аніони (CO_3^{2-} , NO_3^-) та молекули води. Базальна відстань (d): 0,7–2,5 нм (залежить від розміру аніонів).

Шаруваті подвійні гідроксиди є перспективними сорбентами порівняно з іншими матеріалами (активованим вугіллям, цеолітами, силікагелями) завдяки унікальній комбінації фізико-хімічних властивостей. Їх перевагами є можливість регулювання хімічного складу і структури, заміни катіонів (Mg^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+}) та аніонів (CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-})

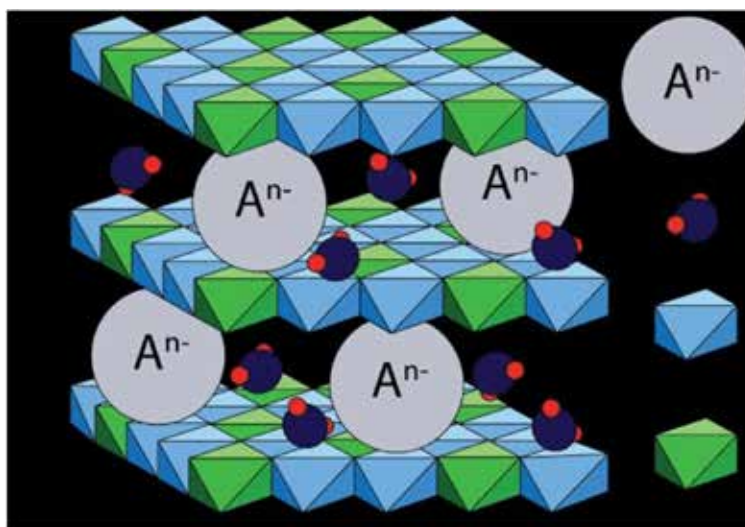


Рис. 2. Розташування аніонів у міжшаровій площині шаруватих подвійних гідроксидів

для цільового застосування, а також контроль міжшарової відстані (0,7–2,5 нм) для сорбції великих молекул (наприклад, нафтопродуктів).

Порівняно з іншими сорбентами в активованого вугілля обмежена можливість модифікації, у цеолітів – фіксований розмір пор (рис. 3).

Шаруваті подвійні гідроксиди мають унікальну властивість – «ефект пам'яті», що полягає у здатності продукту прожарювання ШПГ відновлювати початкову шарувату структуру за регідратації у водних розчинах різного складу. При цьому знову в міжшаровий простір, що утворюється, можливе введення різних аніонів, у тому числі органічних, що дає можливість отримувати матеріали із заданими властивостями для конкретних практичних цілей.

Усі відновлені зразки Mg–Al шаруватих подвійних гідроксидів зберігають структуру вихідного зразка.

Шаруваті подвійні гідроксиди проявляють високу сорбційну ємність порівняно з іншими сорбентами для різних забрудню-

вальних речовин, наприклад: для нафтопродуктів – до 300 мг/г (проти 50–120 мг/г в активованого вугілля), для важких металів (Pb^{2+} , Cd^{2+}) – до 250 мг/г, для аніонів (NO_3^- , PO_4^{3-}) – до 4 мекв/г завдяки аніонообмінним властивостям.

Шаруваті подвійні гідроксиди мають різну функціональність механізмів сорбції. Шаруваті подвійні гідроксиди діють через комбінацію механізмів. Характерними є можливість аніонообміну (заміна CO_3^{2-} на токсичні аніони), поверхнева адсорбція (ван-дер-ваальсові взаємодії), хемосорбція (зв'язування з $-\text{OH}$ групами) (Saxena & Singh, 2018).

Перевага нових сорбентів полягає в ефективності поглинання забрудників різних класів (органічних сполук, іонів металів, радіонуклідів). Одна з основних переваг синтезованих сорбентів полягає у легкості модифікації та функціоналізації. ШПГ можна покращити (рис. 4) за допомогою органічних модифікаторів (наприклад, алкілсульфонатів) для збільшення гідрофобності, магнітних наночастинок (Fe_3O_4) для швидкого відділення магнітним полем, гібридів із графеном

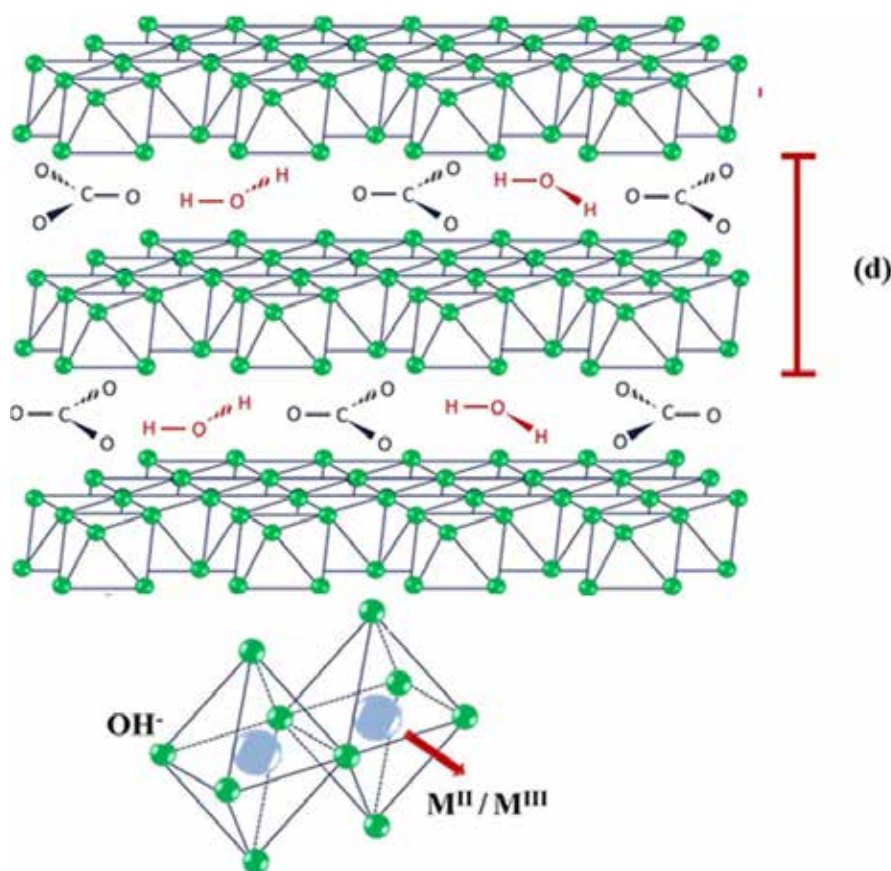


Рис. 3. Схематичне зображення структури ШПГ (ілюстрація із шарами й аніонами)

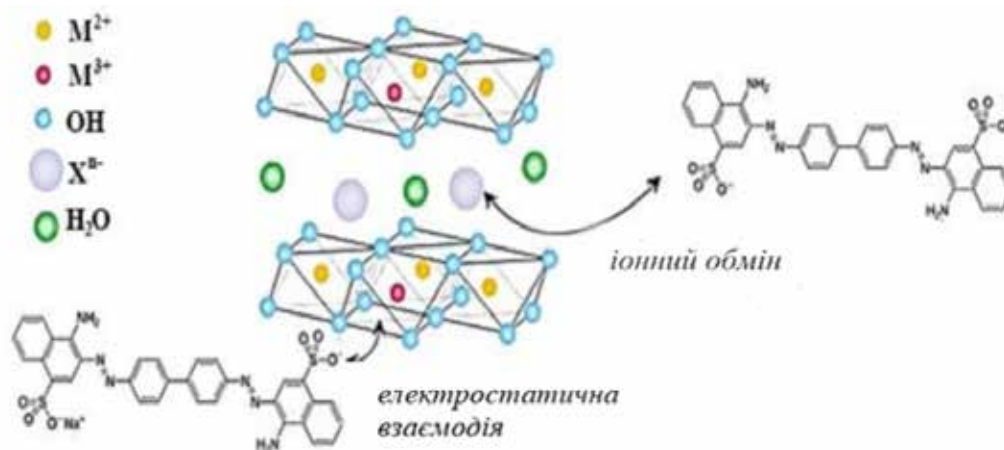


Рис. 4. Модель взаємодії шаруватих подвійних гідроксидів з органічними молекулами

для підвищення механічної міцності. Для порівняння, активоване вугілля важко модифікувати без втрати пористості. Ще однією з переваг шаруватих подвійних гідроксидів є регенерація та багаторазове використання.

Існує можливість термічної регенерації (нагрівання до 300–500 °C), хімічної регенерації (вимивання аніонів сольовими розчинами), магнітного відділення (для Fe_3O_4 – ШПГ). Для порівняння, активоване вугілля втрачає ємність після 2–3 циклів. Шаруваті подвійні гідроксиди зберігають 80–90% ефективності після 10–20 циклів.

Шаруваті подвійні гідроксиди на основі $\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ безпечні для водних екосистем, а синтетичні іонообмінні смоли можуть виділяти токсичні мономери.

Матеріал і методи

У дослідженнях використовувалися синтезовані шаруваті подвійні гідроксиди різного складу: катіонний склад – Mg-Al , Zn-Al , Ni-Fe (мольне співвідношення $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+} = 2:1 - 4:1$); аніони в міжшаровому просторі CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} ; забруднювальні речовини для дослідження нафтопродуктів, а саме бензин, дизель, мазут, феноли. Для порівняння сорбційної здатності використовували активоване вугілля, цеоліти типу Na-A.

Рисунки створено за допомогою програм: Chem Draw, Illustrator, Chem Sketch.

Методи синтезу шаруватих подвійних гідроксидів, які використовувались, – метод співосадження та аніонний обмін.

Метод співосадження полягає в такому. Суміш розчинів солей M^{2+} та M^{3+} (напр., $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3$) осаджують лугом (NaOH) за pH 10–11 та 60 °C, залишають на 24 години, промивають, сушать (80 °C).

Етап старіння також вважається одним із найважливіших етапів у синтезі шаруватих подвійних гідроксидів методом співосадження. Визначальними факторами на цьому етапі є час і температура старіння. Саме від цих умов безпосередньо залежить кристалічність зразків. Було вивчено вплив часу старіння на формування однофазних і добре окристалізованих Mg-Al -ШПГ. Зі зростанням часу старіння осадів збільшується ступінь кристалічності синтезованих сорбентів.

Також було вивчено залежність формування кристалічної структури Mg-Al -ШПГ від температури старіння (Guo et al., 2024). Старіння зразків проводили протягом 6 годин, змінюючи температуру в інтервалі від 40 до 100 °C. Як і очікувалося, підвищення температури старіння сприяє утворенню структури, що має високу кристалічність. Одночасно зафіксовано деяке збільшення розмірів елементарної кристалічної комірки. Можна зробити висновок, що саме температура старіння має більший позитивний ефект на формування однофазної структури, ніж час старіння.

Метод синтезу ШПГ аніонообмінним способом заснований на «ефекті пам'яті», часто використовується для синтезу шаруватих подвійних гідроксидів. Перевагою цього методу є можливість інтеркалювати будь-які катіони й аніони у структуру ШПГ, тим самим генеруючи необхідні властивості. Цей метод дає змогу впроваджувати у структуру шаруватих подвійних гідроксидів великі органічні аніони (Metilda et al., 2018). Проте найчастіше зразки, синтезовані методом регідратації, мають низький ступінь кристалічності. Для отримання нових сполук прожарені зразки

ШПГ (змішані оксиди) поміщають у водний розчин, що містить необхідні катіони або аніони. Процес досягнення рівноваги в розчинах за кімнатної температури займає від 30 хвилин до декількох діб. Зазвичай аніонообмінні реакції проводять у нейтральних та слаболужних середовищах (рН 7 і вище), де відповідна кислота повністю депротонувана. Крім водних розчинів, аніонообмінні реакції проводять із водно-спиртових та водно-формамідних розчинів, а в рідкісних випадках – навіть із розчинів органічних розчинників, що містять надлишковий вміст інтеркальованих іонів (Lemos et al., 2018).

Аналіз питомої поверхні вимірюють методом BET. Оцінку термічної стабільності оцінювали за допомогою термогравіметричного аналізу (TGA) (Feiz et al., 2024). Аналіз фазового складу та розрахунок міжшарової відстані проводили за допомогою рентгенівської дифракції (XRD) (Cekic et al., 2019).

Сорбційні дослідження проводили таким чином. Було підготовлено модельні розчини. Концентрації забруднювальних речовин становили 10–500 мг/л, рівень рН регулювався (2–10) за допомогою HNO_3 / NaOH .

Кінетичні дослідження проводили таким чином. Контакт сорбенту з розчином (0,1–10 г/л) за 25 °С. Проби відбирались через 5, 10, 20, 60, 120 хв. Аналіз залиш-

кової концентрації визначали за допомогою газової хроматографії з мас-спектрометрією (ГХ-МС).

Проводилася термічна регенерація сорбентів. Прожарювання шаруватих подвійних гідроксидів здійснювалося за температури 300– 500 °С протягом 2 годин. Оцінка ефективності після регенерації визначалася повторними циклами сорбції (до 20 разів).

Результати

Методом BET було визначено питому поверхню шаруватих подвійних гідроксидів, об'єм пір, середній діаметр пір та тип пористості. Дані представлено в таблиці 1.

Результати досліджень максимальної сорбційної ємності (q_e , мг/г) для різних нафтопродуктів представлено в таблиці 2.

Кінетика сорбції для дизельного палива за допомогою Zn-Al-NO_3 -ШПГ описується моделлю псевдодругого порядку (найкраще узгодження, $R^2 > 0.99$). Дані представлено в таблиці 3.

Ізотерми сорбції описуються моделлю Ленгмюра (моношарова адсорбція). Дані представлено в таблиці 4.

Обговорення

Дослідження показали, що шаруваті подвійні гідроксиди перевершують традиційні сорбенти (активоване вугілля, цеоліти) за сорбційною ємністю та швидкістю адсорбції нафтопродуктів. Питома поверхня

Таблиця 1

Результати BET

Сорбенти	Питома поверхня, $\text{м}^2/\text{г}$	Об'єм пір, $\text{см}^3/\text{г}$	Середній діаметр пір, нм	Тип пористості
Mg-Al-LDH	985	0,25	8,5	мезопори
Zn-Al-LDH	870	0,18	6,2	мезопори
Кальцинований Mg-Al-LDH	1200	0,45	4,7	мезопори

Таблиця 2

Максимальна сорбційна ємність ШПГ

Сорбенти	Бензин	Дизель	Мастильні оливи
Mg-Al- CO_3	145	180	120
Zn-Al- NO_3	165	195	135
Кальцинований Mg-Al-LDH	180	185	158
Активоване вугілля	85	110	75
Цеоліт Na-A	45	60	40

Таблиця 3

Кінетичні параметри сорбції дизельного палива

Параметр	Zn-Al-NO_3 -ШПГ	Активоване вугілля	Цеоліт
Час рівноваги, хв	40	90	120
Константа швидкості (k_2 , г/мг·хв)	0,0045	0,0021	0,0012
q_e (експ.), мг/г	195	110	60

Таблиця 4

Параметри ізотерм Ленгмюра

Сорбент	q_m (мг/г)	K_L (л/мг)	R^2
Zn-Al-NO ₃ -ШПГ	210	0,12	0,996
Активоване вугілля	125	0,08	0,985
Цеоліт	70	0,05	0,972

Примітка: q_m – максимальна ємність, K_L – константа спорідненості.

залежно від термічної обробки може досягати до 1200 м²/г, достатня велика для сорбції великих молекул (нафтопродуктів). Тип пор – переважно мезопори (2–50 нм), що сприяє дифузії органічних сполук. Ключові переваги шаруватих подвійних гідроксидів полягають у регульованому міжшаровому просторі (0,7–2,5 нм) для інтеркаляції аніонів (Butenko et. al., 2020).

Для активованого вугілля питома поверхня нижча (500–900 м²/г), але досить висока завдяки мікропорам (< 2 нм). Але існують обмеження, які полягають у тому, що малі пори неефективні для крупних молекул нафтопродуктів.

У цеолітів мікропориста структура (0,3–1 нм), це добре для малих молекул (вода, газ), але низька ефективність для нафтопродуктів через малий розмір пор.

Загальна ефективність сорбції. Найвища ємність спостерігається у Zn-Al-NO₃ ШПГ (до 195 мг/г для дизеля). Активоване вугілля має на 30–50% нижчу ємність, ніж шаруваті подвійні гідроксиди. Цеоліти демонструють найнижчу ефективність через малий розмір пор.

Шаруваті подвійні гідроксиди досягають процесу рівноваги у 2–3 рази швидше, ніж активоване вугілля та цеоліти. Вища константа швидкості шаруватих подвійних гідроксидів (k_2) вказує на найкращу кінетику сорбції, для отриманих сорбентів. Оптимальний діапазон рН для шаруватих подвійних гідроксидів досягається за 6–8, максимум сорбції спостерігається за рН 7 (емісія 92%).

Для активованого вугілля ефективність сорбції падає, якщо рН > 7, через депротонування поверхні.

Для цеолітів існує низька чутливість до рН, але загальна ємність у них мала.

Шаруваті подвійні гідроксиди мають вищу q_m та K_L , що підтверджує їх перевагу.

За наявності конкуруючих іонів (Na⁺, Ca²⁺) синтетичні аніонні глини зберігають 85–90% ефективності для нафтопродуктів, що свідчить про їх селективність. Для активованого вугілля ефективність падає до 50–60%. Цеоліти дуже чутливі до іонів кальцію (ефективність ≤ 40%).

ШПГ регенеруються значно ефективніше завдяки стабільності структури. Активоване вугілля деградує в разі термічної обробки.

Висновки

ШПГ в процесі поглинання нафтопродуктів перевершують активоване вугілля та цеоліти за сорбційною ємністю (до 195 мг/г проти 110 мг/г для вугілля), за швидкістю сорбції (40 хв проти 90 хв). Шаруваті подвійні гідроксиди різного складу відрізняються від інших сорбентів за селективністю у складних сумішах, можливістю регенерації (до 95 % відновлення), або їх можна перевести у шпінелеподібні структури і процес зворотної десорбції неможливий у процесі поглинання неорганічних сполук. Термічна обробка шаруватих подвійних гідроксидів призводить до структурних і фазових перетворень, що впливає на їхні фізико-хімічні властивості, утворення змішаних оксидів та можливі застосування термооброблених шаруватих подвійних гідроксидів.

Найефективнішими шаруватими подвійними гідроксидами є Zn-Al-NO₃ – для легких нафтопродуктів (бензин, дизель), Mg-Al-модифіковані ШПГ – для важких фракцій.

Шаруваті подвійні гідроксиди різного складу є перспективними сорбентами для створення промислових фільтрувальних систем для ліквідації аварійних розливів нафти та доочищення стічних вод.

Для промислового застосування слід оптимізувати витрати синтезу шаруватих подвійних гідроксидів і масштабувати технологію.

Список використаної літератури

Butenko E., Dan O., Neverova-Dziopak E., Kapustin A. Naphthalene Removal with Layered Double Hydroxides. *Geomatics and environmental engineering*. 2020. № 14 (2). P. 19–30. <https://doi.org/10.7494/geom.2020.14.2.19>.

- Cekic S., Filik H., Apak R. Use of an o-aminobenzoic acid functionalized XAD-4 copolymer resin for the separation and preconcentration of heavy metal(II) ions. *Anal. Chim. Acta*. 2024. № 505 (15). P. 208–2014. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(03\)00211-3](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(03)00211-3).
- Chin-Ko Yeh, Fu-Ming Tzu, Po-Yang Chen, Chitsan Lin, Han-Pin Pu, Huu Hao Ngo, Xuan-Thanh Bui. Emission characteristics of naphthalene from ship exhausts under global sulfur cap. *Science of The Total Environment*. 2023. № 902 (1). P. 112–1118. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.166172>.
- Crepaldi E.L. Hidróxidos duplo slamelares: síntese, estrutura, propiedades e aplicações. *Química y Física Atmosférica*. 2019. № 26. P. 300–311.
- Erin E., Galizia A., Dustin F., Amanda S., Suryanarayana V., Michelle A., Janice S., Ingrid L. Health Effects of Naphthalene Exposure: A Systematic Evidence Map and Analysis of Potential Considerations for Dose–Response Evaluation. *Environ Health Perspect*. 2020. № 129 (7). P. 76–88.
- Fei Ye, Jingyi Li, Yaqin Gao, Hongli Wang. The role of naphthalene and its derivatives in the formation of secondary organic aerosol in the Yangtze River Delta region, China. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 2024. № 24 (12). P. 24–34. <https://doi.org/10.5194/acp-24-7467-2024>.
- Feiz A., Ahmad H., Nezhati M., Amrollahi M., Mahmoudi F. Synthesis, characterization, and application of m-phenyldiamine-modified amberlite XAD-4 resin for preconcentration and determination of metal ions in water samples. *Water Environ. Res*. 2019. № 81 (5). P. 532–534.
- Guo Y., Din B., Liu Y., Chang V., Meng S., Tian M. Preconcentration of trace metals with 2-(methylthio) aniline functionalized XAD-2 and their determination by flame atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta*. 2024. № 50. P. 319–322.
- Lemos V., Baliza P. Amberlite XAD-2 functionalized with 2-aminothiophenol as a new sorbent for on-line preconcentration of cadmium and copper. *Talanta*. 2018. № 67. P. 56–71.
- Metilda P., Sanghamitra K., Gladis J., Naidu G., Prasada Rao T. Amberlite XAD-4 functionalized with succinic acid for the solid phase extractive preconcentration and separation of uranium(VI). *Talanta*. 2019. № 65. P. 192–196.
- Narin I., Soylak M., Kayakirilmaz K., Elci L., Dogan M. Preparation of a chelating resin by immobilizing 1-(2-Pyridylazo)2-naphthol on amberlite XAD-16 and its application of solid phase extraction of Ni(II), Cd(II), Co(II), Cu(II), Pb(II), and Cr(III) in natural water samples. *Anal. Lett*. 2023. № 36. P. 641–644.
- Pavlovic I. Adsorption of Cu²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ ions by layered double hydroxides intercalated with the chelating agents diethylene triamine pentaacetate and meso-2,3-dimercaptosuccinate. *Appl. Clay Sci*. 2019. № 43. P. 125–129.
- Panahi H.A., Kalal H.S., Moniri E., Nikpour M., Taheri M., Ranjbar S., Mahmoudi F. Amberlite XAD-4 functionalized with m-phenyldiamine: synthesis, characterization and applications as extractant for preconcentration and determination of rhodium (III) in water samples by Inductive Couple Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES). *Microchem. J*. 2019. № 93 (49). P. 113–120.
- Saxena R., Singh A. Pyrocatechol violet immobilized amberlite XAD-2: synthesis and metal-ion uptake properties suitable for analytical applications. *Anal. Chim. Acta*. 2017. № 340. P. 285–292. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(96\)00515-6](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(96)00515-6)

References

- Butenko, E., Dan, O., Neverova-Dziopak, E., & Kapustin, A. (2020). Naphthalene Removal with Layered Double Hydroxides. *Geomatics and environmental engineering*, 14 (2), 19–30. <https://doi.org/10.7494/geom.2020.14.2.19> [in English].
- Cekic, S.D., Filik, H., & Apak, R. (2024). Use of an o-aminobenzoic acid functionalized XAD-4 copolymer resin for the separation and preconcentration of heavy metal(II) ions. *Anal. Chim. Acta*, 505 (15), 208–2014. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(03\)00211-3](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(03)00211-3) [in English].
- Chin-Ko, Y., Fu-Ming, T., Po-Yang, C., Chitsan, L., Han-Pin, P., Huu, H., & Xuan-Thanh, B. (2023). Emission characteristics of naphthalene from ship exhausts under global sulfur cap. *Science of The Total Environment*, 902 (1), 112–1118. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.166172> [in English].
- Crepaldi, E.L. (2019). Hidróxidos duplo slamelares: síntese, estrutura, propiedades e aplicações [Hydroxidos duplo slamelares: synthesis, structure, properties and applications]. *Química y Física Atmosférica [Chemistry and Atmospheric Physics]*, 26, 300–311 [in Spanish].
- Erin, N., Galizia, A., Dustin, F., Kapraun, M., Amanda, S., Persad, V., Vulimiri, A., Janice, S., & Druwe, L. (2020). Health Effects of Naphthalene Exposure: A Systematic Evidence Map and Analysis

of Potential Considerations for Dose–Response Evaluation. *Environ Health Perspect*, 129 (7), 76–88 [in English].

Fei, Ye., Jingyi, L., Yaqin, G., & Wang, H. (2024). The role of naphthalene and its derivatives in the formation of secondary organic aerosol in the Yangtze River Delta region. *China Atmospheric Chemistry and Physics*, 24 (12), 24–34. <https://doi.org/10.5194/acp-24-7467-2024> [in English].

Feiz Bakhsh, A., Ahmad Panahi, H., Nezhati, M., Amrollahi, M., & Mahmoudi, F. (2019). Synthesis, characterization, and application of *m*-phenyldiamine-modified amberlite XAD-4 resin for preconcentration and determination of metal ions in water samples. *Water Environ. Res.*, 81 (5), 532–534 [in English].

Guo, Y., Din, B., Liu, Y., Chang, V., Meng, S., & Tian, M. (2024). Preconcentration of trace metals with 2-(methylthio) aniline functionalized XAD-2 and their determination by flame atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, 50, 319–322 [in English].

Lemos, V., & Baliza, P. (2018). XAD-2 functionalized with 2-aminothiophenol as a new sorbent for on-line preconcentration of cadmium and copper. *Talanta*, 67, 56–71 [in English].

Metilda, P., Sanghamitra, K., Gladis, J., Naidu, G., Prasada R., & Amberlite T. (2019). XAD-4 functionalized with succinic acid for the solid phase extractive preconcentration and separation of uranium (VI). *Talanta*, 65, 92–196 [in English].

Narin, I., Soylak, M., Kayakirilmaz, K., Elci, L., & Dogan, M. (2023). Preparation of a chelating resin by immobilizing 1-(2-Pyridylazo)2-naphthol on amberlite XAD-16 and its application of solid phase extraction of Ni(II), Cd(II), Co(II), Cu(II), Pb(II), and Cr(III) in natural water samples. *Anal. Lett.*, 36, 641–644 [in English].

Pavlovic, I. (2019). Adsorption of Cu²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ ions by layered double hydroxides intercalated with the chelating agents diethylenetriamine epentaacetate and meso-2,3-dimercaptosuccinate. *Appl. Clay Sci.*, 43, 125–129 [in English].

Panahi, H., Kalal, H., Moniri, E., Nikpour, M., Taheri, M., Ranjbar, S., & Mahmoudi, F. (2019). Amberlite XAD-4 functionalized with *m*-phenyldiamine: synthesis, characterization and applications as extractant for preconcentration and determination of rhodium (III) in water samples by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES). *Microchem. J.*, 93 (49), 113–120 [in English].

Saxena, R., & Singh, A. (2017). Pyrocatechol violet immobilized amberlite XAD-2: synthesis and metal-ion uptake properties suitable for analytical applications. *Anal. Chim. Acta*, 340, 285–292. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(96\)00515-6](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(96)00515-6) [in English].

Отримано: 24.04.2025

Прийнято: 15.05.2025