

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ  
“КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ”

ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ

КАФЕДРА ТЕХНОЛОГІЇ НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН  
ТА ЗАГАЛЬНОЇ ХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ

"На правах рукопису"  
УДК 546.05

«До захисту допущено»

Науковий керівник  
кафедри ТНР і ЗХТ

Астрелін І.М.

\_\_\_\_\_ (підпис)

“ \_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 201\_ р.

МАГІСТЕРСЬКА ДИСЕРТАЦІЯ

зі спеціальності 8.05130101 Хімічні технології неорганічних речовин  
на тему: **Наноконпозиційні магнітні сорбційні матеріали на мінеральній основі**

Студент групи ХН – 32 Макарчук Оксана Володимирівна \_\_\_\_\_ (підпис)

Науковий керівник к.х.н., доц. Донцова Т.А. \_\_\_\_\_ (підпис)

Консультанти:  
Охорона праці та безпека  
в надзвичайних ситуаціях к.т.н., доц. Полукаров Ю.О. \_\_\_\_\_ (підпис)

Рецензент \_\_\_\_\_ (підпис)  
(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

Засвідчую, що у цій магістерській дисертації немає запозичень з праць інших авторів без відповідних посилань.

Студент \_\_\_\_\_ (підпис)

Київ – 2015

Національний технічний університет України  
“Київський політехнічний інститут”

Факультет: Хіміко-технологічний  
Кафедра: технології неорганічних речовин та загальної хімічної технології  
Освітньо-кваліфікаційний рівень: магістр  
Напрямок підготовки: 6.051301 Хімічна технологія  
СПЕЦІАЛЬНІСТЬ: 8.05130101 ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ НЕОРГАНІЧНИХ  
РЕЧОВИН

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Науковий керівник кафедри

ТНР і ЗХТ

Астрелін І.М. \_\_\_\_\_

(підпис)

“\_\_” \_\_\_\_\_ 201\_\_ р.

З А В Д А Н Н Я

НА МАГІСТЕРСЬКУ ДИСЕРТАЦІЮ СТУДЕНТУ

Макарчук Оксані Володимирівні

1. Тема дисертації: **Наноконпозиційні магнітні сорбційні матеріали на мінеральній основі**, науковий керівник к.х.н., доц. Донцова Т. А., затверджені наказом по університету від “\_\_” \_\_\_\_\_ 201\_\_ року №\_\_
2. Строк подання студентом дисертації 20 червня 201\_\_ р.
3. Об’єкт дослідження: нативний сапоніт, магнетит та магнітокеровані сорбенти на їх основі; модельні зразки стічних вод, забруднені барвниками; осади водоочищення.
4. Предмет дослідження: створення ефективних наноконпозиційних магнітокерованих сорбентів на мінеральній основі; фізико-хімічні закономірності сорбції барвників з водних систем магнітокерованими сорбентами; технологічні параметри вилучення відпрацьованого сорбенту з водної фази магнітною сепарацією; утилізація відпрацьованого сорбційного матеріалу.
5. Перелік питань, які потрібно розробити: синтезувати магнітокеровані наноконпозиційні сорбенти на основі сапоніту та магнетиту; дослідити склад, структурно-сорбційні характеристики та фізико-хімічні і магнітні

властивостіотриманих сорбентів; встановитизаконіомірності процесу адсорбціїорганічних барвників з модельних розчинівмагнітокерованими сорбентами та його кінетичні і термодинамічні параметри; виявити раціональні умови сорбційного вилучення органічних барвників з водних розчинів; дослідити вилучення відпрацьованих сорбентів з водних розчинів магнітною сепарацією та запропонувати спосіб їх подальшої утилізації.

6. Перелік ілюстративного матеріалу: презентація.

7. Перелік публікацій: опубліковано – 1 патент на корисну модель та 3 тези доповіді на міжнародних конференціях; подано – 2 статті до наукометричних видань, 2 патенти на корисну модель і 2 тези доповідей на міжнародні конференції.

8. Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
Охорона праці	к.т.н., доц. Полукаров Ю.О.		

7. Дата видачі завдання 01 лютого 2015 р.

### КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1	Критичний аналіз попередніх досліджень	01.02-13.02	
2	Обґрунтування і вибір теоретичних та експериментальних методів дослідження	13.02-23.02	
3	Синтез зразків МКС	23.02-02.03	
4	Хімічний аналіз зразків сорбентів	02.03-10.03	
5	Рентгенофазовий аналіз сапоніту та МКС	10.03-23.03	
6	Дослідження пористої структури зразків	23.03-30.03	
7	Характеристика сорбційних властивостей МКС та сапоніту	30.03-09.04	
8	Термодинамічні параметри процесу сорбції	09.04-20.04	
9	Визначення раціонального складу МКС	20.04-30.04	
10	Повний факторний експеримент	04.05-11.05	
11	Дослідження процесу магнітної сепарації	11.05-20.05	
12	Розробка технологічної схеми синтезу МКС	20.05-31.05	
13	Охорони праці, промислова та цивільна безпека	01.06-10.06	
14	Оформлення магістерської дисертації	10.06.-15.06	

**Студент**

\_\_\_\_\_ ( підпис )

\_\_\_\_\_ (прізвище та ініціали)

**Науковий керівник роботи**

( підпис )

\_\_\_\_\_ (прізвище та ініціали)

## РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка: 145 с., 34 рис., 40 табл., 3 додатки, 145 посилань.

**Об'єкт дослідження** – нативна сапонітова глина, магнетит та магнітокеровані сорбенти на їх основі; модельні зразки стічних вод, забруднені барвниками; осади водоочищення.

**Предмет дослідження** – створення ефективних наноконпозиційних магнітокерованих сорбентів на мінеральній основі; фізико-хімічні закономірності сорбції барвників з водних систем магнітокерованими сорбентами; технологічні параметри вилучення відпрацьованого сорбенту з водної фази магнітною сепарацією та його утилізація.

**Методи дослідження** – для характеристики магнітокерованих сорбентів використовували сучасні фізико-хімічні методи аналізу (рентгенофазовий та структурний аналізи, ІЧ-спектроскопія, комплексний термічний аналіз, скануюча електронна мікроскопія, метод ізотермічної адсорбції/десорбції азоту, рентгенофлуоресцентний аналіз); для дослідження сорбційних властивостей використовували експериментальні методи дослідження; для виявлення магнітних властивостей застосовували балістичний метод; з метою визначення оптимальних технологічних параметрів синтезу магнітокерованих сорбентів використовували функцію бажаності Харрінгтона.

**Мета роботи** – розробка способу одержання магнітокерованих композиційних сорбентів на основі сапонітової глини та магнетиту з високими сорбційними властивостями по відношенню до барвників та сприйнятливими магнітними характеристиками для швидкого їх вилучення з води магнітною сепарацією.

**Новизна роботи** – вперше запропоновано простий метод створення магнітокерованих композиційних сорбентів з дешевої вітчизняної незбагаченої сировини, які є високоефективними сорбуючими матеріалами по відношенню до барвників. Показано, що в цих композиційних матеріалах магнетит знаходиться у вигляді нанорозмірних однодоменних частинок в суперпарамагнітному стану.

Встановлено структурно-адсорбційні та фізико-хімічні характеристики синтезованих магнітокерованих сорбентів, в яких виявлено високу адсорбційну здатність до барвників різного генезису. Виявлено хімічну природу адсорбції барвників магнітокерованими сорбентами, розраховано кінетичні та термодинамічні параметри процесу. Визначені магнітні властивості та досліджено процес магнітної сепарації відпрацьованого магнітокерованих сорбентів в зовнішньому магнітному полі. Запропоновано принципову можливість утилізації шламу відпрацьованого сорбенту шляхом використання його у виготовленні грубої кераміки та доведено екологічну безпечність даного методу.

На підставі проведеної роботи отримано акт випробувань (додаток А), патент на корисну модель (додаток Б), опубліковано троє тез доповідей (додаток В).

**Пропозиції щодо напрямку подальших досліджень** – розробка нової ефективної технології очищення природних та стічних вод від різноманітних поліютантів нанокпозиційними магнітокерованими сорбентами на мінеральній основі.

САПОНІТОВА ГЛИНА, МАГНЕТИТ, АДСОРБЦІЯ, БАРВНИКИ,  
МАГНІТОКЕРОВАНІЙ СОРБЕНТ (МКС), МАГНІТНА СЕПАРАЦІЯ

## РЕФЕРАТ

Пояснительная записка: 145 с., 34 рис., 40 табл., 3 приложений, 145 ссылки.

**Объект исследования** – нативная сапонитовая глина, магнетит и магнитоуправляемые сорбенты на их основе; модельные образцы сточных вод, загрязненные красителями; осадки водоочистки.

**Предмет исследования** – создание эффективных нанокпозиционных магнитоуправляемых сорбентов на минеральной основе; физико-химические закономерности сорбции красителей из водных систем магнитоуправляемыми сорбентами; технологические параметры извлечения отработанного сорбента из водной фазы магнитной сепарацией и его утилизация.

**Методы исследования** – для характеристики магнитоуправляемых сорбентов применяли современные физико-химические методы анализа (рентгенофазовый и структурный анализы, ИК-спектроскопия, комплексный термический анализ, сканирующая электронная микроскопия, метод изотермической адсорбции/десорбции азота, рентгенофлуоресцентный анализ); для исследования сорбционных свойств использовали экспериментальные методы исследования; для выявления магнитных свойств применяли баллистический метод; с целью определения оптимальных технологических параметров синтеза магнитоуправляемых сорбентов использовали функцию желательности Харрингтона.

**Цель работы** – разработка способа получения магнитоуправляемых композиционных сорбентов на основе сапонитовой глины и магнетита с высокими сорбционными свойствами по отношению к красителям и необходимыми магнитными характеристиками для быстрого их извлечения из воды магнитной сепарацией.

**Новизна работы** – впервые предложено простой метод создания магнитоуправляемых композиционных сорбентов с дешевого отечественного необогащенного сырья, которые являются высокоэффективными сорбирующими

материалами по отношению к красителям. Показано, что в этих композиционных материалах магнетит находится в виде наноразмерных однодоменных частиц в суперпарамагнитном состоянии.

Определены структурно-адсорбционные и физико-химические характеристики синтезированных магнитоуправляемых сорбентов, в которых обнаружена высокая адсорбционная способность к красителям различного генезиса. Обнаружена химическая природа адсорбции красителей на магнитоуправляемых сорбентах, рассчитаны кинетические и термодинамические параметры процесса. Определены магнитные свойства и исследован процесс магнитной сепарации отработанных магнитоуправляемых сорбентов во внешнем магнитном поле. Предложена принципиальная возможность утилизации шлама отработанного сорбента путем использования в изготовлении грубой керамики и доказано экологическую безопасность данного метода.

На основании проведенной работы получен акт испытаний (приложение А), патент на полезную модель (приложение Б), опубликовано трое тезисов докладов (приложение В).

**Предложения относительно направления дальнейших исследований –** разработка новой эффективной технологии очистки природных и сточных вод от различных поллютантов наноконпозиционными магнитоуправляемыми сорбентами на минеральной основе.

САПОНИТОВАЯ ГЛИНА, МАГНЕТИТ, АДСОРБЦИЯ, КРАСИТЕЛИ,  
МАГНИТОУПРАВЛЯЕМЫЙ СОРБЕНТ (МУС), МАГНИТНАЯ СЕПАРАЦИЯ

## ABSTRACT

Explanatory note: 145 p., 34 fig., 40 tab., 3 additions, 145 references.

The research **object** are native saponite clay, magnetite and magnetically guided sorbents on their basis; model samples of wastewater contaminated with dyes; water treatment sludge.

The **subject** of the research are creation of effective nanocomposition magnetic guided sorbents on mineral basis; physical and chemical law of sorption of dyes from the water systems by magnetic guided sorbents; technological parameters of exception of spent sorbent from a water phase by a magnetic separation.

For characterization of magnetically sorbents used modern physical and chemical **methods of analysis** (X-ray structural analysis, IR spectroscopy, complex thermal analysis, scanning electron microscopy, the method of isothermal adsorption / desorption of nitrogen, roentgen-fluorescent analysis), to study the sorption properties used experimental methods of studies, to identify magnetic properties used ballistic method, to determine the optimum process parameters of synthesis of magnetically sorbents used function of desirability of Harrington.

The **aim** of the work is to develop the method of making magnetically composite sorbents based on saponite clay and magnetite with high sorption properties in relation to dyes and magnetic characteristics for quick their removal from water by magnetic separation.

The **novelty** of the work was first proposed a simple method of creation of magnetically composite sorbents with cheap domestic unenriched raw that are highly effective sorbent materials towards dyes. It is shown that these magnetically composites are in the form of nanosized particles and in a single domain superparamagnetic state.

Structural-adsorption and physico-chemical properties of the synthesized magnetically sorbents, which revealed high adsorption capacity for dyes of different genesis were founded. The chemical nature of adsorption of dye by magnetically sorbents was revealed. Kinetic and thermodynamic parameters of the process were



calculated. Magnetic properties of magnetically sorbents were identified. The process of magnetic separation of spent magnetically sorbents in an external magnetic field was investigated. A theoretical possibility of sludge recycling of spent sorbent for manufacture of coarse pottery was suggested and environmental safety of this method was proved.

On the basis of the work received a test certificate (addition A), patent for utility model (addition B), published three abstracts (addition C).

**Proposal for future research** is development of new effective technology for natural and waste water purification from various pollutants by nanocomposite magnetically mineral-based sorbents.

SAPONITECLAY, MAGNETITE, ADSORPTION, DYES, MAGNETICALLY  
GUIDED SORBENTS (MGS), MAGNETIC SEPARATION

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ	
I ТЕРМІНІВ.....	14
ВСТУП.....	15
1 СУЧАСНИЙ СТАН ПРОБЛЕМИ.....	18
1.1 Органічні барвники як стійкі політанти стічних вод та методи їх видалення .....	18
1.1.1 Біологічне очищення .....	19
1.1.2 Каталітичне окиснення.....	20
1.1.3 Мембранна фільтрація.....	20
1.1.4 Коагуляційне/флокуляційне очищення .....	21
1.1.5 Адсорбційне очищення .....	22
1.2 Використання природних глинистих матеріалів для вилучення барвників з стічних вод .....	27
1.3 Застосування магнетиту для видалення органічних політантів з стічних вод.....	31
1.4 Відділення відпрацьованого сорбенту методом магнітної сепарації .....	31
1.5 Перспективи впровадження магнітокерованих сорбентів в процесах водопідготовки .....	33
2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА .....	37
2.1 Синтез магнітокерованих сорбентів на мінеральній основі .....	37
2.2 Характеристика магнітокерованих сорбентів та сапонітової глини.....	38
2.2.1 Хімічний аналіз .....	38
2.2.2 Рентгенофазовий аналіз.....	39
2.2.3 Інфрачервона спектроскопія.....	39
2.2.4 Термічний аналіз .....	39
2.2.5 Дослідження пористої структури .....	39

	11
2.2.6 Дослідження поверхні сорбентів методом скануючої електронної мікроскопії .....	40
2.2.7 Визначення точки нульового заряду та густини заряду поверхні ....	40
2.3 Обчислення розмірів та стандартних термодинамічних величин молекул барвників.....	41
2.4 Дослідження процесу сорбції барвників .....	41
2.4.1 Дослідження кінетики .....	41
2.4.2 Адсорбція барвників на сорбентах.....	42
2.4.3 Сорбція барвників залежно від рН середовища .....	43
2.4.4 Визначення термодинамічних параметрів адсорбції .....	43
2.5 Встановлення раціонального складу МКСЗ.....	44
2.6 Метод повного факторного експерименту .....	46
2.6.1 Вибір області експерименту .....	47
2.6.2 Побудова матриці планування.....	48
2.6.3 Обробка та аналіз результатів ПФЕ.....	49
2.7 Магнітні властивості наноконпозиційних сорбентів.....	52
2.7.1 Магнітна сепарація в магнітному модулі .....	53
2.7.2 Розрахунок радіусу частинок сорбентів та лінійної швидкості їх осадження.....	54
2.7.3 Магнітна сепарація на феромагнітних насадках .....	55
2.8 Вологість осаду відпрацьованого сорбенту .....	55
2.9 Утилізація шламу .....	56
<b>3 РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ.....</b>	<b>Ошибка! Закладка не определена.</b>
3.1 Характеристика сапонітової глини та магнітокерованих сорбентів	<b>Ошибка! Закладка не определена.</b>
3.1.1 Елементний склад .....	<b>Ошибка! Закладка не определена.</b>
3.1.2 Дослідження сорбентів рентгенофазовим та рентгеноструктурним аналізами	<b>Ошибка! Закладка не определена.</b>
3.1.3 Інфрачервона спектроскопія.....	<b>Ошибка! Закладка не определена.</b>

- 3.1.4 Термічний аналіз сорбентів ..... **Ошибка! Закладка не определена.**
- 3.1.5 Характеристика пористої структури сорбентів **Ошибка! Закладка не определена.**
- 3.1.6 Дослідження поверхні сорбентів скануючою електронною мікроскопією ..... **Ошибка! Закладка не определена.**
- 3.1.7 Точка нульового заряду та заряд поверхні **Ошибка! Закладка не определена.**
- 3.1.8 Характеристика молекул барвників **Ошибка! Закладка не определена.**
- 3.2 Характеристика сорбційних властивостей сорбентів **Ошибка! Закладка не определена.**
- 3.2.1 Кінетика адсорбції барвників .... **Ошибка! Закладка не определена.**
- 3.2.2 Характеристика адсорбції барвників **Ошибка! Закладка не определена.**
- 3.2.3 Сорбція барвників МКС залежно від рН середовища **Ошибка! Закладка не определена.**
- 3.2.4 Термодинамічні параметри адсорбції **Ошибка! Закладка не определена.**
- 3.3 Визначення оптимальних технологічних параметрів процесу **Ошибка! Закладка не определена.**
- 3.3.1 Встановлення раціонального складу МКС **Ошибка! Закладка не определена.**
- 3.3.2 Повний факторний експеримент **Ошибка! Закладка не определена.**
- 3.3.3 Пошук оптимальних значень ..... **Ошибка! Закладка не определена.**
- 3.4 Магнітні властивості наноконпозиційних сорбентів **Ошибка! Закладка не определена.**
- 3.5 Магнітна сепарація в магнітному модулі **Ошибка! Закладка не определена.**
- 3.6 Магнітна сепарація на феромагнітних насадках **Ошибка! Закладка не определена.**
- 3.7 Вологість шламу відпрацьованих сорбентів **Ошибка! Закладка не определена.**
- 3.8 Утилізація шламу відпрацьованого МКС **Ошибка! Закладка не определена.**
- 4 ТЕХНОЛОГІЧНА СХЕМА ВИРОБНИЦТВА МКС **Ошибка! Закладка не определена.**
- 5 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА В НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ ..... 57
- 5.1 Виявлення та аналіз шкідливих і небезпечних факторів. Заходи з охорони праці ..... 57
- 5.1.1 Повітря робочої зони ..... 57
- 5.1.2 Освітлення робочої зони ..... 58
- 5.1.3 Захист від шуму та вібрації..... 58
- 5.1.4 Електробезпека..... 59

	13
5.1.5 Захист від електромагнітного випромінювання .....	61
5.2 Безпека в надзвичайних ситуаціях .....	62
5.2.1 Атестація робочих місць .....	62
5.2.2 Безпека проведення експериментальної частини НДР .....	63
5.2.3 Пожежна безпека.....	64
5.2.4 Аналіз небезпеки об'єкта .....	65
ВИСНОВКИ.....	68
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ.....	70
ДОДАТКИ.....	86
ДОДАТОК А Акт випробувань .....	87
ДОДАТОК Б Патент на корисну модель .....	87
ДОДАТОК В Тези доповідей.....	87

**ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ,  
СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ**

МКС	Магнітокерований сорбент
1М розчин	Одномолярний розчин – розчин концентрацією 1 моль/дм <sup>3</sup>
Тл	Одиниця виміру індукції магнітного поля
А/м	Одиниця виміру напруженості магнітного поля
μ	Магнітна проникність, Н/А <sup>2</sup>
Гц	Одиниця виміру частоти звукових коливань
SEM	Скануюча електронна мікроскопія
СТ	Чотирихлористий вуглець (тетрахлорид вуглецю)
mGO	Магнітний оксид графену
HGMS	Високоградієнтна магнітна сепарація
Å	Одиниця вимірювання довжини, (1 Å=0,1нм = 10 <sup>-10</sup> м)
W, % мас.	Вологість шламу відпрацьованого МКС
G <sub>T</sub>	Критерій Кохрена
r <sub>yx</sub> <sup>2</sup>	Коефіцієнт детермінації
r <sub>yx</sub>	Коефіцієнт кореляції
σ <sub>S</sub>	питома намагніченість насичення, А·м <sup>2</sup> /кг
H <sub>c</sub>	коерцитивна сила, Е
B <sub>r</sub>	Залишкова індукція, Гс

## ВСТУП

У зв'язку з бурхливим розвитком текстильної, легкої, поліграфічної та інших галузей промисловостей останнім часом гостро постало питання про очищення стічних вод від органічних барвників, які відносяться в основному до високотоксичних речовин. Забруднення стічних вод барвниками представляє серйозну екологічну проблему через небезпеку для здоров'я людини і тварин.

До методів, що використовуються для вилучення барвників, відносяться: коагуляція, окиснювальні методи, біологічна обробка, сорбційні методи тощо. Найбільш ефективними для глибокого вилучення барвників з водних розчинів серед наведених методів є адсорбція.

Як сорбенти використовують активоване вугілля, синтетичні сорбенти, силікагелі, алюмогелі. Проте використання активного вугілля та синтетичних сорбентів у великому масштабі є економічно обтяжливим, тому виникає необхідність пошуку нових ефективних і, водночас, недорогих сорбційних матеріалів. Цим вимогам найбільше, на наш погляд, задовольняють природні глинисті мінерали, зокрема, сапоніти.

Сапонітова глина майже на порядок дешевша, ніж штучні сорбенти, при цьому вона не поступається їм за ефективністю у видаленні органічних поллютантів, барвників, йонів важких металів. Однак, при її використанні виникають значні труднощі у видаленні відпрацьованих сапонітних частинок з розчину після процесу сорбції внаслідок їх високої дисперсності. Для подолання цієї труднощі пропонується створення нового класу сорбційних матеріалів на основі сапонітової глини і магнетиту, так званих магнітокерованих сорбентів (МКС), які достатньо легко можна буде видалити з водних розчинів після сорбції магнітною сепарацією.

Як відомо, магнетит володіє сильними магнітними властивостями, що дає підстави отримувати магнітні МКС з невеликою кількістю магнетиту, а, значить, й невисокою вартістю. Отже, створення й використання МКС для вилучення барвників та інших забрудників з водних розчинів методами сорбції з наступним

відділенням їх магнітною сепарацією обумовлюють практичний інтерес до розробки МКС на основі сапоніту.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Магістерська дисертація виконувалась на кафедрі технології неорганічних речовин та загальної хімічної технології Національного технічного університету України «КПІ» в рамках ініціативної державної науково-дослідної теми Міністерства освіти і науки України «Дослідження мезопористих структур на основі оксидів металів» (д/р № 0112U000863).

**Об'єкти дослідження** – нативний сапоніт, магнетит та магнітокеровані сорбенти на їх основі; модельні зразки стічних вод, забруднені барвниками; осади водоочищення.

**Предмет дослідження** – створення ефективних наноконпозиційних магнітокерованих сорбентів на мінеральній основі; фізико-хімічні закономірності сорбції барвників з водних систем магнітокерованими сорбентами; технологічні параметри вилучення відпрацьованого сорбенту з водної фази магнітною сепарацією та його утилізація.

**Методи дослідження** – для характеристики магнітокерованих сорбентів використовували сучасні фізико-хімічні методи аналізу (рентгенофазовий та структурний аналізи, ІЧ-спектроскопія, комплексний термічний аналіз, скануюча електронна мікроскопія, метод ізотермічної адсорбції/десорбції азоту, рентгенофлуоресцентний аналіз); для дослідження сорбційних властивостей використовували експериментальні методи дослідження; для виявлення магнітних властивостей застосовували балістичний метод; з метою визначення оптимальних технологічних параметрів синтезу магнітокерованих сорбентів використовували функцію бажаності Харрінгтона.

**Мета і задачі дослідження.**

Метою роботи була розробка способу синтезу магнітокерованих композиційних сорбентів на основі сапонітової глини та магнетиту з високими сорбційними властивостями по відношенню до барвників та сприйнятливими



магнітними характеристиками для швидкого їх вилучення з води магнітною сепарацією.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні задачі:

- синтезувати магнітокеровані наноконпозиційні сорбенти на основі сапоніту та магнетиту;
- дослідити склад, структурно-сорбційні характеристики та фізико-хімічні і магнітні властивості отриманих сорбентів;
- встановити закономірності процесу адсорбції органічних барвників з модельних розчинів магнітокерованими сорбентами та його кінетичні і термодинамічні параметри;
- виявити раціональні умови сорбційного вилучення органічних барвників з водних розчинів;
- дослідити вилучення відпрацьованих сорбентів з водних розчинів магнітною сепарацією та запропонувати спосіб їх подальшої утилізації.

## 1 СУЧАСНИЙ СТАН ПРОБЛЕМИ

На сьогодні ґрунтові води, озера і річки забруднені великим асортиментом відходів, в тому числі неочищеними або частково очищеними міськими стічними водами, токсичними промисловими відходами, шкідливими хімічними речовинами і стічними підземними водами від сільськогосподарської діяльності. Забруднена вода не тільки визначає свою непридатність для використання, але й провокує мільйони небезпечних захворювань, пов'язаних з її вживанням [1]. Нафта і бензин з нафтової промисловості, рідкі і тверді відходи, викиди ядерних матеріалів та токсичних хімічних речовин від промислових підприємств, добрив і пестицидів є основними джерелами забруднення води [2].

### 1.1 Органічні барвники як стійкі поліутанти стічних вод та методи їх видалення

Одними з найважливіших забруднюючих речовин стічних вод текстильної, паперової, полімерної, харчової та косметичної промисловості є барвники. Барвники, що використовуються в текстильній промисловості включають в себе кілька структурних різновидів, таких як кислотні, основні, дисперсні, азо та діазо, антрахінонові, барвники на основі комплексів металів [3]. Підраховано, що кожного року виробляється понад 100000 барвників комерційного використання з більш ніж 700000 тонн. Таким чином, існує величезна кількість забарвлених стічних вод, які генеруються цими підприємствами. Останнім часом видаленню барвників зі стічних вод приділяється найбільше уваги в боротьбі із стічними водами виробництв[4,5,6].

Серед цілого ряду методів, доступних для видалення поліутантів зі стічних вод, наприклад, як адсорбція, флокуляція, окиснення і електроліз [7, 8], адсорбційні методи є найбільш перспективними для великомасштабного практичного застосування, зумовленого їх простотою, ефективністю та економічною доцільністю [9].

Вибір оптимального способу і матеріалу для очищення стічних вод є досить складним завданням, яке залежить від ряду факторів [10, 11]. При виборі технології очищення стічних вод повинні бути розглянуті наступні чотири умови: гнучкість технології обробки стічних вод з належною ефективністю, можливість повторного використання, екологічна безпечність, і низька вартість ресурсів [11, 12]. На сьогодні найбільш перспективними методами очищення стічних вод від барвників різного генезису є: біологічне очищення, каталітичне окиснення, мембранна фільтрація, коагуляція, адсорбція.

### 1.1.1 Біологічне очищення

Представлено можливість освітлення Прямого червоного-80 і блакитного-9 індивідуально і в суміші з використанням іммобілізованого *Phanerochaete chrysosporium* в реакторі дії обертового біологічного контактора [13]. Експериментальні результати показали, що ефективність знебарвлення знаходиться в діапазоні 94-100% і 77-97% для одиничних і суміші барвників, відповідно. Ізольовані грибкові *Aspergillus terreus* SA3 були використані для видалення сірковмісних барвників зі стічних вод текстильної промисловості в біореакторі [14]. Ефективність видалення кольору становить 84,53% при початковій концентрації барвника 50 мг/дм<sup>3</sup>.

Крім того, було досліджено потенціал *Lemnaminor* (L.) для ліквідування забруднених барвниками стічних вод [15]. Результати показали, що максимальний ступінь видалення барвника малахітового зеленого 59,6% був виявлений у зразках при початковій концентрації 2,5 мг/дм<sup>3</sup>.

Ефекти солоності в знебарвлення азобарвника на *Shewanella* sp. Були випробувані, і результати показали, що в статичних умовах і при низьких концентраціях кисню і солей 60 г/дм<sup>3</sup> NaCl, бактерії знебарвлювали 100 г/дм<sup>3</sup> [16]. Ці бактерії також здатні руйнувати 80% барвників в реальних текстильних стічних водах.

### 1.1.2 Каталітичне окиснення

Результати гетерогенної каталітичної озонування метиленового синього з використанням вулканічного піску показали, що цей метод дав більш високу ефективність видалення метиленового синього в порівнянні з гомогенною системою [17]. Отримані результати також враховує важливість хімічних властивостей поверхні в реакції окиснення метиленовий сині, які припустили, що кислотні ділянки поверхневих вулканічного піску відігравати ключову роль у реакції.

Ефективність  $\text{TiO}_2$  у видаленні відходів барвників була підтримана в дослідженні з використанням основного синього-3, як цільової забруднюючої речовини [18]. У цьому дослідженні, була розглянута оптимізація фотокаталітичної деградації основного синього-3 в УФ-світлі і наночастинок  $\text{TiO}_2$  фотореактора. Для оптимізації був використаний центральний композиційний план і результати показали, що максимальне знебарвлення було досягнуто при концентрації вихідного барвника  $10 \text{ мг/дм}^3$ , швидкість потоку  $100 \text{ см}^3/\text{хв}$ , і час реакції складає 120 хвилин.

Для інших каталітичних процесів окислення, відсоток видалення різних барвників був відносно високим, особливо реактивного Чорного 5 (вище 86%) з використанням комерційних каталітичних ферментів [19]. Підвищенню ефективності вилучення барвників стічних вод сприяє застосування фотокаталітичних реакторів різної конструкції [20]. Результати довели, що висока ефективність за деградацію малахітового зеленого X-BR може бути досягнута при організації проточного плівкового процесу.

### 1.1.3 Мембранна фільтрація

Нові поліамідні нанофільтраційні мембрани були використані для ліквідування барвників стічних вод [21]. Нанофільтраційна мембрана була створена способом інверсії фаз. Були оцінені ефекти різних параметрів, таких як рН і температура, і результати показали ефективність видалення прямих і реактивних барвників близько 95%. PPBES ультрафільтраційні (UF) мембрани

володіють чудовою термостійкістю [22]. Досягнуто 100 %-го видалення Конго червоний, сірковмісного чорного В і кристалічного фіолетового.

Стічні води, що утворюються на текстильних фабриках при фарбуванні бавовни з активними барвниками ліквідуються за допомогою мембранної фільтрації [23]. Три мембрани були використані в цьому дослідженні: одна мембрана для нанофільтрації (NF) і дві мембрани для зворотного осмосу (RO). Значення рН, COD, провідності і забарвлення по SAC визначали до і після фільтрації. Результати показали, що очищені стічні води можуть бути повторно використані в процесі фарбування.

#### 1.1.4 Коагуляційне/флокуляційне очищення

Було протестовано новий коагулянт-флокулянт Tanfloc для очищення поверхневих вод і стічних вод текстильного виробництва[24]. Для текстильної промисловості стічних вод, видалення барвників відбувалось приблизно на 95%.

Червоний шлам, побічний продукт переробки бокситів процесу Байера, був досліджений для очищення стічних вод [25]. Дослідження прогнозує багатообіцяючі результати з використанням червоного шламу в якості коагулянту і адсорбенту, а в якості каталізатора для деяких промислових процесів.

Знебарвлення стічних вод, що містить барвник, з використанням мінеральних коагулянтів проводилось в режимі електрокоагуляції[26]. Неорганічні коагулянти, які використовувались, маркувались як С1 (отриманого з електролізу NaOH,  $7,5 \cdot 10^{-3}$  М), С2 (від електролізу NaCl,  $10^{-2}$  М) і С3 (від електролізу NaOH,  $7,5 \cdot 10^{-3}$  М + NaCl,  $10^{-2}$  М). Результати показали, що краще вилучення реактивного червоного-141 було досягнуто С2. Порівняння хімічної обробки з використанням С2 коагулянту і прямої електрокоагуляції показало, що в перші 10 хв, ефективність видалення була вищою при використанні С2. Тим не менше, після 60 хвилин очищення, коагуляція продемонструвала 100% видалення реактивного червоного-141.

### 1.1.5 Адсорбційне очищення

Адсорбційні властивості нового біосумісного композиту (хітозан-оксид цинку) були досліджені для прямих барвників: блакитний-78 і кислотний чорний-26 [27]. Було виявлено, що наночастинки хітозан-оксид цинку може бути підходящим недорогим і екологічно чистим адсорбентом для видалення барвників з водного середовища. Дослідження здатності хітозану діяти в якості адсорбенту виконувалось для видалення п'яти кислотних барвників, а саме: зелений-25, помаранчевий-10, помаранчевий-12, червоний-18 і червоний-73 [46]. Видалення реактивного помаранчевого-16 з водних розчинів демонструє, що процес адсорбції не залежить від рН, корелюється ізотермою Ленгмюра і відповідає псевдо-другому порядку кінетичної моделі [28]. Було виявлено, що максимальна ємність адсорбції 1,060 мг/г.

Техніка серійної адсорбції була використана в дослідженні сорбції метилового оранжевого на вулканічних породах Lapindo [29]. Експериментальні результати відповідали ізотермі Ленгмюра з максимальною адсорбційною здатністю 333,3 мг/г. Термодинамічні параметри показали, що реакція є ендотермічною і спонтанною. Адсорбції дослідження з використанням мезопористого  $TiO_2$ , який був приготований методом гідротермального синтезу показали, що максимальна адсорбційна здатність для метилового оранжевого і Cr (VI) були 454,5 і 33,9 мг/г, відповідно [30]. У цьому способі, цетилтриметиламоній бромід (СТАВ) був використаний як структурно-направляючий агент. Результати просвічуючої електронної мікрографії (ТЕМ) та адсорбції-десорбції азоту показали, що мезопористий  $TiO_2$  має середній розмір пор від 5,2 нм і питому площу поверхні 161,2 м<sup>2</sup>/г.

Активованій оксид марганцю використовували для очищення стічних вод, що містять конго червоний [31]. Видалення конго червоного активним оксидом марганцю є оборотним процесом. Отримані результати були добре представлені ізотермою Ленгмюра і Фрейндліха, а також псевдо-другим порядком кінетичної моделі. Експеримент з видалення і відновлення малахітового зеленого барвника з водного середовища з використанням екологічно стійких адсорбентів –

силікагелю і алюмогелю представлений в роботі [32]. Термодинамічні дослідження показали, що процес вилучення полютанту є ендотермічним і передбачає хемосорбційну взаємодію.

Розглянуто знешкодження забарвлених стічних вод за допомогою турмаліну (неметалевих мінеральних) була досліджена [33]. Експериментальні дані показали, що турмалін діє селективно відносно кислотного блакитно-чорного-10b при максимальній адсорбційній ємності 18 г барвника на 1 г турмаліну. Результати також показали, що при знебарвленні турмаліном наявна спільна дія хімічної та фізичної адсорбції.

Проведені дослідження здатності пористих магнітних мікросфер, отриманих з матриці сульфованого макропористого полідивінілбензену видаляти катіонні барвники [34]. Результати показали, що основний фуксин і метиловий фіолетовий може бути видалений з високою ефективністю за допомогою пористих магнітних мікросфер, які можуть бути легко регенеровані і повторно використовувані для очищення стічних вод. Було протестовано порожнистий  $Fe_3O_4$  магнітні наносфери як адсорбенти для видалення нейтрального червоного барвника з водних розчинів [35]. Наносфери були приготовлені гідротермальним методом. Селективність відносно нейтрального червоного пояснюється нанорозмірністю часток, магнітними властивостями і пористості матеріалу.

Здатність різних біосорбентів, таких як гриби, бактерії, водорості, хітозан і торф в знебарвленні стічних вод була розглянута в [36]. Були обговорені впливи різних чинників на знебарвлення барвника та методи для підвищення потенціалу біосорбентів. Потенціал різних недорогих адсорбентів, таких як сільськогосподарські відходи, промислові відходи, біомаси глинистих мінералів і цеолітів для видалення метиленового синього було обґрунтовано в [37]. Сільськогосподарські відходи була визнані високоефективними та недорогими адсорбентами для метиленового синього.

Видалення реактивного червоного-23, реактивного синього-171, кислотного чорного-1 і кислотного блакитного-193 з водного розчину

здійснюється золюю [38]. Результати експерименту показали, що видалення барвників золюю було рН-залежним, вища початкова концентрація барвників підвищувала потенціал адсорбції, реакції адсорбції були спонтанними і ендотермічними по природі. Використовувались природні відходи, отримані при спалюванні бурого вугілля в котельні Лесковац, для адсорбції текстильного барвника «BlueGCD» [39]. Різні параметри, такі як рН, концентрації вихідного барвника, ізотерми Ленгмюра і кінетичних моделей були використані для оцінки ефективності золи.

Інші недорогі адсорбенти, такі як кокосове лушпиння і кава були визначені в якості потенційних біосорбентів для вибухонебезпечного барвника хіноліну жовтого [40]. Результати експерименту показали, що адсорбція спадає із зростанням температури, що свідчить про те, що реакція є екзотермічною. Експериментальні дані відповідали кінетичній моделі псевдо-першого порядку і описувались ізотермами Ленгмюра і Фрейндліха. З іншого боку, високим є потенціал необроблених кавових зерен як біосорбенту для ліквідування метиленової сині забруднених вод [41]. Дослідження також показало, що процес адсорбції є спонтанним і ендотермічним в природі.

Можливість використання грейпфрутової шкірки в якості сорбенту барвника для видалення кристалічного фіолетового була доведена в роботі [42]. Отримані результати добре описується ізотермою Ленгмюра при максимальною адсорбційною здатності 254,16 мг/г. Інший експеримент був проведений методом біосорбції кислотного помаранчевого-52 на листовий порошок павлонії повстяної [43]. Отримані рівноважні дані, добре описуються ізотермами Тьомкіна і Ленгмюра з максимальною адсорбційною здатності 10,5 мг/г та кінетичною моделлю псевдо-другого порядку при екзотермічному характері адсорбції.

Обговорено можливість використання агропромислових відходів для видалення основних барвників з водних розчинів [44]. Експериментальні дані показали, що всі адсорбенти, які використовувалися: кокосове волокно, тирса і цукрові волокна, були ефективні для видалення кристалічного фіолетового і



родаміну В. Видалення основних барвників із стічних вод шляхом адсорбції вивчалось з використанням золи [45]. У цьому дослідженні, відходи золи було отримано в результаті спалювання вугілля. Адсорбційні ємності основного барвника Астразон зелений М були проаналізовані та результати показали, що відповідність ізотермі Ленгмюра і псевдо-другому порядку кінетичної моделі.

Шлак і знежирена соя також можуть бути використані в якості адсорбентів для видалення Конго червоного [46]. Ефективність використання шлаку і знежиреної сої були вивчені з урахуванням впливу рН, концентрації барвника, доз адсорбентів, описані ізотермами Ленгмюра і Фрейндліха. Спостерігається позитивна адсорбційна тенденція відносно конго червоного – 96,95% і 97,14% для шлаку та сої, відповідно. Було досліджено можливість отримання адсорбенту для видалення барвників шляхом прожарювання бурових розчинів [47]. Адсорбційна здатність адсорбенту відносно п'яти розчинів промислових барвників була еквівалентна активованому вугіллю.

Варто також згадати використання хвої для видалення малахітового зеленого за допомогою ультразвуку [48]. Ефективність вилучення малахітового зеленого помітно збільшується в присутності ультразвуку. Експериментальні результати показали, що поєднання перемішування та ультразвуку приводить до поліпшення видалення барвника. Досліджено використання хімічно модифікованих качанів кукурудзи з покращеними властивостями адсорбції метилового оранжевого і миш'яку [49]. Результати показали, що видалення метилового оранжевого ( $25 \text{ мг/дм}^3$ ) було менше 50% на кукурудзяних качанах, модифікованих фосфорилування, 68% – 1,4-діамінобутаном і 73% – діетилентріаміном. Видалення метилового синього зі стічних вод з використанням відходів пивоваріння було виконано в [50]. Результати характеристики поверхні показали, що пористі властивості відходів були більше, ніж у його сировини і вона, ймовірно, надала додаткові активні центри адсорбції.

Видалення прямого Коричневого М, прямого червоного 4BS і реактивного червоного К-2ВР за допомогою адсорбенту, отриманого з осаду стічних вод

показали, свідчить, що оптимальними умовами для отримання адсорбенту був піроліз 4 М  $ZnCl_2$  мулу при 550 °С протягом 60 хвилин [51]. Процес адсорбції залежав від температури, дози сорбенту і часу контактування.

Вивчалось використання активованого вугілля з шин гумових відходів для видалення барвника [52]. Два типи активованого вугілля з шинної гуми були отримані з використанням або без обробки сірчаною кислотою. Результати показали, що деякі атоми вуглецю в шинах володіють більш високою продуктивністю. Порівняльне дослідження адсорбції комплексного барвника на активованому вугіллі і нейтральному полімерному адсорбенті Macronet (MN 200) показало, що ефективність MN 200 для видалення барвника була вищою, ніж у активованого вугілля [53]. Створено  $TiO_2$ -модифіковані волокна активованого вугілля ( $TiO_2/ACF$ ) [54]. Волокна  $TiO_2/ACF$  були додані в імпульсний реактор з метою підвищення розкладання метилового оранжевого.

Описано отримання активованого вугілля із збродженого осаду шкіряного промисловості для адсорбції реакційно здатного барвника [55]. Результати показали, що рівноважні корелюються ізотермами Ленгмюра, Фрейндліх і Тьомкін при виконанні активованого вугілля в різних експериментальних умовах. Вивчено використання активованого вугілля, отриманого з кісточок граната для видалення кислотного блакитного-29 [56]. Кісточка граната обробляють кислотою і перетворюють на активоване вугілля. Видалення кислотного блакитного-29 текстильних стічних реалізується при кімнатній температурі на 82,35%.

Досліджено динаміку сорбції барвника реактивної блакитний 5G активованим вугіллям, отриманим із шкарлупи кокосового горіха [57]. Поглинання реактивного блакитного 5G відбувалось з максимальною адсорбційною здатністю 12,9 мг/г. Експериментальні описуються ізотермами Ленгмюра і Фрейндліха. Зроблено спробу отримання активованого вугілля з соняшникової макухи з використанням активації сірчаної кислоти у різних співвідношеннях [58]. Отримане активоване вугілля використовувалось для

видалення метиленового синього з водних розчинів. Експериментальні дані відповідали ізотермі Ленгмюра і псевдо-другому порядку кінетичної моделі.

Новий підхід до знебарвлення барвник за методикою біосорбції повідомляється в [59]. Біомаса *Corynebacterium glutamicum* була іммобілізована в полісульфоновій матриці, з метою підвищення ефективності знебарвлення. Результати показали, що регенерація цього біосорбенту може бути зроблено за допомогою 0,01 М NaOH до 25 циклів. Дослідження показали, що нанорозмірністю здатний видаляти барвник Remazol до 90,6% до 10 циклів.

## 1.2 Використання природних глинистих матеріалів для вилучення барвників з стічних вод

Останнім часом все більшу увагу до себе привертають сорбційні матеріали природнього походження такі як глини. Це зумовлено рядом причин, а саме[60]:

- глинисті мінерали володіють значною сорбційною ємністю відносно поллютантів різного генезису (органічні та неорганічні);
- простота видобутку та наявність значних запасів у великому різномаяття обумовлюють низьку вартість даного матеріалу;
- як природний ресурс глини є нетоксичним і сприйнятливим матеріалом для будь-якої екосистеми;
- глини – це базові матеріали для синтезу на їх основі композитів із заданими властивостями.

В дослідженні, проведеному Лу і Пан [61], розглянуто метод адсорбції з використанням модифікованого сіллю амонію бентоніту для видалення чотирихлористого вуглецю (СТ) в модельних водних розчинах. Морфологія бентоніту до і після модифікації визначалась скануючою електронною мікроскопією (SEM). Вивчено вплив дози бентоніту, часу адсорбції, і температури на швидкість видалення СТ. Результати SEM показали, що після модифікування природного кальцій-бентоніту сіллю четвертинного амонію, питома площа поверхні бентоніту збільшується, а властивості поверхні змінюються з гідрофільних на гідрофобні, що дозволяє їй ефективно

адсорбувати і видалити СТ з води. Оптимальні умови адсорбції: доза бентоніту  $-5 \text{ г/дм}^3$ , час адсорбції  $-2$  години, температура  $- 30 \text{ }^\circ\text{C}$ . При забезпеченні цих оптимальних умовах, гарантується видалення СТ на 70%.

Природний бентоніт, модифікований катіонногенною поверхнево-активною речовиною, ацетил триметиламоніум бромідом (СТАВ), був використаний в якості адсорбенту для видалення фенолу з водних розчинів [62]. Природні та модифіковані бентоніти (органобентоніти) були охарактеризовані методами FTIR, XRD і SEM. Проведені експерименти з вивчення впливу різних параметрів, таких як рН розчину, час контактування, вихідна концентрація фенолу, доза органобентоніту і температура на адсорбцію фенолу органобентонітом. Максимальне видалення фенолу спостерігали при рН 9,0. Рівновага досягається при тривалості контакту в одну годину. Ізотерми адсорбції були описані моделями Ленгмюра і Фрейндліха. Адсорбційна здатність органобентоніту відносно фенолу становить 333 мг/г.

В дослідженні Гао та ін. [63], магнітний монтморилоніт-Cu (II)/Fe (III) оксид був приготований і використаний для видалення шкідливих водоростей з води. Матеріал підготовлений осадженням магнітних  $\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  оксидів на поверхні монтморилоніту і характеризується XRD та показником електрокінетичного потенціалу. Підготовлені магнітні матеріали ефективно видаляли ціанобактерії *Microcystis*. Видалення збільшується зі зменшенням рН, і збільшенням іонної сили і концентрації  $\text{Ca}^{2+}$ .

Атразин (2-хлор-4-етиламін-6-ізопропіламіно-S-триазин) є одним з найбільш широко застосовуваних гербіцидів в США [64]. Він був виявлений у високих концентраціях в підземних і поверхневих водах по всій Європі і Північній Америці [65, 66, 67, 68] через його широкого використання, здатність зберігатися в ґрунті, повільні темпи деградації. У США, верхня межа для атразину у питній воді становить 3ppb, а законодавством Європейського Союзу його використання заборонено (з 2003 року) та фіксовано допустиму концентрацію 0,1 ppb [69]. Всі існуючі методи очищення виявилися дуже дорогими.

Проведено ряд досліджень стосовно видалення атразину, ліндану і діазинону з води орґаноцеолітом [70]. Тим не менш, адсорбційна здатність по атразину була найнижчою (2 ммоль/г). Для сорбції пестицидів використано глинисті мінерали, модифіковані катіоногенною поверхнево-активною речовиною [71]. Результати показали збільшення адсорбційної здатності модифікованого бентоніту в порівнянні з необробленою глиною, але коефіцієнт адсорбції атразина був дуже низьким. Vorisover та ін. [72] досягли високих значень сорбції атразину (98% після 18 год) на барвник-глинистих комплексах, але при дуже великій концентрації адсорбенту – 50 г/дм<sup>3</sup>.

Вивчено [73] особливості формування катіон-глинистих композитів та їх застосування в якості сорбентів для неіонних і аніонних забруднювачів. В роботі [74] досліджено вплив DOM щодо усунення атразина полімерглинистим композитом. Полікатіони попередньо адсорбували монтморилонітом. Серійні експерименти показали, що найбільш підходящим композитом є полі(4-вінілпіридину-стирол)/монтморилоніт (PVP-co-S-90 %-mont.). Композит забезпечує видалення 90-99% атразину протягом 20-40 хвилин.

Використовуючи рівняння Ленгмюра, може моделювати і прогнозувати кінетику сорбції та залишкові концентрації атразину. Колонні експериментальні фільтри (колонки 20 x 1,6 см), що містять завантаження складу: 2 г PVP-co-S-90 %-mont., решта – пісок, видаляють 93-96% атразину, у той час як такі ж кількість гранульованого активованого вугілля (GAC) видаляють 75-83%.

Дослідження в [75] показали ефективну сорбцію нафталіну і кількох фенольних похідних орґаноглинами, приготовленими адсорбцією кристалічного фіолетового або тетрафенілфосфонат іонів монтморилонітом. Кількості забруднюючих речовин адсорбованих отриманими композитами та активованим вугіллям є співмірними, але адсорбційна рівновага при використанні орґаноглин настає майже відразу, в той час як для активованого вугілля займає більше години. Адсорбенти можуть бути ефективно застосовані в послідовних реакторах завдяки високій швидкості адсорбції, а потім легко відділенні від очищеної води методом флокуляції. Розчин ТСП концентрацією 1 М обсягом

150 см<sup>3</sup> був повністю очищений до рівнів нижче 0,003 М, за допомогою 0,25 г органоглини.

В роботі [76] описано взаємодію між двома комерційними глинами: бентонітом та каоліном і ферум саліцилатним комплексом відносно видалення саліцилової кислоти з водного середовища. Адсорбційні експерименти були виконані з використанням водного розчину, що містить Fe<sup>3+</sup> 0,0176 М і саліцилову кислоту 0,0253 М. Характеристику природніх і модифікованих зразків глини отримали методом хімічного аналізу, рентгенівської дифракції та термічного аналізу. Було показано, що залежність адсорбції саліцилової кислоти бентонітом від часу відповідає реакції першого порядку, по відношенню до відсотка адсорбованої саліцилової кислоти – в перші 12 годин, після цього реакційну швидкість зменшується. Реакційну здатність повністю вичерпується після 2 днів, і протягом наступних 4 днів концентрація саліцилової кислоти в бентоніту не змінюється від його асимптотичного значення 8,0 %. Кінетика адсорбції саліцилової кислоти каоліном показує повільну адсорбцію, що починається після четвертого дня очищення і закінчується після 19 днів.

В роботі [77] досліджено закономірності перебігу процесів сорбції поліютантів різного генезису (сполук важких металів, органічних барвників, фенольних речовин) з забруднених водних середовищ на сапонітовій глині Ташківського родовища.

При сорбційному очищенні стічної води, забрудненої важкими металами, ефективність становила від 60 до 95% в залежності від металу, присутнього у водному середовищі. При дозі сапонітового сорбенту 3 г/дм<sup>3</sup> ступінь очищення стічної води, яка містила до 100 мг/дм<sup>3</sup> йонів металу, склав сумарно 83%. При видаленні кислотних барвників (активних яскраво-блакитного КХ та яскраво-червоного 5СХ) з модельних розчинів, де їх концентрація складала 100 мг/дм<sup>3</sup>, ефективність очищення досягала 65-70%. Фенольні сполуки адсорбуються на природному сапоніті з меншою ефективністю – не більше 9 мг фенолу на 1 г глини.

### 1.3 Застосування магнетиту для видалення органічних поллютантів з стічних вод

Нанорозмірний магнетит здатний очищувати великі обсяги стічних вод і є придатним для видалення методом магнітної сепарації, що є вирішальним при знешкодженні важких металів. У дослідженні, проведеному в [78], було встановлено, що максимальна ємність адсорбції іонів Pb (II) наночастинками  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  36,0 мг/г, що значно вище, ніж для більшості низьковартісних адсорбентів. Невеликий розмір  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  сприяє дифузії іонів металів з розчину до активних центрів поверхні адсорбенту. Нанорозмірний  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  рекомендується як ефективний адсорбент для швидкого вилучення іонів металів із стічних водах [79].

Для видалення органічних забруднювачів з водного середовища бажаним є використання недорогого адсорбенту з високою адсорбційною ємністю. Нанорозмірний  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  придатний для знешкодження стічних вод і швидкого відділення від очищеної води в сильному зовнішньому магнітному полі.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  є ефективним сорбентом для червоного барвника (з максимальною сорбційною здатністю 90 мг/г) [80].

### 1.4 Відділення відпрацьованого сорбенту методом магнітної сепарації

Магнетизм – унікальна фізична властивість, яке самостійно допомагає в очищенні води шляхом впливу на фізичні властивості забруднюючих речовин у воді. Крім того, його поєднання з іншими процесами дозволяє інтенсифікувати очищення та запобігти вторинному забрудненню [81].

Високоградієнтна магнітна сепарація (HGMS) є широко використовуваним методом розділення в магнітному полі. HGMS передбачає створення великих градієнтів магнітного поля навколо магнітно-сприйнятливих елементів, на яких осідають частинки  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , шляхом дегомогенізації постійного зовнішнього магнітного поля. Ефективність осадження частинок сильно залежить від створення цих великих градієнтів магнітного поля, а також від розміру часток і їх магнітних властивостей. Для успішного накопичення магнітних частинок по

HGMS, магнітна сила, що притягує частинки до магнітосприйнятливих елементів повинна домінувати над опором рідини, гравітаційними, інерційними та дифузійними силами, що діють на частинки суспензії, яка протікає через магнітний сепаратор [82].

Процеси відділення в магнітному фільтрі відбуваються під дією магнітної сили [83]:

$$F_m = \mu_0 \cdot V_p \cdot M_p \cdot \text{grad } H, \quad (1.1)$$

де  $\mu_0$  – магнітна проникність вакууму, А/м<sup>2</sup>;  $V_p$  – об’ємчастинки, м<sup>3</sup>;  $M_p$  – намагніченість частинок, А/м;  $\text{grad } H$  – градієнт напруженості магнітного поля в місці розташування частинки, А/м.

Намагніченість частинок може бути виражений за допомогою магнітної сприйнятливості  $\chi$  і сили магнітного поля  $H$ . Магнітна сприйнятливість є постійною величиною для діамагнітних і парамагнітних речовин і функцією форми і розміру часток, а також напруженості магнітного поля для ферромагнітних або феррімагнітних речовини:

$$M_p = \chi \cdot H. \quad (1.2)$$

При осадженні частинки в магнітному сепараторі також діють гравітаційні сили:

$$F_g = (\rho_p - \rho_g) \cdot V_p \cdot g, \quad (1.3)$$

де  $\rho_p$  – густина часток, кг/м<sup>3</sup>;  $\rho_g$  – густина рідини, кг/м<sup>3</sup>;  $g$  – прискорення сили тяжіння, м/с<sup>2</sup>.

Відцентрова сила може бути виражена як:

$$F_c = (\rho_p - \rho_f) \cdot \omega \cdot V_p \cdot r, \quad (1.4)$$

де  $r$  – радіальне положення частинки, рад.;  $\omega$  – кутова швидкість, рад./с.

Гідродинамічна сила опору може бути отримана з рівняння Стокса [83]:

$$F_d = 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot b \cdot (v_f - v_p), \quad (1.5)$$

де  $\eta$  – динамічна в’язкість рідини, Па·с;  $v_f$  та  $v_p$  – швидкості рідини і частинки відповідно, м/с.

Багато важливих рівняння продуктивності магнітного сепаратора в тому числі інших взаємодіючих сил можна віднести з робіт Ватсона [84], Лабровський [85], Кларксон [86], Учіми [87], Бірса [88], Сандуляк [89] і Аббасова [90].



Для осадження суспензії з низькою концентрацією домішок потрібна висока інтенсивність магнітного поля. Наприклад, тверді частинки можуть бути відділені з використанням сепаратора, обладнаного постійними магнітами, які генерують інтенсивне магнітне поле, але іони вимагають високої інтенсивності магнітного поля, тому іноді необхідним є використання надпровідних магнітів. При виборі типу магнітного сепаратора необхідно враховувати розміри частинок суспензії (мікро- чи нанорозмірні забруднювачі), ступінь їх монодисперсності та опір магнітних сил в напрямку конкуруючих сил. Найбільш важливими параметрами є магнітна сприйнятливність, яка насправді пов'язана з кожною характеристикою процесу магнітної сепарації, і сила магнітного поля, забезпечена відповідною конструкцією магнітного фільтра.

#### 1.5 Перспективи впровадження магнітокерованих сорбентів в процесах водопідготовки

В процесах водоочищення широко використовуються процедура адсорбції в поєднанні з магнітною сепарацією [83,91]. Наномагнетит є перспективними для масштабного очищення промислових стічних вод, через його низьку вартість, легкість відділення та поліпшення стабільності роботи системи [92, 93, 94]. Наявні технології передбачають використовують нанорозмірного  $Fe_3O_4$  або безпосередньо в якості наносорбенту, або іммобілізованого реагенту для підвищення ефективності видалення [95].

Методи синтезу магнітних наночастинок включають в себе спів осадження [96, 97], термічний розклад [98], терморозчинний [99], мікроемульсії [100], сонохімічний [101], хімічне осадження з парової фази [102], мікрохвильовий [103], поліол процес [104], гідротермальний [105], фотоліз [106], золь-гель [107], електрохімічний [108], електролітичний [109], методи піролізу лазером [110]. Розподіл частинок за розмірами, контроль розміру часток, кристалічна структура, форма, монодисперсність [111] є ключовими питаннями в синтезі наномагнетиту. Ці методи зробили можливим синтез магнітних композитів, які є стабільними при кімнатній температурі [81].

Композити на основі магнетиту (магнітокеровані сорбенти МКС) широко використовуються в процесах адсорбційного очищення навколишнього середовища. Основною перевагою МКС є здатність до очищення великих об'ємів стічних вод за дуже короткі інтервали часу без вторинного забруднення водного середовища. Більшість комерційно доступних магнітних частинок досить дорогі і не можуть бути застосовані у великомасштабних процесах водо підготовки [112]. Магнітна модифікація адсорбентів низької вартості може забезпечити отримання матеріалів, придатних вирішувати складні технологічні та екологічні проблеми [113]. Магнітна сепарація забезпечує бажаний шлях миттєвого відділення частинок, при їх агрегації і утворенні гетерогенної системи.

В дослідженні [112] використовувались магнітномодифіковані кавові зерна (відходи харчової промисловості) для адсорбції кількох барвників: кристалічного фіолетового, малахітового зеленого, амідю чорного 10В, конго червоного, акридинового оранжевого. Максимальна адсорбційна ємність сухих магнітномодифікованих кавових зерен сягала 73,4 мг/г.

Магнітний оксид графену (mGO) був протестований при адсорбції на реактивного чорного 5 (RB5). Синтез mGO здійснювався методом просочування (наночастинок mGOi) і методом співосадження (наночастинок mGOp). Магнітні наночастинок mGOp володіють більш високою адсорбційною ємністю (188 мг/г) порівняно з mGOi (164 мг/г) [114].

Магнітний композит целюлоза/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/активоване вугілля використовувався для адсорбції Конго червоного (CR). Максимальна адсорбційну ємність CR на целюлоза/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/активоване 66,09 мг/г. Процес адсорбції описувався моделлю псевдо-другого порядку та ізотермою адсорбції Ленгмюра. Негативні значення зміни вільної енергії свідчать, що адсорбція було самочинним процесом [115].

Авторами роботи [116] створено магнітні композити на основі активованого вугілля (MPCs) за рахунок металоорганічних сполук феруму з матрицею вугілля за підвищеної температури іон-термічним методом. Їх адсорбційні властивості були випробувані шляхом видалення барвника

метиленова синь (МВ) з водного розчину. Композити володіють високою питомою площею поверхні (до  $800\text{ м}^2/\text{г}$ ), продуктивністю магнітної сепарації ( $M_s = 4,12\text{--}19,54$  електромагнітних одиниць/г (А/м)) та високою адсорбційною ємністю по відношенню до метиленової сині (303,95 мг/г).

Згідно з [117] розроблено новий адсорбент монтморилоніт/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  з потенціалом легкого магнітного розділення, шляхом одноразового низькотемпературного кип'ятіння. Адсорбційні характеристики композиту були розглянуті за допомогою метиленового синього як адсорбата. Результати показали, що експериментальні дані відповідають ізотермі адсорбції Ленгмюра і кінетичній моделі псевдо-другого порядку. Механізм адсорбції залежить від рН. Більшість гідрофільних силанольних і алюмініольних груп пропонуються при  $\text{pH} < 4$ . Отже, адсорбційна ємність зростає із збільшенням рН.

У дослідженні [118] порошок активованого вугілля (РАС) і магнітні наночастинки оксиду феруму (II, III) були використані для синтезу магнітного нанокompозиту  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /активоване вугілля як адсорбенту для видалення аніліну. Сорбційної рівноваги було досягнуто через 5 годин. Відповідно до моделі адсорбції Ленгмюра, максимальна ємність адсорбції 90,91 мг/г при рН 6 і  $20\text{ }^\circ\text{C}$ . Магнітний нанокompозити на основі хітозану, синтезовані простим одно стадійним методом співосадження, володіє суперпарамагнітними властивостями, з намагніченістю насичення близько  $33,3$  електромагнітних одиниць/г (А/м).

У роботі [119] глині надається магнітних властивостей за рахунок модифікування її магнітним оксидом феруму  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  з метою можливості відділення відпрацьованого сорбенту з водного середовища методом магнітної сепарації. При цьому питома площа поверхні та мікропористість композиту зростаються порівняно з природним бентонітом:  $55\text{ м}^2/\text{г}$  проти  $7\text{ м}^2/\text{г}$  та  $0,009\text{ см}^3/\text{г}$  проти  $0,003\text{ см}^3/\text{г}$  відповідно. Висока адсорбційна активність зразків композиту пояснюється збільшенням питомої площі поверхні сорбційного матеріалу, зумовленим формуванням на поверхні та в порах бентоніту наночастинок оксидів заліза (II).

Магнітні нанокompозити мають ряд переваг, порівняно з магнітними мікрокомпозитами. Велике співвідношення питомої площі поверхні до об'єму наночастинок зумовлює скорочення часу контакту, оскільки за рахунок великої сорбційної ємності нанокompозитів і площі контакту сорбційна рівновага настає за короткий період часу. Як магнітний модифікуючий агент для синтезу магнітних нанокompозитів найчастіше використовується магнетит у формі магнітної рідини [81].

Поява композитів з великою адсорбційною здатністю, до складу яких входять наночастинки з магнітними властивостями, передбачає новітній підхід очищення стічних вод [120]. Функціональні магнітні наночастинки роблять придатним до магнітної сепарації будь-які доповані ними матеріали [121]. Отже, досягнення в технологіях синтезу та практичному впровадженні магнітного нанорозмірного оксиду заліза надають можливість для розробки систем наступного покоління адсорбції з високою продуктивністю, легкістю відділення відпрацьованого сорбенту і екологізацію виробництва [122, 123, 124].

Регулювання фізичних, хімічних та магнітних властивостей нанорозмірного  $Fe_3O_4$  та глинистих матеріалів сприяє розвитку адсорбційних технологій і генеруванню більш технологічно і економічно ефективних підходів відновлення водних систем порівнянні з традиційними підходами. Таким чином, поєднання високої адсорбційної ефективності глинистих мінералів і магнітних властивостей магнітних нанорозмірних оксидів заліза є простим і перспективним рішенням складних технологічних, економічних та екологічних проблем.

Отже, у даній роботі, пропонується об'єднання адсорбційних властивостей сапонітової глини та магнітні властивості оксидів феруму з метою отримання ефективного магнітнокерованого адсорбенту, перевагою якого є можливість видалення з водного середовища шляхом простої процедури магнітної сепарації після встановлення сорбційної рівноваги.

## 2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

### 2.1 Синтез магнітокерованих сорбентів на мінеральній основі

Синтез магнітокерованих сорбентів на основі сапоніту здійснюється відповідно до схеми, наведеної на рисунку 2.1.

Рисунок 2.1 – Схема синтезу МКС.

Магнетит у формі магнітної рідини отримували методом хімічного осадження твердої фази з розчину солей феруму (II) та (III) розчином лугу (методом Елмора). Оскільки магнітні властивості наночастинок магнетиту збільшуються в ряду:  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} > \text{NaOH} > \text{KOH} > \text{LiOH}$ , у якості осаджувача використовували концентрований розчин гідроксиду амонію з масовою концентрацією 25 % [125].

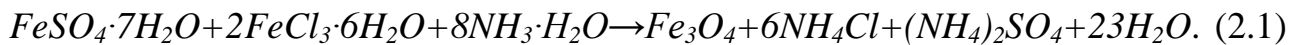
Синтез магнітної рідини проводили наступним чином. Наважки феруму (III) та феруму (II), які становили 1,44 г та 0,72 г, відповідно (в перерахунку на кристалогідрати:  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – 6,995 г,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – 3,595 г), розчиняли в мірній колбі на 250 см<sup>3</sup> 2М розчином хлоридної кислоти з молярним співвідношенням  $\text{Fe}^{2+}:\text{HCl}=1:6$ . Далі ретельно перемішували і доводили об'єм колби до мітки дистильованою водою. Отриманий таким чином розчин переносили в хімічний стакан об'ємом 250 см<sup>3</sup> і при постійному перемішуванні та контролі рН його нейтралізували концентрованим розчином гідроксиду амонію до значення рН 9-9,1 зі швидкістю подачі останнього 1-2 краплини в секунду (рис. 2.2). Процес синтезу проводили за температури 313-323 К при повільному перемішуванні протягом 40 хв [125].

Після сплину часу синтезу та відділення рідкої фази під дією магнітного поля до отриманого осаду наливали 100 см<sup>3</sup> дистильованої води та перемішували протягом 20 хв. Дану операцію проводили тричі. Після остаточної промивки осад відділи від рідкої фази під дією магнітного поля.

1 – магнітна мішалка з електроприводом ; 2 – термостійкий хімічний стакан; 3 – бюретка; 4 – тримач

Рисунок 2.2 – Лабораторна установка для синтезу магнетиту.

Схематично реакцію утворення магнетиту можна записати наступним чином:



МКС1 отримували механічним змішуванням сухої сапонітової глини з магнітною рідиною з наступним сушінням.

МКС2 одержували методом співосадження сапонітової глини та магнетиту. Для цього отримання магнітної рідини відбувалось в присутності 15 г сапонітової глини з розміром частинок  $\leq 63$  мкм. Одержану суспензію розділяли у магнітному фільтрі (рисунок 2.8) та висушували за температури 60-80 °C протягом доби [126].

МКС3 синтезували методом просочування, що реалізовувався шляхом перемішування 15 г сапонітової глини з розміром частинок  $\leq 63$  мкм і готової магнітної рідини. Отриману таким чином суспензію перемішували впродовж 30 хв для адсорбції  $Fe_3O_4$  на сапоніті при інтенсивному перемішуванні. Одержану суспензію розділяли у магнітному фільтрі (рисунок 2.8) та висушували при температурі 60-80 °C протягом доби [126].

## 2.2 Характеристика магнітокерованих сорбентів та сапонітової глини

### 2.2.1 Хімічний аналіз

Вимір масової долі (концентрації) хімічних елементів в зразках МКС здійснювався аналізатором EXPERT 3L методом неруйнівного енергодисперсійного рентгенофлуоресцентного аналізу без використання еталонів. Роздільна здатність Si-PIN детектора 155 еВ для лінії  $K\alpha_{K\beta}=5,9$  кеВ.

### 2.2.2 Рентгенофазовий аналіз

Рентгенофазовий аналіз зразків МКС2, МКС3 та нативної сапонітової глини проводився на дифрактометрі Rigaku Ultima IV. Режим роботи джерела рентгенівського випромінювання 40 кВ, 30 мА. Діапазон кутів сканування  $2\theta$ : від  $-3$  до  $162^\circ$ , крок сканування –  $0,0001^\circ$ .

### 2.2.3 Інфрачервона спектроскопія

ІЧ спектри пропускання записували на спектрометрі Thermo Nicolet Nexus FTIR в області  $4000-400\text{ см}^{-1}$ . Для обробки спектрів використовувалося програмне забезпечення фірми-постачальника. ІЧ спектри відбиття в цій же області записували з використанням пристрою/приставки “SMART Collector” при роздільній здатності  $8\text{ см}^{-1}$ . Зразки змішували з попередньо прожареним KBr (for spectroscopy, “Aldrich”) у співвідношенні зразок/KBr (1:30).

### 2.2.4 Термічний аналіз

Термічний аналіз зразків проводили на повітрі на термоаналізаторі Derivatigraf Q-1500 (МОН, Угорщина) в малому платиновому тиглі з використанням пржареного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в якості еталону. Швидкості нагріву та температурні інтервали дослідження вказані при описі одержаних даних.

### 2.2.5 Дослідження пористої структури

Визначення структурно-адсорбційних характеристик досліджуваних матеріалів (питомої поверхні, поверхні мікропор, загального об’єму пор, об’єму мікропор, середнього діаметру пор та розподілу пор за розмірами) проводили методом ізотермічної адсорбції/десорбції азоту при температурі кипіння азоту ( $T = 77\text{ K}$ ) на автоматичному сорбтометрі Quantachrome Autosorb (Nova 2200e). Перед зйомкою зразки заздалегідь дегазували у вакуумі при температурі  $453\text{ K}$  впродовж 20 годин [127].

### 2.2.6 Дослідження поверхні сорбентів методом скануючої електронної мікроскопії

Для проведення скануючої електронної мікроскопії зразки МКС2, МКС3 та нативної сапонітової глини, поміщали на металевий предметний столик круглої форми, який вносили в камеру скануючого електронного мікроскопу з енергодисперсійним мікроаналізатором РЕМ 106И. Далі закривали камеру і відкачували з неї повітря. Після цього сканували поверхню зразка, одержуючи зображення за різного збільшення, а також визначали поелементний вміст зразка у довільно вибраних точках.

### 2.2.7 Визначення точки нульового заряду та густини заряду поверхні

Для визначення точки нульового заряду готували розчини фонового електроліту об'ємами 50 см<sup>3</sup> з концентраціями NaCl 0,1, 0,01, 0,001 моль/дм<sup>3</sup> та вмістом: МКС2, МКС3, сапоніт (10 г/дм<sup>3</sup>). Розчини переносили в колби для титрування, закривали кришками і відстоювали протягом 1 доби. Після цього розчини титрували 0,1 М розчинами HCl та NaOH. Титрування припиняли, коли кожне наступне значення рН відрізнялося від попереднього не більше, ніж на 0,02. В одній системі координат будували криві потенціометричного титрування в присутності фонового електроліту (NaCl) з трьома різними концентраціями. Точка, в якій, незалежно від концентрації фонового електроліту, значення рН були аналогічні, і є точкою нульового заряду.

Густину заряду поверхні розраховували за формулою [128]:

$$\sigma_0 = \frac{F \cdot C \cdot \Delta V}{m \cdot S_{\text{пит.}}} \cdot 100, \quad (2.1)$$

де  $\sigma_0$  – густина заряду поверхні, мкКл/см<sup>2</sup>;  $F=96500$  К/г-екв;  $C$  – концентрація HCl або NaOH, г-екв/см<sup>3</sup>;  $\Delta V$  – об'єм доданого HCl або NaOH, см<sup>3</sup>;  $m$  – маса сорбента, г;  $S_{\text{пит.}}$  – питома площа поверхні, м<sup>2</sup>/г.



## 2.3 Обчислення розмірів та стандартних термодинамічних величин молекул барвників

Геометрична оптимізація, геометричні обчислення, коливальний аналіз та електронно-спектральні обчислення молекул органічних барвників здійснювали в програмі HyperChem. Стандартна вільна енергія Гіббса та ентропія органічних молекул розраховували за методами INDO, CNDO та AM1. Геометрична оптимізація здійснювали за допомогою функції Geometry Optimization. За характеристичний розмір молекули приймали її найбільший лінійний розмір.

## 2.4 Дослідження процесу сорбції барвників

### 2.4.1 Дослідження кінетики

В п'ять пронумерованих колб місткістю  $250 \text{ см}^3$  вносили по  $100 \text{ см}^3$  модельного розчину барвника  $C(\text{барвник}) = 100 \text{ мг/дм}^3$  та наважки відповідного композиту (МКС1, МКС2, МКС3 та нативного сапоніту) і нативного сапоніту масою 1 г. Колби, з одержаними суспензіями щільно закривали пробками та поміщали в струшувач на 5, 10, 15, 120 та 180 хв. Після сплину вказаного часу суспензію центрифугували та визначали залишкову (рівноважну) концентрацію барвника в пробі.

З метою визначення впливу складу композиту на швидкість адсорбції барвників з водних розчинів будують кінетичні залежності рівноважної концентрації полютанту від часу проходження процесу сорбції  $C_p = f(\tau)$  [129, 130].

Для визначення концентрацій барвників використовували фотоелектроколориметричний метод. Аналіз проводили на приладі КФК-3.

Розчини фотометрували відносно дистилляту при довжині хвилі, що відповідає максимуму залежності  $A = f(\lambda)$  на спектрі відповідного барвника (рисунки 2.3, 2.4, 2.5). Відповідні максимуми наведені в таблиці 2.1.

Стандартні модельні водні розчини барвників (діапазон початкових концентрацій  $C_0$  10-4000 мг/дм<sup>3</sup>) фотометрували при необхідному розбавленні.

Далі будували калібрувальний графік в координатах оптична густина – вміст барвника.

Таблиця 2.1 – Умови фотометрування

Після процесу сорбції відбирали необхідну аліквоту з досліджуваного розчину в колбу на  $100 \text{ см}^3$ , доводили до мітки дистильованою водою. Вимірювали оптичну густина. Користуючись градувальним графіком, враховуючи розбавлення аналізованої проби, знаходили вміст залишкової концентрації барвника. Розраховували вміст барвника в розчині за формулою:

$$C_p = \frac{C \cdot V_k}{V_{ал.}}, \frac{\text{мг}}{\text{дм}^3}, \quad (2.2)$$

де  $C$  – концентрація барвника, визначена за калібрувальним графіком,  $\text{мг/дм}^3$ ;  $V_k$  – об'єм колби ( $V_k=100 \text{ см}^3$ ),  $\text{см}^3$ ;  $V_{ал.}$  – об'єм аліквоти,  $\text{см}^3$ .

Рисунок 2.3 – Спектр малахітового зеленого.

Рисунок 2.4 – Спектр конго червоного.

Рисунок 2.5 – Спектр індигокарміну.

#### 2.4.2 Адсорбція барвників на сорбентах

Наважка порошкоподібних магнітокерованих сорбентів МКС1, МКС2, МКС3 та нативного сапоніту масою  $0,5\text{г}$  вносили в пронумеровані круглодонні колби об'ємом  $250 \text{ см}^3$ , заповнені пробями моделі води об'ємом  $50 \text{ см}^3$  (таблиця 2.2). Одержана суспензія підлягає струшуванням в шейкері протягом 2 год.

Після встановлення адсорбційної рівноваги суспензія підлягає розділенню в полі відцентрових сил. Апаратурно даний етап дослідження забезпечується за допомогою центрифуги відстійного типу MPW-310 з частотою  $3000 \text{ об/хв}$ . Одержаний фугат використовували для визначення рівноважної концентрації барвника за методикою наведеною в пункті 2.6.1.1. Розраховують значення адсорбції органічних барвників з водних систем [129, 130]:

$$a = \frac{x}{m}, \text{ мг / г}, \quad (2.3)$$

де  $a$  – адсорбція  $x$  мг барвника на 1 г сорбенту, мг/г;  $x$  – кількість адсорбованого барвника з  $50 \text{ см}^3$  розчину (показник адсорбції), мг.

$$x = \frac{(C_0 - C_k) \cdot 50}{1000}, \text{ мг}, \quad (2.4)$$

де  $C_0$  – початкова концентрація барвника у модельному розчині ( $C_0=100 \text{ мг/дм}^3$ ), мг/дм<sup>3</sup>;  $C_k$  – залишкова концентрація барвника, мг/дм<sup>3</sup>.

Для порівняння адсорбційних властивостей магнітокерованих сорбентів, одержаних різним способом синтезу та нативної сапонітової глини будують ізотерми сорбції  $a=f(C_p)$  та розраховують ступінь вилучення поліютанту:

$$X = \frac{(C_0 - C_k)}{C_0} \cdot 100, \%, \quad (2.5)$$

де  $C_0$  – початкова концентрація барвника у модельному розчині ( $C_0=100 \text{ мг/дм}^3$ ), мг/дм<sup>3</sup>;  $C_k$  – залишкова концентрація барвника, мг/дм<sup>3</sup>.

Таблиця 2.2 – Склад вихідних модельних розчинів води

#### 2.4.3 Сорбція барвників залежно від рН середовища

В круглодонні колби місткістю  $250 \text{ см}^3$  вносили по  $100 \text{ см}^3$  модельного розчину барвника  $C(\text{барвник})= 100 \text{ мг/дм}^3$  та наважку композиту МКС 3 масою 1 г. рН водного середовища регулювали в діапазоні 1,5-12,5 за допомогою 0,1 М розчинів HCl та NaOH. Колби, з одержаними суспензіями щільно закривали пробками та поміщають в струшувач на 60 хв. Після сплину вказаного часу суспензію центрифугували, визначали залишкову (рівноважну) концентрацію барвника в пробі та будували графічну залежність  $a=f(\text{рН})$ .

#### 2.4.4 Визначення термодинамічних параметрів адсорбції

В три круглодонні пронумеровані колби місткістю  $250 \text{ см}^3$  вносили по  $100 \text{ см}^3$  модельного розчину барвника  $C_0(\text{барвник})= 100 \text{ мг/дм}^3$  і наважки МКС3 та нативного сапоніту масою 1 г. Колби, з одержаними суспензіями щільно

закривали пробками та поміщають в струшувач на 60хв при температурі 290, 323, 343 К. Після сплину вказаного часу суспензію центрифугували та визначали залишкову (рівноважну) концентрацію барвника в пробі [129, 130].

З метою визначення термодинамічних параметрів адсорбції ( $\Delta G^0$ ,  $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$ ) барвників з водних розчинів будували залежності логарифму константи рівноваги адсорбції від оберненої до температури величини  $\ln K=f(\tau)$ .

## 2.5 Встановлення раціонального складу МКСЗ

При виборі раціональних варіанту складу (вмісту магнетиту) сорбенту МКС 3 задача оптимізації є багатокритеріальною, оскільки практичне застосування складної системи сорбенту має задовольняти наступні критерії ефективності одночасно: максимальна сорбційна ємність, концентрація завислих частинок, собівартість. Основою концепцією, що використовується при багатокритеріальній оптимізації, є концепція не домінуючих точок в просторі розв'язків і в критеріальному просторі (множині Парето).

В загальному випадку задачу багатокритеріальної оптимізації по  $p$  критеріях якості  $f_1, f_2, \dots, f_p$  набуває вигляду:

$$S(X) = \{f_1(X); f_2(X); \dots; f_p(X)\} \rightarrow \min_{X \in G} \quad (2.6)$$

де  $X$  – вектор змінних;  $f_i(X)$ ,  $i = \overline{1 \dots p}$  – окремий критерій оптимальності;  $G$  – область припустимих значень розв'язків.

Задача багатокритеріальної оптимізації може бути перетворена на задачу однокритеріальної оптимізації шляхом згортки окремих критеріїв оптимальності. При мультиплікативному способі згортки критеріїв оптимальності розраховують за формулою:

$$S(X) = f_1(X)^{w_1} \cdot f_2(X)^{w_2} \cdot \dots \cdot f_p(X)^{w_p}, \quad (2.7)$$

де  $w_i$  – вагові коефіцієнти, що відповідають умовам:  $\sum_{i=1}^p w_i = 1; w_i > 0, i = \overline{1 \dots p}$ .

В результаті розв'язку оптимізаційної задачі за згорткою критеріїв одержують Парето-оптимальну точку.

Іншим зручним способом побудови узагальненого критерію є узагальнена функція бажаності Харрінгтона. В основі побудови цієї узагальненої функції полягає ідея перетворення натуральних значень окремих критеріїв у безрозмірну шкалу бажаності або переваги. Призначення шкали – встановлення відповідності суб'єктивних оцінок ОПР деяким числовим відміткам єдиної шкали бажаності. Ця відповідність наведена в таблиці 2.3.

Таблиця 2.3 – Стандартні оцінки на шкалі бажаності

Значення окремої функції мети, переведене в безрозмірну шкалу бажаності, позначається через  $d_u$  ( $u = 1, 2, \dots, n$ ) і називається окремою функцією бажаності або просто – окремою бажаністю. Шкала бажаності має інтервал від нуля до одиниці. Значення  $d_u = 0$  відповідає абсолютно неприйнятному рівню даної властивості, а значення  $d_u = 1$  – найкращому значенню властивості. Значення  $d_u = 0,63$  і  $d_u = 0,37$  витікають внаслідок обчислень:  $0,63 \approx 1 - \frac{1}{e}$ ;  $0,37 \approx \frac{1}{e}$ . Перерахунок окремого показника якості у функцію бажаності виконується по формулі:

$$d_u = \exp[-\exp(-y')] \quad (2.8)$$

де:  $y'$  – кодовані значення окремого критерію оптимальності, які обчислюються за формулою:  $y' = b_0 + b_1 y$ , де  $y$  – натуральне значення показника якості, а коефіцієнти  $b_0$  і  $b_1$  знаходять, розв'язавши систему рівнянь:

$$\begin{cases} b_0 + y_i^{(0,8)} b_1 = 1,5, \\ b_0 + y_i^{(0,2)} b_1 = -0,476. \end{cases} \quad (2.9)$$

де  $y_i^{(0,8)}$  і  $y_i^{(0,2)}$  – значення показника якості, що відповідають значенням функції бажаності, відповідно 0,8 і 0,2.

Функція бажаності зручна тим, що має такі властивості як безперервність, монотонність і пологість. Крім того, її чутливість в областях близьких до 0 і 1, істотно нижче, ніж у середній зоні.

При відсутності граничних умов на окремі критерії оптимальності, що мають якісну варіацію, оцінки на шкалі робляться дуже суб'єктивно, на підставі досвіду та інтуїції. Тобто, необхідно пам'ятати, що шкала бажаності це спроба формалізації представлень дослідника про важливість тих чи інших значень окремих критеріїв оптимальності. Немає ніякої гарантії, що такі представлення можна вважати правильними. У деяких складних випадках до побудови шкали бажаності приходиться підходити ітеративно.

Після того, як обрана шкала бажаності і окремі функції мети перетворені в окремі функції бажаності, можна приступити до основної задачі – побудові узагальненої функції бажаності  $D$ . Харрінгтон запропонував для цього наступну формулу:

$$D = \sqrt[n]{\prod_{u=1}^n d_u} \quad (2.10)$$

Тобто узагальнена функція бажаності це середнє геометричне окремих бажаностей. Це співвідношення відображає такий важливий факт: якщо хоча б одна окрема бажаність  $d_u = 0$ , то узагальнена функція теж буде дорівнювати нулю й об'єкт дослідження не може бути визнаний задовільним. З іншої сторони  $D = 1$  тоді і тільки тоді, коли всі  $d_u = 1$  ( $u = 1, 2, \dots, n$ ). При цьому узагальнена функція бажаності дуже чутлива до малих значень часткових бажаностей.

Відмітки шкали бажаності, представлені у таблиці 2.3 однакові, як для окремих бажаностей, так і для узагальненої. У функцію  $D$  можуть входити найрізноманітніші окремі критерії оптимальності: технологічні, техніко-економічні, естетичні та ін. Тому можна затверджувати, що узагальнена функція бажаності є кількісним, однозначним, єдиним і універсальним показником якості досліджуваного об'єкта, а це дозволяє використовувати її як критерій оптимізації.

## 2.6 Метод повного факторного експерименту

Суть метода повного факторного експерименту полягає в одночасному змінюванні усіх факторів у дослідах, одержанні математичної моделі (рівняння

регресії) у вигляді лінійного полінома та дослідженні адекватності останнього методами математичної статистики. Рівняння регресії, яке одержано згідно з результатами ПФЕ, має вигляд:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + \dots + b_nx_n. \quad (2.11)$$

Слід також відзначити, що у випадках можливої взаємодії між факторами, рівняння регресії записують у формі неповного квадратичного полінома, наприклад, при  $n=2$ :

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{12}x_1x_2. \quad (2.12)$$

В рівняннях (2.11) та (2.12)  $b_0$  – вільний член,  $b_i$  – лінійні ефекти ( $i=1, 2, 3, \dots, n$ )  $b_{ij}$  – ефекти взаємодії ( $i, j=1, 2, 3, \dots, n$ )  $i \neq j$ ,  $n$  – кількість факторів [131].

### 2.6.1 Вибір області експерименту

Для проведення дослідження обирається так звана область експерименту, тобто певна область факторного простору, за межі якої не будуть виходити значення факторів при проведенні дослідів.

При виборі області експерименту враховуються наступні обмеження:

1. Обмеження на область визначення факторів, які не можуть бути порушені при будь-яких обставинах;

2. Обмеження, пов'язані з техніко-економічними показниками (наприклад, якщо у досліді використовується коштовний продукт, то його витрата повинна бути обмежена, інакше вартість експерименту буде дуже великою).

3. Обмеження, пов'язані з конкретними умовами проведення процесу (технологічні обмеження). Враховуючи усі ці обмеження, можна вибрати достатньо вдалу область експерименту.

Область експерименту визначається наступними параметрами:

- основним (нульовим) рівнем факторів;
- інтервалами варіювання факторів.

За основні рівні приймаються ті величини факторів, які згідно з результатами попередніх досліджень визначають найкраще значення змінної стану.

Основна вимога до інтервалу варіювання полягає у тому, щоб він був вищим за подвійну середню квадратичну помилку фактора:

$$\Delta X > 2 |S_{x_i}|. \quad (2.13)$$

Ця вимога обумовлена тим, що фактори, які мають близькі значення (знаходяться на сусідніх рівнях), повинні не випадковим чином впливати на змінну стану. Вдалий вибір інтервалів варіювання гарантує достовірність математичної моделі.

Найбільше розповсюдження одержало планування факторів на двох рівнях, де як рівні використовуються верхня й нижня межі інтервалу варіювання.

### 2.6.2 Побудова матриці планування

Матриця планування представляє собою план експерименту, що утримує запис усіх комбінацій факторів, або частини з них, у кодованій формі.

Кодування значень факторів здійснюється за формулою:

$$x_j = \frac{X_i - X_{i0}}{\Delta X_i}, \quad (2.14)$$

де  $x_j$  – кодоване значення фактору;  $X_{i0}$  – нульовий рівень натуральної змінної;  $X_i$  – верхній або нижній рівень натуральної змінної;  $\Delta X_i$  – інтервал варіювання натуральної змінної.

Верхньому рівню натуральної змінної відповідає кодоване значення (+1), а нижньому – (-1). В матрицю включається також стовпчик  $x_0$ , що складається з (+1), який знадобиться при розрахунку вільного члена поліному.

Складання матриці планування проводиться на основі певних принципів оптимальності. В інженерній практиці широко використовуються принципи ортогональності та рототабельності [131].

Принцип рототабельності передбачає мінімум дисперсії передбаченого значення змінної стану. У будь-якій точці факторного простору при рівності цих дисперсій на рівній відстані від центру плану.

Принцип ортогональності дозволяє при розрахунку коефіцієнтів рівняння регресії (математичної моделі) використати наступні властивості:



$$\begin{aligned}
\sum_{u=1}^N x_{iu} x_{ju} &= 0; \\
\sum_{u=1}^N x_{iu} &= 0; \\
\sum_{u=1}^N x_{iu}^2 &= N; \\
i &\neq j; i, j = 1, 2, \dots, n
\end{aligned}
\tag{2.15}$$

де  $N$  – кількість дослідів;  $u$  – номер досліду ( $u=1, 2, \dots, N$ );  $i$  – кількість факторів ( $i=1, 2, \dots, n$ ).

Після побудови матриці планування приступають до проведення експерименту. Якщо було встановлено, що на зміну змінної стану значний вплив виявляють перешкоди, то план експерименту реалізують декілька разів (паралельні досліди) і одержують  $m$  значень вихідного параметра, які потім усереднюють ( $k$  – номер паралельного досліду,  $k=1, 2, \dots, m$ ).

Звичайно, за початкове приймають кількість паралельних дослідів  $m=2-4$ . При перевірці відтворення кількість паралельних дослідів уточнюється (якщо це необхідно). Після цього результати експериментів оброблюються та аналізуються.

### 2.6.3 Обробка та аналіз результатів ПФЕ

Розрахунок коефіцієнтів рівняння регресії та статистичний аналіз виявляються основними задачами обробки результатів активного експерименту. Алгоритм розв'язання цих задач може бути таким:

а) Розрахунок коефіцієнтів рівняння регресії проводиться згідно з формулами [131]:

$$b_0 = \frac{1}{N} \sum_{u=1}^N x_{0u} \overline{y_u}, \tag{2.16}$$

$$b_i = \frac{1}{N} \sum_{u=1}^N x_{iu} \overline{y_u}, \quad (i = 1, 2, \dots, n), \tag{2.17}$$

$$b_{ij} = \frac{1}{N} \sum_{u=1}^N x_{iu} x_{ju} \overline{y_u}, \quad (i \neq j, i, j = 1, 2, \dots, n), \tag{2.18}$$

де  $b_{ij}$  – коефіцієнт регресії, який характеризує взаємодію факторів  $x_i$ ,  $x_j$ ;  $\overline{y_u}$  – середнє значення  $y$  згідно з паралельними дослідями  $u$ -го рядка матриці планування.

Б) Перевірка однорідності дисперсій. Перед розрахунком помилки досліду необхідно переконатися, що розсіювання дослідів у кожній точці факторного простору не перевищує певної величини. Необхідно розрахувати порядкові дисперсії та перевірити їх однорідність.

Порядкові дисперсії  $S_u^2$  розраховуються за формулою:

$$S_u^2 = \frac{1}{m-1} \sum_{k=1}^m (y_{uk} - \bar{y}_u)^2 \quad (2.19)$$

Перевірку однорідності дисперсій слід проводити згідно з критерієм Кохрена (G). Його розрахункове значення  $G_p$  визначають як відношення:

$$G_p = \frac{S_{u \max}^2}{\sum_{u=1}^N S_u^2} \quad (2.20)$$

де  $S_{u \max}^2$  – максимальна з розрахованих порядкових дисперсій;  $\sum_{u=1}^N S_u^2$  – сума усіх дисперсій з N-рядків матриці планування.

Якщо виконується умова:

$$G_p < G_T, \quad (2.21)$$

то гіпотеза про однорідність дисперсій приймається.

Табличне значення критерію Кохрена  $G_T$  знаходять у таблицях для чисел ступенів вільності  $f_1 = m-1$ ;  $f_2=N$  та рівня значимості  $q$  (у технічних розрахунках приймається 5% рівня значимості, або  $q=0.05$ ). Якщо умова (2.21) не виконується, то слід збільшити число паралельних дослідів, тобто ще раз, або кілька разів необхідно реалізувати матрицю планування [131].

При виконанні умови (2.21) про однорідність порядкових дисперсій, їх усереднюють згідно з формулою:

$$S_0^2 = \frac{1}{N} \sum_{u=1}^N S_u^2 = \frac{1}{N(m-1)} \sum_{u=1}^N \sum_{k=1}^m (y_{uk} - \bar{y}_u)^2, \quad (2.22)$$

де  $f_0 = N(m-1)$  – число ступенів свободи.

Таким чином одержують помилку досліду  $S_0^2$ .

Ще раз нагадаємо, що неоднорідні дисперсії усереднювати неможна.

В) Перевірка значимості коефіцієнтів регресії. Очевидно, що один фактор більше впливає на зміну стану, а другий менше. Для оцінки такого впливу

використовують перевірку значимості кожного коефіцієнту двома рівноцінними способами. В обох випадках спочатку знаходять дисперсію коефіцієнтів регресії згідно з формулою:

$$S_{bi}^2 = \frac{S_0^2}{N \cdot n}, \quad (2.23)$$

так як дисперсії усіх коефіцієнтів рівні, оскільки залежать тільки від помилки досліду  $S_0^2$  та кількості рядків матриці планування  $N$ .

За першим способом, оцінку значимості коефіцієнтів проводять згідно з формулою (2.24) та умовою (2.25):

$$t_{ip} = \frac{|b_i|}{S_{bi}}, \quad (2.24)$$

$$t_{ip} > t_T, \quad (2.25)$$

де  $|b_i|$  – абсолютне значення  $i$ -того коефіцієнту регресії;  $t_{ip}$  – розрахункове значення критерію Стьюдента для кожного коефіцієнту;  $t_T$  – табличне значення критерію Стьюдента, який знаходиться для чисел ступенів вільності  $f_0 = N(m-1)$  та рівня значимості  $q = 0,05$ .

За другим способом, для перевірки значимості коефіцієнтів регресії використовують довірчий інтервал  $\Delta b_i$ , який унаслідок рівності  $S \cdot b_i^2$  для усіх коефіцієнтів однаковий [131]:

$$\Delta b_i = \pm t_t \cdot S_{b_i}. \quad (2.26)$$

В цьому випадку оцінку значимості проводять згідно з умовою порівняння значень коефіцієнтів та довірчого інтервалу (2.26):

$$|b_i| > \Delta b_i \quad (2.27)$$

Якщо виконуються умови (2.25) та (2.27), то  $i$ -тий коефіцієнт признається значимим. Якщо умова (2.25) або (2.27) не виконується для якого-небудь коефіцієнта, то відповідний фактор можна признати не значимим, і виключити його з рівняння регресії. Кількість значимих коефіцієнтів позначимо літерою  $L$ .

Г) Перевірка адекватності лінійного рівняння регресії. Перевірка адекватності лінійного рівняння регресії реального процесу проводиться порівнянням дисперсій. Одна дисперсія характеризує розсіювання середніх дослідних даних змінної стану  $\bar{y}_u$  відносно тих значень змінної стану, які передбачені

одержаними лінійними рівняннями регресії. Ця дисперсія зветься дисперсією адекватності і знаходиться за допомогою формули (2.28):

$$S_{ad}^2 = \frac{m}{n-l} \sum_{u=1}^N \left( \bar{y}_u - \hat{y} \right)^2, \quad (2.28)$$

де  $m$  – кількість паралельних дослідів;  $N$  – кількість рядків матриці планування;  $l$  – кількість членів рівняння регресії, які залишилися після оцінки значення коефіцієнтів.

Друга дисперсія – це помилка досліду  $S_0^2$ .

Перевірку адекватності проводять, оцінюючи відношення (2.29):

$$F_p = \frac{S_{ad}^2}{S_0^2} \quad (2.29)$$

Згідно з умовою:

$$F_p < F_T, \quad (2.30)$$

де  $F_p$  – розрахунковий критерій Фішера;  $F_T$  – табличний критерій Фішера, який знаходиться в таблиці для числа ступенів вільності  $f_1 = f_{ad} = N - 1$ ;  $f_2 = f_0 = N(m - 1)$ , та обраного рівня значимості  $q = 0,05$  [131].

Якщо виконується умова (2.30), то лінійне рівняння регресії вважається адекватним. У випадку невиконання умови адекватності, припустима модель неадекватна. Потрібно повторити досліди усі, або частково за інших умов (наприклад, збільшити кількість паралельних дослідів, зменшити інтервали варіювання декількох факторів, врахувати нові фактори, тощо), або перейти до поліномів більш високих порядків.

## 2.7 Магнітні властивості наноконпозиційних сорбентів

Коерцитивну силу, питому намагніченість та залишкову індукцію вимірювали балістичним методом на магнітометрі Штейнберга, що зображений на рисунку 2.6. Метод вимірювання полягає у зміні магнітного потоку, що проходить через вимірювальну котушку, яка оточує зразок, при зміні намагнічуючого поля.

Потужний електромагніт 1 створює в зазорі 6 магнітне поле напруженістю в кілька кілоерстед. В каналі полярних башмаків 2 розміщена невелика піч або соляна ванна 3. В зазорі електромагніта знаходиться балістична котушка 5 [132, 133]. Величина потоку пропорційна намагніченості насичення зразка і напруження поля, тому відхилення гальванометра 4 становить:

$$\alpha = kS(4\pi I_s + H_l), \quad (2.31)$$

де  $k$  – коефіцієнт;  $S$  – площа поперечного перерізу зразка;  $H_l$  – зовнішнє поле.

1 – електромагніт; 2 – полярні башмаки; 3 – соляна ванна; 4 – гальванометр; 5 – балістична котушка; 6 – зазор.

Рисунок 2.6 – Схема магнітометра Штейнберга.

Магнітометр калібрують за допомогою зразків, намагніченість яких відома, або використовують в якості еталону зразок із серії, яку потрібно дослідити, але оброблений так, щоб він складався на 100 % з феромагнітної фази.

### 2.7.1 Магнітна сепарація в магнітному модулі

В лабораторних умовах експерименти проводили на дослідній установці, яка представляла собою скляний циліндр ємністю 500 см<sup>3</sup>, оточений корпусом, до якого кріпилися постійні магніти. Таким чином зразок було поміщено в зовнішнє магнітне поле (ЗМП), напруженість якого варіювалась, в залежності від конфігурації розміщення магнітів та відстані між ними від 20 до 110 мТл (рисунок 2.7).

Для дослідження швидкості прояснення водного середовища в магнітному полі використовували дві конфігурації розміщення постійних магнітів в елементарній комірці – два ряди магнітів, розміщення магнітів по піраміді (рисунок 2.8) [134].

Рисунок 2.7 – Залежність напруженості магнітного поля  $B$  від відстані  $L$  між магнітами: 1 – один ряд магнітів, 2 – два ряди магнітів.

Раціональний спосіб синтезу комплексного адсорбенту встановлювали безпосередньо з точки зору магнітних властивостей МКС, що обумовлюють залишкову концентрацію його завислих частинок у водному середовищі, опосередковано – з огляду на швидкість прояснення водного середовища (осадження колоїдних частинок в ЗМП) [20].

Рисунок 2.8 – Варіанти конструкцій магнітного модуля для дослідження осадження сапонітового МКС в магнітному полі: 1 – магніти; 2 – скляний циліндр; 3 – корпус.

#### 2.7.2 Розрахунок радіусу частинок сорбентів та лінійної швидкості їх осадження

Згідно закону Релея, можна оцінити розміри частинок за допомогою фотометричних методів, зокрема, турбідиметрії. Для проведення дослідження суспензії нанодисперсний кополімер наливали в кювету товщиною 1 см і поміщали в фотоелектроколориметр КФК-3, оптичну густину вимірювали відносно дистильованої води. Потім вимірювали оптичні густини за різних значень довжин хвиль в діапазоні 400÷600 нм з кроком 25 нм, щоразу обнулюючи покази КФК-3 при зміні довжини хвилі. Одержані значення логарифмували і будували залежність логарифма оптичної густини від логарифма довжини хвилі. За тангенсом кута нахилу побудованої прямої визначали показник заломлення суспензії, а далі – за методом Геллера оцінювали розмір частинок сапоніту, МКС2, МКС3.

За отриманими радіусами відповідно до закону Стокса розраховували лінійну швидкість осадження [134].

### 2.7.3 Магнітна сепарація на феромагнітних насадках

При виготовленні ВГФН використовували сталеву сітку (сталь Ст3) з розміром комірки 1 мм з дроту діаметром 0.3 мм. Розмір сітки становив 20x30 мм. Підготовлення поверхні сітки включало наступні технологічні операції: знежирення, травлення й активація [135].

Для покриття сталеві сітки нікелевою плівкою з високим ступенем зчеплення використовувався сульфаміновий електроліт, до складу якого входять:  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{NSO}_3) - 300 \text{ г/дм}^3$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3 - 30 \text{ г/ дм}^3$ ,  $\text{NaCl} - 15 \text{ г/ дм}^3$ ,  $\text{OC-20 моль/ дм}^3 - 2 \text{ г/ дм}^3$ , паратолуолсульфамід –  $2 \text{ г/ дм}^3$ . Після закінчення нікелювання сітку промивали у воді: спочатку протягом 15 хв. при температурі  $60^\circ\text{C}$ , а потім 1 хв. при кімнатній температурі.

Суспензії МКС з однаковою початковою концентрацією пропускали через ВГФН у зовнішньому постійному магнітному полі напруженістю  $H_0$ , що становила 1500 Е і 3500 Е із постійною швидкістю  $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$ . Оптичну густину розчину на виході з ВГФН вимірювали за допомогою фотоелектрокалориметра КФК-3. Зразки для визначення оптичної густини відбирали через кожні 5 хв після початку процесу протягом 30 хв. Значення оптичної густини перераховувалося у значення концентрації за допомогою калібрувального графіку.

Досліди по ефективності вилучення магнітокерованого сапоніту з робочого розчину було проведено з двома типами насадок:

- 1) сталеві нікельована сітка з коміркою 0,7 мм;
- 2) ВГФН на основі сталеві нікельованої сітки з коміркою 0,7 мм з електроосадженими нікелевими дендритами.

### 2.8 Вологість осаду відпрацьованого сорбенту

Визначення вологості осаду відпрацьованого сорбенту (шламу) здійснювали згідно з стандартним методом визначення вологи порошкоподібних глин [136].

## 2.9 Утилізація шламу

Дослідження цього плану було проведено для технологічного обґрунтування можливості та доцільності утилізації відходів сорбційного очищення забруднених вод у виробництві керамічної продукції.

В керамічній продукції визначали повітряну та вогневу усадку. Дослідні зразки піддавали також випробуванням на міцність при стисканні, визначали їх пористість, щільність, водопоглинання, морозостійкість.



## 5 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА В НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ

### 5.1 Виявлення та аналіз шкідливих і небезпечних факторів. Заходи з охорони праці

У лабораторії присутні шкідливі, подразнюючі, пожежо- і вибухонебезпечні речовини та матеріали, використовується теплова, електрична енергія та енергія хімічних реакцій.

Науково-дослідна робота виконувалася з врахуванням вимог охорони праці, вимог до лабораторного освітлення, електробезпеки та пожежної безпеки.

При виконанні роботи прийняті інженерні рішення, які відповідають вимогам охорони праці та пожежної безпеки. На основі аналізу шкідливих та небезпечних виробничих факторів розроблено заходи щодо оптимізації умов праці на робочому місці [142].

#### 5.1.1 Повітря робочої зони

Згідно ДСН 3.3.6.042-99 роботи, що виконуються в лабораторії належать до категорії II б (середньої важкості). У таблиці 6.1. наведена характеристика санітарних норм параметрів мікроклімату для хіміко-технологічної лабораторії.

Температура повітря в приміщенні є оптимальною і становить 18 °С в холодний період року та 21 °С в теплий період року. Відповідають нормі також значення відносної вологості повітря та швидкості руху повітря в лабораторії. Тобто мікроклімат приміщення відповідає санітарним нормам. В холодний період року фактичні значення параметрів мікроклімату підтримуються за рахунок використання системи центрального водяного опалення.

У хіміко-технологічній лабораторії використовується вентиляційна система загальнообмінного типу та встановлена витяжна шафа, що представляє собою ковпак великої ємності, всередині якого проводяться роботи зі шкідливими речовинами [143].

Таблиця 5.1 – Санітарні норми параметрів мікроклімату в лабораторії

У таблиці 5.2 наведена коротка санітарна характеристика приміщення лабораторії [142-143].

#### 5.1.2 Освітлення робочої зони

Згідно з ДБН В.2.5-28-2006 було визначено, що в лабораторії виконуються зорові роботи Iva розряду. Використовується система природного бокового освітлення, що здійснюється через світлові отвори (вікна) в зовнішній стіні та система штучного загального рівномірного освітлення. Санітарні норми параметрів освітлення наведені в таблиці 6.3.

Фактичне значення освітленості при використанні штучного освітлення становить 300 лк і відповідає нормі.

В якості джерел штучного освітлення використовуються люмінесцентні світильники ВОД з лампами ЛБ, які розміщені у верхній зоні приміщення для здійснення загального рівномірного та загального локалізованого освітлення. Дані світильники за своєю будовою являються захищеними від пилу, вологи і хімічно активного середовища. Контроль освітленості проводиться один раз на півроку та після кожного ремонту системи освітлення за допомогою люксметра Ю-116 [143].

Таблиця 5.2 – Коротка санітарна характеристика приміщення хіміко-технологічної лабораторії

Таблиця 5.3 – Санітарні норми і фактичні значення параметрів освітлення

#### 5.1.3 Захист від шуму та вібрації

Джерелами шуму та вібрації в лабораторії були витяжні шафи, мішалки, струшувач та центрифуга.

Допустимий рівень звуку при виконанні висококваліфікованої роботи, вимірювальної та аналітичної роботи складає 60 ДБА згідно ДСН 3.3.6.037-99 [143].

Загальний рівень шуму при виконанні науково-дослідної роботи складав 52 ДБА, і, отже, не перевищував допустимі норми. Таким чином, розробляти додаткові заходи щодо зниження рівня шуму немає потреби.

#### 5.1.4 Електробезпека

Згідно з ПУЕ у відповідності до ступеня небезпеки ураження електричним струмом лабораторія належить до приміщень 2 категорії – особливо небезпечні приміщення через наявність фактичного агресивного середовища.

У лабораторії використовується електрообладнання, яке живиться від трифазної чотирьохпровідної електромережі змінного струму з частотою 50 Гц та напругою 380/220 В з глухозаземленою нейтраллю.

Ураження людей електричним струмом можливе при порушенні електроізоляції, коли під напругою можуть опинитися струмопровідні елементи обладнання. У цьому випадку заходом запобігання ураження людей електричним струмом є ізоляція струмопровідних частин. Струмопровідною також є підлога. Для захисту від ураження струмом використовується керамічна плитка.

Ураження людини електричним струмом в умовах робочої зони може виникнути з умов дотику до металевих корпусів обладнання та незаземлених металевих предметів, які опинилися під напругою.

Джерелами ураження електричним струмом є випрямлячі, струмопровідники, а також металевий корпус лінії. Причиною ураження може бути перехід напруги мережі 220 В в ланцюг живлення лінії в результаті порушення цілісності ізоляції.

Розраховуємо силу струму, що проходить крізь тіло людини при одно- і двофазному дотику до струмопровідних елементів, що перебувають під напругою [143]:

$$I_n = \frac{U_\phi \cdot 10^3}{R_n + R_o} \text{ mA}. \quad (5.1)$$

де  $U_{\phi} = 220$  – фазова напруга, В;  $R_l = 2000$  – опір людини в самих несприятливих умовах, не враховуючи опір підлоги, Ом;  $R_o = 4$  – опір заземлення нейтралі, Ом.

Відповідно до ГОСТ 12.1.038-84 в нормальному режимі роботи електрообладнання  $I = 0,3$  мА,  $U = 2$  В, при аварійному –  $I = 6$  мА,  $U = 36$  В.

$$I_l = \frac{220 \cdot 10^3}{2000 + 4} = 109,78 \text{ мА}. \quad (5.2)$$

Напруга дотику:

$$U_d = I_l \cdot R_l = 0,11 \cdot 2000 = 220 \text{ В}. \quad (5.3)$$

Отже, як бачимо розраховані значення  $I_l$  і  $U_d$  значно перевищують наведені вище нормативні значення. Це свідчить про те, що при порушенні вимог правил будови електрообладнання у приміщенні лабораторії можливі електротравми з тяжкими наслідками.

Оскільки, в умовах лабораторій небезпечною є дія на людину будь-якого відчутного струму, захисту від випадкового дотику піддаються всі струмоведучі частини обладнання незалежно від напруги. В особливо тяжких умовах знаходиться ізоляція електрообладнання, яке знаходиться у витяжній шафі. Тому мережеві шнури з поліхлорвініловою ізоляцією по всій довжині захищені резиновим шлангом.

Для забезпечення електробезпеки використовуються окремо чи у поєднанні один з одним такі заходи та засоби:

- електроізоляція струмоведучих частин;
- електрозахисні засоби: діелектричні рукавиці, діелектричне взуття, ізолювальні підставки, плакати та знаки безпеки;
- захисне заземлення;
- захисне відключення електроустановок при виникненні в них небезпеки ураження струмом. Під час виконання науково-дослідної роботи використовується апаратура з заземленням І класу, тобто заземлення відбувається автоматично при включенні вилки в розетку [144].

### 5.1.5 Захист від електромагнітного випромінювання

В лабораторних умовах при дослідженні процесу сепарації магнікерованого сорбенту (МКС) колоїдного ступення дисперсності застосовуються установки магнітної сепарації (рисунок 2.7). Суспензія стічних вод і МКС мутністю 1500-2000 мг/дм<sup>3</sup> вимагає для ефективного осадження створення магнітного поля індукцією 450-500 мТл [126].

Згідно з нормативним документом «Гранично допустимі рівні впливу постійних магнітних полів при роботі з магнітними пристроями та магнітними матеріалами» № 1742-77, затвердженим і введеним в дію в 1977 р., напруженість ПМП на робочих місцях не повинна перевищувати 8 кА/м, що відповідає 0,01 Тл (10 мТл), при різних умовах впливу ПМП на організм людини (безперервному, періодичному). В зв'язку з наявною невідповідністю практичних та нормативних показників слід передбачити наступні заходи профілактики несприятливого впливу магнітного поля [145]:

- профілактика впливу магнітних полів зводиться до захисту відстанню та екрануванням. Магнітні матеріали та пристрої в загальних приміщеннях слід розміщувати на окремих ділянках на відстані від робочих місць 1,5-2 м. На таку ж відстань магнітні установки мають бути віддалені одна від одної;
- матеріали, які піддаються намагнічуванню (кремнієва сталь, трансформаторне залізо тощо), розміщуються на відстані не менше 1 м від магнітних установок, щоб не стати додатковими джерелами магнітного поля;
- намагнічені матеріали зберігаються у пристроях, які повністю або частково замикають магнітне поле;
- застосовується дистанційне управління на електромагнітних пристроях;
- зменшується напруженість поля екрануванням установки та робочого місця. Екран виготовлено з матеріалів, які піддаються намагнічуванню, причому він є замкненим.

- особи, які працюють на магнітних установках та з магнітними матеріалами, підлягають запобіжним та періодичним медичним оглядам один раз на два роки.

Найбільш доцільно в даному випадку використати загальне екранування, що передбачає розміщення установки в екранованій кабіні, а пульта управління – із зовнішньої сторони кабіні. Кабіна виготовляється у вигляді каркаса з кутової сталі, обшитого листовою сталлю товщиною листа не менше 1-1,5 мм. В якості матеріалу екрану використовується звичайна електротехнічна (трансформаторна) сталь як матеріали з високою початковою магнітною проникністю.

## 5.2 Безпека в надзвичайних ситуаціях

### 5.2.1 Атестація робочих місць

Оцінка фактичного стану праці на робочому місці проводиться за даними атестації робочого місця й спеціальних інструментальних вимірів рівнів факторів виробничого середовища, які відображені на карті умов праці робочого місця дослідника (таблиця 5.5).

Дата 20.05.2015

Відповідальний Макарчук О. В.

Назва дільниці: НТУУ «КПІ», корпус № 4, лабораторія № 018

Таблиця 5.5 – Карта умов праці на робочому місці

Сумарна фактична шкідливість становить 3,8 бали. Розмір доплати до тарифної ставки буде становити 8 %.

Згідно з даними карти умов праці на робочому місці інженера воно підлягає раціоналізації. У відповідних підрозділах наведені засоби і заходи для забезпечення здорових і безпечних умов праці та їх покращення.

### 5.2.2 Безпека проведення експериментальної частини НДР

Експериментальна частина НДР виконувалася в лабораторіях № 018 корпусу №4 Національного технічного університету України «Київського політехнічного інституту». В лабораторії працювало 3 особи, на кожного працівника припадало: площа 20 м<sup>2</sup> та об'єм 60 м<sup>3</sup>, що відповідає санітарним нормам.

В експериментах використовувався скляний лабораторний посуд. При порушенні правил роботи з ним можливі механічні порізи шкіри. Особливо небезпечним є посуд, забруднений аміачною водою (в особливості, концентрованим розчином аміаку), соляною кислотою, оскільки при доторканні їх до шкіри можливі хімічні опіки.

В процесі проведення НДР використовувалися наступні прилади [143-144]:

- електрична плитка;
- електрична мішалка;
- струшувач;
- центрифуга.

Для забезпечення безпеки працівника передбачені наступні дії:

- всі роботи проводяться в спеціальному халаті;
- всі дослід з концентрованими речовинами проводяться в витяжній шафі при наявності спеціального одягу і захисних окулярів, перед початком роботи перевіряється наявність руху повітря у витяжній шафі;
- електричні прилади вмикаються у справні розетки;
- в кінці робочого дня вимикають електроенергію і воду;
- обов'язково передбачені медичні аптечки.

Порядок допуску персоналу до самостійної роботи в лабораторії неорганічного синтезу: до самостійної роботи в хімічній лабораторії допускаються особи, які досягли 18-річного віку, пройшли медичний огляд, професійно навчені, пройшли вступний первинний інструктаж з охорони праці та пожежної безпеки, засвоїли методики виконання науково-дослідної роботи.

Всі хімічні реактиви, що використовуються у науково-дослідній роботі, зберігаються безпосередньо в приміщенні лабораторії. Хімічно чисті реактиви зберігаються в скляній тарі у витяжній шафі. Хімічні реактиви, що піддаються дії світла, зберігаються в склянках, виготовлених з темного скла або обгорнутих чорним папером, в затемненій частині лабораторії. Хімікати в дрібній тарі зберігаються на стелажах відкритого типу. Хімічні реактиви зберігаються в щільно закритих банках та інших ємкостях з наклеєними на них етикетками, на яких вказані точна назва речовини та її характеристика (вогнебезпека, концентрація) [144].

### 5.2.3 Пожежна безпека

Причинами виникнення загоряння і вибуху в приміщенні лабораторії можуть бути:

- перенавантаження електрообладнання та його нагрівання;
- коротке замикання при пошкодженні електроізоляції електрообладнання;
- теплова дія;
- механічне пошкодження електромережі;
- накопичення зарядів статичної електрики;
- прямий удар блискавки в будівлю;
- занесення високих потенціалів блискавки в приміщення.

Для усунення причин виникнення загоряння і вибуху у лабораторії вживаються наступні заходи і засоби:

- застосування первинних засобів гасіння пожеж – вогнегасників;
- встановлення плавких запобіжників;
- передбачено аварійне відключення установок у випадку

виникнення загоряння;

- використовуються засобів колективного захисту від статичної електрики згідно з ГОСТ 12.4.124-83, а саме використовується відвід зарядів за допомогою заземлення;

- встановлений блискавкозахист за допомогою стрижньового блискавковідводу [143].



Показники пожежної та вибуховонебезпечних речовин та матеріалів, що знаходяться в лабораторії, наведено в таблиці 5.6.

Таблиця 5.6 – Показники пожежної та вибухової небезпечності речовин та матеріалів. Класифікація лабораторії пожежо- та вибухонебезпечності

З метою зменшення пожежної небезпеки всі конструкції виконані на 90 % з негорючих матеріалів. Електропроводка проведена ззовні витяжної шафи, вимикачі та розетки також знаходяться поза витяжною шафою.

З метою оптимізації процесу пожежогасіння у випадку виявлення полум'я в лабораторії знаходяться первинні засоби пожежогасіння (пожежний інвентар: покривала з негорючого теплоізоляційного полотна, грубововняні тканини, ящики з піском, пожежні відра, совкові лопати; пожежний інструмент: гаки, ломи, сокири тощо; вогнегасники) у спеціально відведеному місці, про місцерозташування якого інструктують всіх працівників лабораторії.

Приміщення лабораторії обладнане пожежною сигналізацією, а також в лабораторії розміщено план евакуації при виникненні пожежі [143].

#### 5.2.4 Аналіз небезпеки об'єкта

Згідно з ПЛАС вимог «Про промислову безпеку небезпечних виробничих об'єктів» лабораторія № 018 корпусу №4 Національного технічного університету України «Київського політехнічного інституту» відноситься до категорії потенційно небезпечних об'єктів, рівень Б. Згідно з класифікацією пожеж за ГОСТ 27331-87, пожежа відноситься до класу А підкласу А1, який характеризується горінням твердих речовин, що супроводжується тлінням.

Аварійні ситуації можуть виникнути в разі: ураження електричним струмом, виходу з ладу водопостачання, підвищена загазованість приміщення, розлив розчинів концентрованих реагентів, вихід з ладу механічного та електричного обладнання, займання або самозаймання речовин, вихід з ладу вентиляції та інше.

В разі аварійної ситуації забороняється допускати сторонніх осіб в небезпечну зону, повідомити про те, що сталося керівника робіт. Особи, які зайняті ліквідацією аварій, повинні бути забезпечені індивідуальними засобами захисту. При виникненні пожежі викликати пожежну частину та приступити до гасіння підручними засобами пожежогасіння. Якщо є потерпілі надавати їм першу медичну допомогу; при необхідності викликати швидку допомогу. Виконувати всі вказівки керівника робіт по ліквідації небезпеки [143].

Оцінка надійності захисту робітників і службовців об'єкта з використанням захисних споруд за місткістю.

1. Розраховуємо кількість місць  $M_{\text{пр}}$  за площею приміщення для укриття людей, виходячи з норми на одну людину:  $S_1=0,5 \text{ м}^2$  при висоті  $h=2,1-2,9$  м, яка дозволяє встановити двоярусні нари.

$$M_{\text{пру}} = \frac{S_{\text{пр}}}{S_1} = \frac{35}{0,5} = 70 \text{ чол.}; \quad (5.4)$$

$$M_8 = \frac{S_{\text{пр}}}{S_1} = \frac{220}{0,5} = 440 \text{ чол.}; \quad (5.5)$$

$$M_{12} = \frac{S_{\text{пр}}}{S_1} = \frac{220}{0,5} = 440 \text{ чол.} \quad (5.6)$$

2. Розраховуємо кількість місць за об'ємом приміщень  $M_0$ . Ця кількість повітря передбачається для забезпечення життєдіяльності людей протягом 3-4 годин на випадок, коли буде порушено повітропостачання. Для цього визначимо об'єм всіх приміщень в зоні герметизації основних і допоміжних.

$$M_{0\text{пру}} = \frac{(S_{\text{пр}} + S_{\text{д}}) \cdot h}{1,5} = \frac{(35 + 7) \cdot 2,3}{1,5} = 64 \text{ чол.}; \quad (5.7)$$

$$M_{08} = \frac{(S_{\text{пр}} + S_{\text{д}}) \cdot h}{1,5} = \frac{(220 + 78 + 10) \cdot 2,2}{1,5} = 451 \text{ чол.}; \quad (5.8)$$

$$M_{012} = \frac{(S_{\text{пр}} + S_{\text{д}}) \cdot h}{1,5} = \frac{(220 + 78 + 10) \cdot 2,2}{1,5} = 451 \text{ чол.} \quad (5.9)$$

3. Порівнюємо кількість місць з площею та за об'ємом і визначаємо фактичну місткість сховищ (менша за значенням) [144]:

$$M_{\text{ПРУ}} = \min\{70; 64\} = 64 \text{ чол.}; \quad (5.10)$$

$$M_8 = \min\{451; 440\} = 440 \text{ чол.}; \quad (5.11)$$

$$M_{12} = \min\{451; 440\} = 440 \text{ чол.} \quad (5.12)$$

4. Розраховуємо загальну місткість усіх захисних споруд об'єкта:

$$M_3 = M_{\text{ПРУ}} + M_8 + M_{12} = 64 + 440 + 440 = 944 \text{ чол.} \quad (5.13)$$

5. Визначаємо коефіцієнт місткості захисних споруд об'єкта:

$$K_M = \frac{M_3}{N} = \frac{944}{800} = 1,18. \quad (5.14)$$

6. Визначаємо необхідну кількість нар в кожній захисній споруді. Висота 2,3 м дозволяє встановити двохярусні нари (одні нари на 5 чоловік).

$$H_{\text{ПРУ}} = \frac{M_{\text{ПРУ}}}{5} = \frac{64}{5} = 12 \text{ нар}; \quad (5.15)$$

$$H_8 = \frac{M_8}{5} = \frac{440}{5} = 88 \text{ нар}; \quad (5.16)$$

$$H_{12} = \frac{M_{12}}{5} = \frac{440}{5} = 88 \text{ нар.} \quad (5.17)$$

7. Всього потрібно нар:

$$H = H_{\text{ПРУ}} + H_8 + H_{12} = 12 + 88 + 88 = 188 \text{ нар.} \quad (5.18)$$

Захисні споруди, що є на території НТУУ “КПІ”, дозволяють укрити всіх студентів та робітників корпусу № 4 при найбільшій кількості людей у випадку виникнення надзвичайної ситуації.

Для всіх захисних споруд необхідно придбати 188 двоярусних нар [144].

## ВИСНОВКИ

1. На підставі проведеного літературного огляду можна стверджувати, що використання природних глинистих мінералів як сорбційних матеріалів є перспективним та економічно обґрунтованим напрямом в створенні екологічних та економічних технологій водоочищення, а надання природним сорбційним матеріалам магнітних властивостей збільшить швидкість та ефективність сорбційного процесу в цілому.
2. Синтезовано різними методами магнітокеровані сорбенти на мінеральній основі (сапонітової глини) та магнетиту та встановлено, що всі отримані композиційні сорбенти володіють більшими сорбційними властивостями по відношенню до барвників різного генезису у порівнянні із сапонітовою глиною, а відділення відпрацьованих магнітномінеральних сорбентів відбувається із значно вищою ефективністю (майже вдвічі).
3. Встановлено, що серед запропонованих різних схем одержання магнітокерованих сорбентів метод просочування виявився найбільш ефективним: вилучення малахітового зеленого досягається 99,99 %, конго червоного 96,68 %, індігокарміну 98,62 %, а ступінь їх вилучення природною сапонітовою глиною – 21,72 %, 28,76 %, 20,69 %, відповідно.
4. Сучасними фізико-хімічними методами охарактеризовані магнітно-мінеральні композиційні сорбенти, що отримані методом просочування з різним вмістом магнетиту (від 2 до 10 %), та встановлено їх фазовий та хімічний склад, структурно-адсорбційні та магнітні характеристики: в усіх композитах розмір кристалітів магнетиту становить від 2,4 до 7,4 нм; питома площа поверхні (від 53,03 до 69,07 м<sup>2</sup>/г) та магнітні властивості (від 2,2 до 6,5 А·м<sup>2</sup>/кг) зі збільшенням вмісту магнетиту в композитах зростають. Показано, що в цих композиційних матеріалах магнетит знаходиться у вигляді однодоменних наночастинок в суперпарамагнітному стану.
5. Досліджено процес магнітної сепарації відпрацьованого магнітокерованих сорбентів в зовнішньому магнітному полі та показано практичну

ефективність цього методу для відділення відпрацьованих наноконпозиційних магнітокерованих сорбентів від води: залишкова концентрація завислих речовин останніх у порівнянні з нативною глиною у воді зменшується майже в 16 разів і відповідає нормам ХСК до скиду менше 500 мг/дм<sup>3</sup>.

6. Запропоновано простий метод створення магнітокерованих композиційних сорбентів з дешевої вітчизняної незбагаченої сировини, які є високоефективними сорбуючими матеріалами по відношенню до барвників і, відповідно до нього, принципову технологічну схему отримання наноконпозиційних магніто-мінеральних сорбентів методом просочування. Відпрацьовано технологію утилізації шламу використаного сорбенту, що передбачає додавання його до основної керамічної шихти в кількості 5 %, яка суттєво не впливає на технологічні властивості керамічної цегли.
7. На підставі проведеної роботи отримано акт випробувань, акт впровадження, патент на корисну модель, опубліковано троє тез доповідей; подано 2 патенти на корисну модель та 2 статті у фахові видання.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Water Pollution, National Water Awareness Campaign, Gaia Atlas of Planet Management, The Guardian. – 2003.
2. Dozier M. C. What is water pollution, Water and Me Series [Text] / M. C. Dozier // Soil and Crop Sciences Communications. Texas A&M University System – 2005.
3. Banat I. M. Microbial decolourisation of textile-dye containing effluents: a review [Text] / I. M. Banat, P. Nigam, D. Singh, R. Marchant // Bioresour. Technol. – 1996. – Vol. 58. – P. 217-227.
4. McMullan G. Microbial decolourisation and degradation of textiles dyes [Text] / G. McMullan, C. Meehan, C. Conneely // Appl. Microbiol. Biotechnol. – 2001. – Vol. 56. – P. 81-87.
5. Pearce, C.I. The removal of color from textiles wastewater using whole bacterial cells [Text] / C.I. Pearce, J.R. Lloyd, J.T. Guthrie // Dyes Pigments. – 2003. – Vol. 58. – P. 179-196.
6. Lee J. W. Evaluation of the performance of adsorption and coagulation processes for the maximum removal of reactive dyes [Text] / J. W. Lee, S. P. Thiruvengkatahari, R. Shim // Dyes Pigments. – 2006. – Vol. 69. – P. 196-203.
7. Wawrzkievicz M. Anion exchange resins as effective sorbents for acidic dye removal from aqueous solutions and wastewaters [Text] / M. Wawrzkievicz // Solvent Extr. Ion Exch. – 2012. – Vol. 30. – P. 507-523.
8. Crini G. Studies on adsorption of dyes on beta-cyclodextrin [Text] / G. Crini // Bioresour. Technol. – 2003. – Vol. 90. – P. 193-198.
9. Shuang C. D. Quaternized magnetic microspheres for the efficient removal of reactive dyes [Text] / C. D. Shuang, P. H. Li, A. M. Zhou // Water Res. – 2012. – Vol. 46. – P. 4417-4426.
10. Huang D. I. Degradation of leadcontaminated lignocellulosic waste by Phanerochaete chrysosporium and the reduction of lead toxicity [Text] / D. I.

- Huang, G. M. Zeng, C. L. Feng // *Environ. Sci. Technol.* – 2008. – Vol. 42. – P. 4946-4951.
11. Oller I. Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination: a review [Text] / I. Oller, S. Malato, J. A. Sanchez-Perez // *Sci. Technol. Environ.* – 2011. – Vol. 409. – P. 4141-4166.
  12. Zhang L. D. Nanomaterials in pollution trace detection and environmental improvement [Text] / L. D. Zhang, M. Fang // *Nano Today* – 2010. – Vol. 5. – P. 128-142.
  13. Pakshirajan K. Decolorization of synthetic wastewater containing azo dyes in a batch-operated rotating biological contactor with the immobilized fungus *phanerochete chrysosporium* [Text] / K. Pakshirajan // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2010. – Vol. 49. – P. 7484-7487.
  14. Andleeb S. Biological treatment of textile effluent in stirred tank bioreactor [Text] / S. Andleeb, N. Atiq, M. I. Ali // *J. Agriculture Bio.* – 2010. – Vol. 12. – P. 256-260.
  15. Kilic N. K. Triacantanol hormone stimulates population, growth and Brilliant Blue R dye removal by common duckweed from culture media [Text] / N. K. Kilic, E. Duygu // *J. Hazard. Mater.* – 2010. – Vol. 182. – P. 525-530.
  16. Khalid A. Decolorization of azo dyes by *Shewanella* sp. Under saline conditions [Text] / A. Khalid, M. Arshad // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* – 2008. – Vol. 79. – P. 1053-1059.
  17. Valdes H. Heterogeneous catalytic ozonation of cationic dyes using volcanic sand [Text] / H. Valdes, H. P. Godoy, C. A. Zaror // *J. Int. Assoc. Water Pollut. Res.* – 2010. – Vol. 61. – P. 2973-2978.
  18. Khataee A. R. Optimization of photocatalytic treatment of dye solution on supported TiO<sub>2</sub> nanoparticles by central composite design: Intermediates Identification [Text] / A. R. Khataee, S. Aber, M. Zarei // *J. Hazard. Mater.* – 2010. – Vol. 181. – P. 886-897.

19. Cristovao R. O. Treatment of kinetic modeling of a simulated dye house effluent by enzymatic catalysis [Text] / R. O.Cristovao, A.P. Tavares, J.M. Loureiro// *Bioresour. Technol.* – 2009. – Vol. 100. – P. 6236-6242.
20. Xu Y. L. Enhanced dye wastewater degradation efficiency using a flowing film photoelectrocatalytic reactor [Text] / Y.L. Xu, D.J. Zhong, S. Chen // *J. Environ. Sci. Health A.* – 2008. – Vol. 43. – P. 1215-1222.
21. Ren X. Treatment of dye aqueous solution using a novel aromatic polyamide asymmetric nanofiltration membrane [Text] / X. Ren, T. Wang, S. Du // *Fresenius Environ. Bull.* – 2010. – Vol. 19. – P. 1441-1446.
22. Han R. Desalination of dye utilizing copoly(phthalazinone biphenyl ether sulfone) ultrafiltration membrane with low molecular weight cut-off [Text] / R. Han, Y.L. Xu, D. J. Zhong, S. Chen// *J. Membrane Sci.* – 2010. – Vol. 358. – P. 1-6.
23. Altenbaher B. Treatment of textile processing wastewater with membrane filtration [Text] / B.Altенbaher, S.S.Turk // *Tekstil*– 2009. – Vol. 58. – P. 367-383.
24. Sanchez-Martin J. Surface water and wastewater treatment using a new tannin-based coagulant [Text] / J.Sanchez-Martin // *J. Environ. Manage.* – 2010. – Vol. 91. – P. 2051-2058.
25. Wang S. Novel applications of red mud as coagulant, adsorbent and catalyst for environmentally benign processes [Text] / S.Wang, H. M. Ang, M. O. Novel // *Chemosphere*– 2008. – Vol. 72. – P. 1621-1635.
26. Zidane F. Decolorization of dye-containing effluent using mineral coagulants produced by electrocoagulation [Text] / F.Zidane, P. Drogui// *J. Hazard. Mater.* – 2008. – Vol. 155. – P. 153-163.
27. Salehi R. Novel biocompatible composite (Chitosan-zinc oxide nanoparticle): preparation, characterization and dye adsorption properties [Text] / R.Salehi, M. Arami, H. Bahrami// *Colloids Surf.* – 2010. – Vol. 80. – P. 86-93.



28. Rosa S. Cross-linked quaternary chitosan as an adsorbent removal of the reactive dye from aqueous solutions [Text] / S.Rosa // J. Hazard. Mater. – 2008. – Vol. 155. – P. 253-260.
29. Jalil A. A. Adsorption of Methyl Orange from aqueous solution onto calcinated Lapindo volcanic mud [Text] / A. A. Jalil // J. Hazard. Mater. – 2010. – Vol. 181. – P. 755-762.
30. Asuha S. Adsorption of Methyl Orange and Cr(VI) on mesoporous TiO<sub>2</sub> prepared by hydrothermal method [Text] / S. Asuha // J. Hazard. Mater. – 2010. – Vol. 181. – P. 204-210.
31. Chakrabarti S. A novel adsorbent for treatment of wastewater containing azo dye [Text] / S. Chakrabarti // Water Sci. Technol. – 2009. – Vol. 60. – P. 3017-3024.
32. Kannan C. Environmentally stable adsorbent of tetrahedral silica and non-tetrahedral alumina for removal and recovery of malachite green dye from aqueous solution [Text] / C. Kannan // J. Hazard. Mater. – 2008. – Vol. 157. – P. 137-145.
33. Guan J. F. Application on dyeing wastewater treatment by tourmaline [Text] / J. F. Guan // Proceedings of the 3<sup>rd</sup> International conference on Bioinformation and Biomed. Eng. . –View at Publisher · View at Google Scholar.
34. Liu Q. Templated preparation of porous magnetic microspheres and application in removal of cationic dyes from wastewater [Text] / Q. Liu // J. Hazard. Mater. – 2010. – Vol. 181. – P. 586-593.
35. Iram M. Adsorption and magnetic removal of neutral red dye from aqueous solution using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hollow nanospheres [Text] / Q. Liu // J. Hazard. Mater. – 2010. – Vol. 181. – P. 1039-1050.
36. Srinivasan A. Decolorization of dye wastewaters by biosorbents [Text] / A. Srinivasan // J. Environ. Manage. – 2010. – Vol. 91. – P. 1915-1929.
37. Rafatullah M. Adsorption of Methylene Blue on low-cost adsorbents [Text] / M. Rafatullah // J. Hazard. Mater. – 2010. – Vol. 177. – P. 70-80.

38. Sun D. Adsorption of anionic dyes from aqueous solution on fly 74e [Text] / D. Sun // *J. Hazard. Mater.* – 2010. – Vol. 181. – P. 335-342.
39. Smelcerovic M. Decolorization of textile vat dye by adsorption on waste 74e [Text] / M. Smelcerovic // *J. Serb. Chem. Soc.* – 2010. – Vol. 75. – P. 855-872.
40. Mital A. Adsorptive removal of hazardous dye Quinoline Yellow from wastewater using coconut-husks as potential adsorbent [Text] / A. Mital // *Fresenius Environ. Bull.* – 2010. – Vol. 19. – P. 1171-1179.
41. Oliveira L. S. Evaluation of untreated coffee husks as potential biosorbent for treatment of dye contaminated waters [Text] / L. S. Oliveira // *J. Hazard. Mater.* – 2008. – Vol. 155. – P. 507-512.
42. Saeed A. Application potential of grapefruit peel as dye sorbent [Text] / A. Saeed // *J. Hazard. Mater.* – 2010. – Vol. 179. – P. 564-572.
43. Deniz F. Equilibrium, Kinetic and thermodynamic studies of Acid Orange 52 dye biosorption by *Paulownia tomentosa* leaf powder as low-cost natural biosorbent [Text] / F. Deniz // *Bioresour. Technol.* – 2010. – Vol. 101. – P. 5137-5143.
44. Parab H. Use of Agro-Industrial Wastes for the Removal of Basic Dyes from Aqueous Solutions [Text] // *Proceedings of the 2<sup>nd</sup> International conference and Exhibition on Water in the Environment* – 2009. – Vol. 37. – P. 963-969.
45. Mizdrakovic M. The removal of base dyes from wastewater model by adsorption at waste ashes [Text] / M. Mizdrakovic // *Tekstil.* – 2009. – Vol. 58. – P. 591-599.
46. Mittal A. Adsorptive removal of hazardous anionic dye Congo Red from wastewater using waste materials and recovery by desorption [Text] / A. Mittal // *J. Colloid. Interf. Sci.* – 2009. – Vol. 340. – P. 16-26.
47. Song L. Adsorbent wastewater treatment made from waste drilling fluids [Text] / L. Song // *Drill. Fluid Complet. Fluid* – 2009. – Vol. 26. – P. 86.
48. Hamdaoui O. Ultrasound-assisted removal of malachite green from aqueous solution by dead pine needles [Text] / O. Hamdaoui // *Ultrason. Sonochem.* – 2008. – Vol. 15. – P. 799-807.

49. Elizalde-Gonzalez M. P. Chemically modified maize cobs waste with enhanced adsorption properties upon Methyl Orange and arsenic [Text] / M. P. Elizalde-Gonzalez // *Bioresour. Technol.* – 2008. – Vol. 99. – P. 5134-5139.
50. Tsai W.T. Removal of basic dye (Methylene Blue) from wastewater utilizing berr brewery [Text] / W.T. Tsai // *J. Hazard. Mater.* – 2008. – Vol. 154. – P. 73-78.
51. ChenC. Y. Adsorbent derived from sewage sludge and its applications in dye wastewater treatment [Text]/ C. Y.Chen // *Proceedings of the 3<sup>rd</sup> International conference on Bioinformation and Biomed. Eng.* – View at Publisher · View at Google Scholar.
52. Mui E. L. T. Dye adsorption onto activated carbons from tyre rubber waste using surface coverage analysis [Text] / E. L.Mui // *J. Colloid. Interf. Sci.* – 2010. – Vol. 347. – P. 290-300.
53. Kausperdiene D. Comparison of the efficiency of activated carbon and neutral polymeric adsorbent in removal of chromium complex dye from aqueous solution [Text] / D.Kausperdiene // *J. Hazard. Mater.* – 2010. – Vol. 179. – P. 933-939.
54. Zhang Y. Preparation of TiO<sub>2</sub>-loaded activated carbon fiber hybrids and application in a pulsed discharge reactor for decomposition of Methyl Orange [Text] / E. L.Mui // *J. Colloid. Interf. Sci.* – 2010. – Vol. 347. – P. 260-266.
55. Govindasami S. Equilibrium and isotherms studies of 75ед.75ia based activated carbon [Text] / S.Govindasami // *Ecol. Environ. Conserv.* – 2009. – Vol. 15. – P. 817-824.
56. Jalajaa P. Removal of acid dye from textile wastewater by adsorption using activated carbon prepared from Punica Granatum [Text] / P.Jalajaa // *Pollut. Res.* – 2009. – Vol. 28. – P. 287-290.
57. Matt G. K. Dynamic isotherms of dye in activated carbon prepared [Text] / G. K. Matta // *Mater. Res.* – 2008. – Vol. 11. – P. 365-369.

58. Karagoz S. Activated carbon from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on Methylene Blue adsorption [Text] / S. Karagoz // *Bioresour. Technol.* – 2008. – Vol. 99. – P. 6214-6222.
59. Lee M. W. A new approach to study the decolorization of complex reactive dye bath effluent by biosorption technique [Text] / M. W.Lee // *Bioresour. Technol.* – 2008. – Vol. 99. – P. 5778-5785.
60. Mishra A. Advances in application of natural clay and composites in removal of biological, organic and inorganic contaminants from drinking water: a review [Text] / A.Mishra // *Materials, Science and Engineering* – 2011. – P. 1-17.
61. Lu J. Removal of carbon tetrachloride from contaminated groundwater environment by adsorption method [Text] / J.Lu // *Proceedings of the 4<sup>th</sup> International conference on Bioinformation and Biomed. Eng.* – 2010. – View at Publisher · View at Google Scholar.
62. Senturk H. B. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto organomodified Tirebolu bentonite: equilibrium, kinetic and thermodynamic study [Text] / H. B.Senturk // *J. Hazard. Mater.* – 2009. – Vol. 172. – P. 353-362.
63. Gao Z. Montmorillonite-Cu(II)/Fe(III) oxides magnetic material for removal of cyanobacterial *Microcystis aeruginosa* and its regeneration [Text] / Z.Gao, X. Peng, H. Zhang // *Desalination.* – 2009. – Vol. 247. – P. 337-345.
64. Kegley S. Pesticide industry sales and usage [Text] / S. Kegley, G. Malcom, M. Miller // *Environmental protection agency.* – 2011. – P. 1-33.
65. Graziano N. 2004 national atrazine occurrence monitoring program using the abraxas ELISA method [Text] / N.Graziano, A. Roberson // *Environ. Sci. Technol.* – 2004. – Vol. 40. – P. 1163-1171.
66. Cerejeira M. J. Pesticides in Portuguese surface and ground waters [Text] / M. J. Cerejeira, P. Viana // *Water Research.* – 2003. – Vol. 37. – P. 1055-1063.

67. Papastergiou A. Occurrence and spatial and temporal distribution of pesticide residues in groundwater of major corn-growing areas of Greece [Text] / A. Papastergiou // Environ. Sci. Technol. – 2001. – Vol. 35. – P. 63-69.
68. Maanen J. M. S. Pesticides and nitrate in ground water and rainwater [Text] / A. Papastergiou // Environ. Monitor. Assessment. – 2001. – Vol. 72. – P. 95-114.
69. Sass J. B. European Union bans atrazine, while the United States negotiates continued use [Text] // J. Occupational Environ. Health – 2006. – Vol. 12. – P. 260-267.
70. Lemic J. Removal of atrazine, lindane and diazinone from water by organo-zeolites [Text] / J. Lemic // Water Research. – 2006. – Vol. 40. – P. 1079-1085.
71. Sanchez-Martin M. J. Efficiency of different clay minerals modified with a cationic surfactant in the adsorption of pesticides: influence of clay type and pesticide hydrophobicity [Text] / M. J. Sanchez-Martin // Appl. Clay Science. – 2006. – Vol. 31. – P. 216-228.
72. Borisover M. Suitability of dye-clay complexes for removal of non-iron organic compounds from aqueous solutions [Text] / M. Borisover // Chemosphere. – 2001. – Vol. 44. – P. 1033-1040.
73. Churchman G. J. Formation of complex between bentonite and different cationic polyelectrolytes and their use as sorbents for non-ionic and anionic pollutants [Text] / G. J. Churchman // Appl. Clay Science. – 2002. – Vol. 21. – P. 177-189.
74. Zadaka D. Atrazine removal from water by polycation-clay composites: effect of dissolved organic matter and comparison to activated carbon [Text] / D. Zadaka // Water Research. – 2009. – Vol. 43. – P. 677-683.
75. Rytwo G. Use of CV- and TPP-montmorillonite for the removal of priority pollutants from water [Text] / G. Rytwo // Appl. Clay Science. – 2007. – Vol. 36. – P. 182-190.

76. Bonina F. P. Adsorption of salicylic acid on bentonite and kaolin and kaolin and release experiments [Text] / F. P. Bonina // *Appl. Clay Science*. – 2007. – Vol. 36. – P. 77-85.
77. Співак В. В. Сорбція поллютантів різного генезису природними та модифікованими сапонітовим глинами [Текст] / В. В. Співак // Автореферат дисертації на здобуття наукового ступення кандидата технічних наук 05.17.21 – технологія водоочищення. – Київ, 2013. – 26 с.
78. Nassar N. N. Rapid removal and recovery of Pb (II) from wastewater by magnetic nanoadsorbents [Text] / N. N. Nassar // *J. Hazard Mater.* – 2010. – Vol. 184. – P. 538-546.
79. Piao X. Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment [Text] / X. Piao, G. M. Zeng, D. L. Huang // *Science of the Total Environment*– 2012. – Vol. 424. – P. 1-10.
80. Iram M. Adsorption and magnetic removal of neutral red dye from aqueous solution using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hollow nanospheres [Text] / M. Iram, C. Guo, Y. P. Guan // *J. Hazard Mater.* – 2010. – Vol.181. – P. 1039-1050.
81. Sivashankar R. Magnetic composite an environmental super adsorbent for dye sequestration: A review [Text] / R. Sivashankar // *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.* – 2014. – P. 1-14.
82. Hua M. Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: A review [Text] / M. Hua, S. Zhang, B. Pan // *J. Hazard Mater.* – 2011. – P. 317-331.
83. Ambashta R. D. Water purification using magnetic assistance [Text] / R. D. Ambashta, M. Sillanpaa // *J. Hazard Mater.* – 2010. – V. 180. – P. 38-49.
84. Watson J. H. Magnetic filtration [Text] / J. H. Watson // *J. Appl. Phys.* – 1973. – Vol. 44. – P. 4209-4213.
85. Luborsky F. Hight gradient magnetic separation: theory versus experimrnt[Text]/ F.Luborsky // *Trans. Magn.MAG.* – 1975. – Vol.11. – P. 1696-1700.

86. Clarkson C. J. Model for calculation of capture radii of high gradient magnetic separation at moderate Reynolds numbers [Text] / C. J. Clarkson // Trans. Magn. MAG. – 1976. – Vol.12. – P. 901-903.
87. Uchima S. Performance of parallel stream type magnetic filter for HGMS [Text] / S. Uchima // Trans. Magn. MAG. – 1976. – Vol.12. – P. 895-897.
88. Birss S. Theory and performance of axial magnetic filters in laminar flow conditions [Text] / S. Birss // Trans. Magn. MAG. – 1978. – Vol.14. – P. 389-391.
89. Sandulyak A. V. Magnetic filtration of liquids and gases [Text] / A. V. Sandulyak // Moscow. Ximya. – 1988. –P. 40-80.
90. Abbasov T. Filter performance and velocity distribution relation in magnetic filtration of non-Newtonian liquids [Text] / T. Abbasov // Sep. Sci. Technol. – 1999. – Vol. 34. – P. 2177-2189.
91. Mahdavian A. R. Efficient separation of heavy metal cations by anchoring polyacrylic acid on superparamagnetic magnetite nanoparticles through surface modification [Text] / A. R. Mahdavian, M. S. Mirrahimi // Chem. Eng. J. – 2010. – Vol. 159. – P. 264-271.
92. Hu J. Removal and recovery of Cr (VI) from wastewater by magnetite nanoparticles [Text] / J. Hu, G. Chen, I. Lo // Water Res. – 2005. – Vol.39. – P. 4528-4536.
93. Carabante I. Adsorption of As (V) on iron oxide nanoparticles films studied by in situ ATR-FTIR spectroscopy [Text] / I. Carabante, M. Grahn, A. Holmgren // Colloids Surf A. – 2009. – Vol. 346. – P. 106-113.
94. Fan F. L. Rapid removal of uranium from aqueous solutions using magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> composite particles [Text] / F. L. Fan, Z. Qin, J. Bai // J. Environ. Radioact. – 2012. – Vol. 106. – P. 40-46.
95. Piao X. Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment [Text] / X. Piao, G. M. Zeng, D. L. Huang // Science of the Total Environment– 2012. – Vol. 424. – P. 1-10.

96. Drbohlavova J. Preparation and properties of various magnetic nanoparticles [Text] / J. Drbohlavova, R. Hrdy, V. Adam // Sensors – 2009. – Vol.9. – P. 2352-2362.
97. Zhao Y. Preparation and analysis of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetite nanoparticles used as targeted-drug carriers [Text] / Y. Zhao, Z. Qiu, J. Huang // Chem. Eng. J. – 2008. – Vol. 16. – P. 451-455.
98. Daengsakul S. A simple thermal decomposition synthesis, magnetic properties, and cytotoxicity of  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  nanoparticles [Text] / S. Daengsakul, C. Mongkolkachit, C. Thomas // Appl. Phys. A. – 2009. – Vol.96. – P. 691-699.
99. Li C. Microwave-solvothermal synthesis of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic nanoparticles [Text] / C. Li, Y. Wei, A. Liivat // Mater. Lett. A. – 2013. – Vol.107. – P. 23-26.
100. Drmota A. Microemulsion Method for Synthesis of Magnetic Oxide Nanoparticles, Microemulsions – An Introduction to Properties and Applications [Text] / A. Drmota, M. Drogenik, J. Koselj // InTech – 2012. – ISBN 978-953-51-0247-2.
101. Wu W. Sonochemical synthesis, structure and magnetic properties of air-stable  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$  nanoparticles [Text] / W. Wu, Q. He, H. Chen // Nanotechnology – 2007. – Vol.18. – P. 1456-1409.
102. Morales N. J. One-step chemical vapor deposition synthesis of magnetic CNT-hercynite ( $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ ) hybrids with good aqueous colloidal stability [Text] / N. J. Morales, S. Goyanes, C. Chilotte // Carbon – 2013. – Vol.61. – P. 515-524.
103. Safarik I. Microwave assisted synthesis of magnetically responsive composite materials [Text] / I. Safarik, K. Horska, K. Pospiskova // IEEE Trans. Magn. – 2013. – Vol. 49. – P. 213-218.
104. Karipoth P. Synthesis and magnetic properties of flowerlike FeCo particles through a one pot polyol process [Text] / P. Karipoth, A. Thirumurugan, J. Joseyphus // Colloids Interface Sci. – 2013. – Vol. 404. – P. 49-55.



105. Nejati K. Preparation and magnetic properties of nano size nickel ferrite particles using hydrothermal method [Text] /K. Nejati, R. Zabihi // Chem. Cent. J. – 2012. – Vol. 6. – P. 23.
106. Nkosi S. S. Synthesis and characterization of potential iron-platinum drugs and supplements by laser liquid photolysis [Text] / S. S. Nkosi, B. W. Mwakikunga, A. Forbes // NanotechnologySci. Appl. – 2012. – Vol.5. – P. 27-36.
107. Xu J. Preparation and magnetic properties of magnetic nanoparticles by sol-gel method [Text] / I. Xu, H. Yang, W. Fu // J. Magn. Magn. Mater. – 2007. – Vol. 309. – P. 307-311.
108. Starowicz M. Electrochemical synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles with controlled size [Text] / M. Starowicz, P. Starowicz, J. Przewoznik // J. Nanopart. Res. – 2011. – Vol. 13. – P. 7167-7176.
109. Banerjee S. Magnetic properties of oxide-coated iron nanoparticles synthesized by electrodeposition [Text] / S. Banerjee, S. Roy, J. W. Chen // J. Magn. Magn. Mater. – 2000. – Vol. 219. – P. 45-52.
110. Sabino V. V. Colloidal dispersions of maghemite nanoparticles produced by laser pyrolysis with application as NMR contrast agents [Text] / V. V. Sabino, M. P. Morales, C. Bautista // Phys. D: Appl. Phys. – 2004. – Vol.37. – P. 2054.
111. Rao C. N. Nanocrystals: synthesis, properties and applications [Text] / C. N. Rao, P. J. Thomas, G. U. Kulkarni // Materials Science – 2007. – Vol. 95. – P. 1-182.
112. Safarik I. Magnetically modified spent coffee grounds for dyes removal [Text] / I. Safarik, K. Horska, K. Svobodova // Eur. Food Res. Technol.– 2012. – Vol. 234. – P. 345-350.
113. Safarik I. Magnetic fluid modified peanut husks as an adsorbent for organic dyes removal [Text] / I. Safarik, M. Safarikova // Phys. Proc.– 2010. – Vol. 9. – P. 274-278.

114. Kyzas G. Z. Magnetic grapheme oxide: Effect of preparation route on reactive Black 5 adsorption [Text] / G. Z. Kyzas, N. A. Travlou, O. Kalogirou // *Materials*.– 2013. – Vol. 6. – P. 1360-1376.
115. Zhu H. Y. Adsorption removal of congo red onto magnetic cellulose/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /activated carbon composite: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies [Text] / H. Y. Zhu, Y. Q. Fu, R. Jiang // *Chem. Eng. J.* – 2011. – Vol. 173. – P. 494-502.
116. Xiao J. D. Magnetic porous carbons with high adsorption capacity synthesized by a microwave-enhanced high temperature ionothermal method from a Fe-based metal-organic framework [Text] / J. D. Xiao, L. G. Qiu, X. Jiang // *Carbon* – 2013. – Vol. 59. – P. 372-382.
117. Ai L. Removal of methylene blue from aqueous solution by montmorillonite/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  composite with magnetic separation performance [Text] / L. Ai, Y. Zhou, J. Jiang // *Desalination* – 2011. – Vol. 266. – P. 72-77.
118. Kakavandi B. Synthesis and properties of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -activated carbon magnetic nanoparticles for removal of aniline from aqueous solution: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies [Text] / B.Kakavandi, A. J. Jafari, R. R. Kalantary // *J. Environ. Health, Science & Engineering* – 2013. –P. 10-19.
119. Luiz C. A. Clay-iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water[Text]/C. A. Luiz, A. Oliveira, V. R. Rios // *Applied Clay Science* – 2002. – Vol.22. – P. 169-177.
120. Qu X. Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment[Text]/ X. Qu, J. J. Pedro, L. Qilin // *Water Res.* – 2013. – Vol.47. – P. 3931-3946.
121. Jung J. H. Functionalized magnetic nanoparticles as chemosensors and adsorbents for toxic metal ions in environmental and biological fields [Text] / J. H. Jung, J. H. Lee, S. Shinkai // *Chem. Soc. Rev.* – 2011. – Vol. 40. – P. 4464-4474.

122. Babel S. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review [Text] / S. Babel, T. A. Kurniawan // J. Hazard Mater. – 2003. – Vol.97. – P. 219-243.
123. Cundy A. B. Use of ion-based technologies in contaminated land and groundwater remediation: a review [Text] / A. B. Cundy, L. Hopkinson // Sci. Total Environ. – 2008. – Vol.400. – P. 42-51.
124. Brar S. K. Engineered nanoparticles in wastewater and wastewater sludge: evidence and impacts [Text] / S. K. Brar, M. Verma, R. D. Tyagi // Waste Manage. – 2010. – Vol. 30. – P. 504-520.
125. Фейчук П. І. Синтез феромагнітних рідин на основі нано-магнетиту та їх впровадження в рідкокристалічну матрицю [Текст] / Коров'янка О.О., Ситник М.С., Халавка Ю.Б., Щербак Л.П. // Фізика і хімія твердого тіла – 2009. – №2. – С. 400-405. – Бібліогр.: с. 400. – ISSN 1729-4428.
126. Магнітокерований сорбент на мінеральній основі [Текст] : Патент України 91147 на корисну модель : МПКС01F1/28. О. В. Макаруч, В. В. Співак, І. М. Астрелін, заявник і патентовласник Нац. Техн. Ун-т України «КПІ». – У 201315541 ; заявл. 30.12. 2014 ; опубл. 25.06.2014, Бюл. № 12. – 4 с. : 1 іл.
127. Вячеславов А. С. Методическая разработка «Определение площади поверхности и пористости материалов методом сорбции газов» [Текст] / А.С. Вячеславов, М. Ефремова – М.: – МГУ им. Ломоносова, 2011.– 65 с.
128. Дацко Т. Я. Зависимость поверхностного заряда и адсорбции фтора  $\gamma$ -окисью алюминия от температуры раствора [Текст] / Дацко Т. Я., Зеленцов В. И. // Институт прикладной физики АН Молдовы – 2009. – №5. – С. 65-73.
129. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы [Текст]: Підручник / Ю.Г. Фролов. – М.: Химия, 1982. – 400 с.
130. Парфит Г. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел [Текст] / Г.Парфит, К. Рочестер. – Пер. с англ. Б.Н. Тарасевича – Москва: Мир, 1986. – 490 с.

131. Комп'ютерний практикум з дисципліни “Методологія наукових досліджень” для студентів напряму 6.051301 «Хімічна технологія» професійної спрямованості 8.05130101 “Хімічні технології неорганічних речовин” хіміко-технологічного факультету [Текст] / Уклад.: А. Л. Концевой, І. М. Астрелін, С. А. Концевой – К.: – НТУУ “КПІ”, 2011.– 87 с.
132. Классен В. І. Намагнічування водних систем [Текст] / В. І. Классен; ред. Л.В. Швиркова. – М.: Хімія, 1982. – 296 с.
133. ГОСТ 3594.11-93. Глины формировочные. Метод определения влаги порошкообразных глин [Текст]. – введ. 1993 – 10 – 21. – М.: Межгос. совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 1993. – С. 37-41.
134. Киптенко А. К. Производство кирпича [Текст] / А. К. Киптенко, П. Т. Мартынов, В. С. Никифоров – М: Государственное издательство литературы по строительству, архитектуре и строительным материалам, 1959. – 121 с.
135. Метод. вказівки до викон. розділу «Охорона праці та безпека в надзвичайних ситуаціях» в дипломних проектах і роботах для спеціалістів і магістрів хіміко-технологічного факультету і факультету біотехнології та біотехніки/ Уклад.: А. Т. Орленко, Н. А. Праховнік, Ю.О. Полукаров, О. С. Ільчук – К.: НТУУ «КПІ», 2013. – 62 с.
136. Макаров Г. В. Охрана труда в химической промышленности [Текст] / Г. В. Макаров, А. Я. Васин, Л. К. Маринина и др. – М.: Химия, 1989. – 496 с.
137. ГОСТ 12.1.005-88 ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны [Текст] . – Введен 01.01.1989. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2002. – 72 с.
138. Дорошенко А. М. Магнітні наночастинки: властивості і біомедичне застосування [Текст] / А. М. Дорошенко, І. С. Чекман // Український медичний часопис. – 2014. – № 4(102) – С. 10-13.
139. Горобец С.В. Высокоградиентные ферромагнитные насадки для очистки сточных вод, полученные методом магнитоэлектролиза [Текст] / Горобец

С.В., Михайленко Н.А. // Химия и технология воды. – 2014. – том 36, №4 (240). – С. 283-296.

140. Горобец С.В. Оптимизация функциональных параметров высокоградиентных ферромагнитных насадок магнитных фильтров для очистки жидких сред [Текст] / С.В. Горобец, О.Ю Горобец// “Химия и технология воды”.–2003.–№ 6.
141. Киптенко А. К. Производство кирпича [Текст] / А. К. Киптенко, П. Т. Мартынов, В. С. Никифоров – М: Государственное издательство литературы по строительству, архитектуре и строительным материалам, 1959. – 121 с.
142. Метод. Вказівки до викон. розділу «Охорона праці та безпека в надзвичайних ситуаціях» в дипломних проектах і роботах для спеціалістів і магістрів хіміко-технологічного факультету і факультету біотехнології та біотехніки/ Уклад.: А. Т. Орленко, Н. А. Праховнік, Ю.О. Полукаров, О. С. Ільчук – К.: НТУУ «КПІ», 2013. – 62 с.
143. Макаров Г. В. Охрана труда в химической промышленности [Текст] / Г. В. Макаров, А. Я. Васин, Л. К. Маринина и др. – М.: Химия, 1989. – 496 с.
144. Киптенко А. К. Производство кирпича [Текст] / А. К. Киптенко, П. Т. Мартынов, В. С. Никифоров – М: Государственное издательство литературы по строительству, архитектуре и строительным материалам, 1959. – 121 с.
145. Охорона праці: захист від магнітних полів промислової частоти. Методичний посібник для практичного заняття [Текст] / Уклад.: О. Г. Левченко, О. І. Полукаров, О. Ю. Арламов. К.: «Політехніка», 2007 – 14с.

## **ДОДАТКИ**

**ДОДАТОК А  
АКТ ВИПРОБУВАНЬ**

**ДОДАТОК Б  
ПАТЕНТ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ**

**«Магнітокерований сорбент на мінеральній основі»**

**ДОДАТОК В  
ТЕЗИ ДОПОВІДЕЙ**

**Тези доповідей V Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих  
вчених з хімії та хімічної технології**

**Тези доповідей II Міжнародної науково-практичної конференції «Чиста  
вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти»**

**Тези доповідей II Міжнародної науково-технічної конференції «Хімічна  
технологія: наука, економіка та виробництво»**