

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»**

**ХІМІКО–ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ
КАФЕДРА ТЕХНОЛОГІЇ НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН
ТА ЗАГАЛЬНОЇ ХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ**

"На правах рукопису"

УДК 661.183.122+66.0672+544.723

«До захисту допущено»

В.о. зав. кафедри ТНР та ЗХТ

_____ Толстопалова Н.М.
(підпис) (ініціали, прізвище)

“ ” _____ 2015 р.

**Магістерська дисертація
на здобуття ступеня магістра**

зі спеціальності 8.05130101 Хімічні технології неорганічних речовин
на тему: **Синтез та структурно-адсорбційні властивості нанокompозитів на
основі активованого вугілля**

Виконала: студентка 2 курсу, групи ХН-31 м
(шифр групи)

Смітюх Яна Петрівна
(прізвище, ім'я, по батькові)

_____ (підпис)

Науковий керівник к.х.н., доц. Іваненко І.М.
(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали)

_____ (підпис)

Консультант з Охорони праці та безпеки в надзвичайних ситуаціях
(назва розділу)

к.т.н., доц. Полукаров Ю.О.
(науковий ступінь, вчене звання, прізвище, ініціали)

_____ (підпис)

Рецензент _____
(посада, науковий ступінь, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

_____ (підпис)

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
(повна назва)

Кафедра технології неорганічних речовин та загальної хімічної технології
(повна назва)

Рівень вищої освіти – другий (магістерський)

Спеціальність 8.05130101 Хімічні технології неорганічних речовин
(код і назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ

В.о. зав. кафедри ТНР та ЗХТ

_____ Толстопалова Н.М.

(підпис)

(ініціали, прізвище)

“ _____ ” _____ 2015 р.

ЗАВДАННЯ

на магістерську дисертацію студенту

Смітюх Яна Петрівна

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема дисертації **Синтез та структурно-адсорбційні властивості
нанокомпозитів на основі активованого вугілля**

науковий керівник дисертації к.х.н., доц. Іваненко І.М.,

(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом по університету від “09” квітня 2015 року № 858-с

2. Термін подання студентом дисертації “30” травня 2015 р.

3. Об'єкт дослідження – нанокомпозити на основі активованого вугілля та цирконію (IV) оксиду.

4. Предмет дослідження – синтез, фізико-хімічні властивості нанокомпозитів на основі активованого вугілля та цирконію (IV) оксиду та їх адсорбційна здатність по відношенню до іонів хрому (VI) та барвників.

5. Перелік завдань, які потрібно розробити: відпрацювати методику синтезу нанокомпозитів на основі активованого вугілля та цирконію (IV)

оксиду, синтезувати препаративну партію нанокompозитів, дослідити структурно-сорбційні параметри вихідного активного вугілля та нанокompозитів на його основі, провести порівняльний аналіз іонообмінних властивостей вихідного активного вугілля та нанокompозитів на його основі, проаналізувати адсорбційну ємність вихідного активного вугілля та нанокompозитів на його основі по відношенню до іонів хрому (VI) та барвників катіонного та аніонообмінного типів.

6. Орієнтовний перелік ілюстративного матеріалу: презентація, що містить предмет і об'єкт дослідження, опис методів і методик, основні експериментальні дані і результати та їх обробка, висновки.

7. Перелік публікацій: 1 стаття і чотири тези доповіді на конференціях.

8. Консультанти розділів дисертації

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

9. Дата видачі завдання “2” лютого 2015 р.

Студент

(підпис)

Смітюх Я.П.
(ініціали, прізвище)

Науковий керівник дисертації

(підпис)

Іваненко І.М.
(ініціали, прізвище)

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації (пошукові і попередні дослідження за темою магістерської дисертації проведені протягом першого семестру 2014/2015 рок)	Строк виконання етапів роботи	Примітки
1	Синтез препаративних серій зразків нанокompозитів на основі активованого вугілля марки БАВ та цирконію (IV) оксиду з різним вмістом цирконію (IV) оксиду. Отримання окисленої форми вугілля БАВ.	10.02.2015	
2	Дослідження оптимальної дози сорбенту для видалення іонів хрому (VI).	02.03.2015	
3	Дослідження кінетики сорбції іонів хрому (VI) на поверхні прожареного, окисленого БАВ та нанокompозитів на його основі.	07.03.2015	
4	Дослідження сорбції іонів хрому (VI) при різних значеннях рН на поверхні прожареного, окисленого БАВ та нанокompозитів на його основі. Визначення питомої адсорбції та побудова ізотерм	25.03.2015	
5	Визначення ТНЗ, рН поверхні, питомої площі поверхні, ПСОЄ та ПДОЄ прожареного, окисленого БАВ та нанокompозитів на його основі.	25.04.2015	
6	Дослідження оптимальної дози сорбенту для видалення барвників катіонного та аніонообмінного типів.	17.05.2015	
7	Дослідження кінетики та ізотерми сорбції барвників катіонного та аніонообмінного типів.	20.05.2015	
8	Оформлення магістерської дисертації. Попередній захист. Рецензування роботи.	9-19.06.2015	
9	Захист магістерської дисертації.	24.06.2015	

Студент _____ Смітюх Я.П.
(підпис) (прізвище та ініціали)

Науковий керівник дисертації _____ Іваненко І.М.
(підпис) (прізвище та ініціали)

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка: 108 стор.; 25 рис.; 27 табл.; 63 посилань.

Об'єкт дослідження – наноккомпозити на основі активованого вугілля та цирконію (IV) оксиду.

Предмет дослідження – синтез, фізико-хімічні властивості наноккомпозитів на основі активованого вугілля та цирконію (IV) оксиду та їх адсорбційна здатність по відношенню до іонів хрому (VI) та барвників.

Метод дослідження – експериментальний, включає дослідження процесу адсорбції іонів хрому (VI) та барвників катіонного та аніонообмінного типів на поверхні наноккомпозитів, синтезованих на основі активованого вугілля марки БАВ та цирконію (IV) оксиду.

Мета дослідження – розробка наукових засад синтезу і використання наноккомпозитів на основі активованого вугілля марки БАВ та цирконію (IV) оксиду для адсорбційного видалення іонів хрому (VI) та барвників зі стічних вод.

Задачі дослідження – відпрацювати методику синтезу наноккомпозитів на основі активованого вугілля та цирконію (IV) оксиду; синтезувати препаративну партію наноккомпозитів; дослідити структурно-сорбційні параметри вихідного активованого вугілля та наноккомпозитів на його основі; провести порівняльний аналіз іонообмінних властивостей вихідного активованого вугілля та наноккомпозитів на його основі; проаналізувати адсорбційну ємність вихідного активованого вугілля та наноккомпозитів на його основі по відношенню до іонів хрому (VI) та барвників катіонного та аніонообмінного типів.

Новизна роботи – вперше синтезовано наноккомпозити на основі активованого вугілля марки БАВ та цирконію (IV) оксиду з різним вмістом цирконію (IV) оксиду. Досліджено сорбцію іонів хрому (VI) та барвників катіонного та аніонообмінного типів на синтезованих наноккомпозитах. Експериментально встановлені точка нульового заряду, повна статична та динамічна сорбційна ємність, а також питома площа поверхні і рН поверхні синтезованих наноккомпозитів.

НАНОКОМПОЗИТИ, АДСОРБЦІЯ, ХРОМАТ-ІОНИ, ЦИРКОНІЮ (IV) ОКСИД, АКТИВОВАНЕ ВУГІЛЛЯ, ІЗОТЕРМА АДСОРБЦІЇ

РЕФЕРАТ

Пояснительная записка: 108 с.; 25 рис.; 27 табл.; 63 ссылки.

Объект исследования – нанокompозиты на основе активированного угля и циркония (IV) оксида.

Предмет исследования – синтез, физико-химические свойства нанокompозитов на основе активированного угля и циркония (IV) оксида и их адсорбционная способность по отношению к ионам хрома (VI) и красителям.

Метод исследования – экспериментальный, включает исследования процесса адсорбции ионов хрома (VI) и красителей катионного и анионообменного типов на поверхности нанокompозитов, синтезированных на основе активированного угля марки БАВ и циркония (IV) оксида.

Цель исследования – разработка научных основ синтеза и использования нанокompозитов на основе активированного угля марки БАВ и циркония (IV) оксида для адсорбционного удаления ионов хрома (VI) и красителей из сточных вод.

Задачи исследования – отработать методику синтеза нанокompозитов на основе активированного угля и циркония (IV) оксида; синтезировать препаративную партию нанокompозитов; исследовать структурно-сорбционные параметры исходного активного угля и нанокompозитов на его основе; провести сравнительный анализ ионообменных свойств исходного активного угля и нанокompозитов на его основе; проанализировать адсорбционную емкость исходного активного угля и нанокompозитов на его основе по отношению к ионам хрома (VI), а также красителей катионного и анионообменного типов.

Новизна работы – впервые синтезированы нанокompозиты на основе активированного угля марки БАУ и циркония (IV) оксида с различным содержанием циркония (IV) оксида. Исследована сорбция ионов хрома (VI) и красителей катионного и анионообменного типов на синтезированных нанокompозитах. Экспериментально установлены точка нулевого заряда, полная статическая и динамическая сорбционная емкость, а также удельная площадь поверхности и pH поверхности синтезированных нанокompозитов.

НАНОКОМПОЗИТЫ, АДСОРБЦИЯ, ХРОМАТ-ИОНЫ, ЦИРКОНИЯ (IV) ОКСИД, АКТИВИРОВАННЫЙ УГОЛЬ, ИЗОТЕРМА АДСОРБЦИИ

ABSTRACT

Explanatory note: 108 p.; 25 fig.; 27 tab.; 63 references.

The object of study – nanocomposites based on activated carbon and zirconium (IV) oxide.

Purpose of the study – synthesis, physical and chemical properties of nanocomposites based on activated carbon and zirconium (IV) oxide and their adsorption capacity toward chromium (VI) ions and dyes.

The method of research – experimental, involves research process adsorption of chromium (VI) ions and cationic dyes and anion exchange type on the surface of nanocomposites synthesized on activated carbon BAU and zirconium (IV) oxide.

The aim of the work – to develop scientific basics of synthesis and use of nanocomposites based on activated carbon BAU and zirconium (IV) oxide adsorption for remove of chromium (VI) ions and dyes from wastewater.

Objectives of research – out the synthesis method of nanocomposites based on activated carbon and zirconium (IV) oxide; synthesis the series of nanocomposites; explore the structural and sorption parameters source of activated carbon and nanocomposites based on it; a comparative analysis of ion-exchange properties of the original active carbon and nanocomposites based on it; analyze adsorption capacity of the initial activated carbon and nanocomposites based ions toward chromium (VI) ions, cationic and anionic dyes.

The novelty of the work – first synthesized nanocomposites based on activated carbon BAU and zirconium (IV) oxide with different content of zirconium (IV) oxide. A sorption of chromium (VI) ions and cationic and anionic dyes on surface of synthesized nanocomposites carried out. Point of zero charge, full static and dynamic sorption capacity and specific surface area and surface pH of synthesized nanocomposites defined.

NANOCOMPOSITES, ADSORPTION, CHROMIUM IONS, ZIRCONIUM (IV) OXIDE, ACTIVATED CARBON, ADSORPTION ISOTHERMS

ЗМІСТ

	стор.
Перелік умовних позначень, символів, одиниць, скорочень і термінів	10
Вступ.....	11
1 Характеристика нанокompозитів на основі оксиду цирконію (IV).....	13
1.1 Характеристика цирконію (IV) оксиду	13
1.2 Фазові перетворення при кристалізації аморфного цирконію (IV) оксиду з утворенням наноструктури	15
1.3 Неорганічні сорбційно-іонообмінні матеріали	18
1.4 Застосування нанокompозитів цирконію (IV) оксиду в якості сорбентів для видалення іонів хрому	22
2 Обґрунтування вибору методу очищення хромовмісних стічних вод	25
3 Методики синтезу та методи дослідження.....	28
3.1 Методики синтезу досліджуваних адсорбентів	Ошибка! Закладка не определена.
3.2 Інструментальні методи дослідження.....	28
3.2.1 Питома площа поверхні.....	28
3.2.2 Структура і морфологія досліджуваних адсорбентів	29
3.3 Іонообмінні властивості синтезованих зразків	30
3.3.1 рН поверхні	30
3.3.2 Точка нульового заряду	30
3.3.3 Повна статична обмінна ємність	31
3.3.4 Повна динамічна обмінна ємність.....	32
3.4 Адсорбційні дослідження.....	32
3.4.1 Адсорбція іонів хрому (VI)	32
3.4.1.1 Оптимальна доза адсорбенту	33
3.4.1.2 Кінетика адсорбції іонів хрому (VI).....	34
3.4.2 Адсорбція барвників	34
3.4.2.1 Оптимальна доза адсорбенту	35
3.4.2.2 Кінетика адсорбції барвників на БАВ _{прож}	35

4 Експериментальна частина	Ошибка! Закладка не определена.
4.1 Інструментальні методи дослідження. Ошибка! Закладка не определена.	
4.2 Іонообмінні властивості	Ошибка! Закладка не определена.
4.3 Адсорбційні властивості досліджуваних адсорбентів Ошибка! Закладка не определена.	
4.3.1 Адсорбція іонів хрому (VI)	Ошибка! Закладка не определена.
4.3.2 Оптимальна доза	Ошибка! Закладка не определена.
4.3.3 Кінетика адсорбції іонів хрому (VI). Ошибка! Закладка не определена.	
4.3.4 Адсорбція барвників катіонного та аніонообмінного типів	Ошибка! Закладка не определена.
4.3.5 Оптимальна доза адсорбенту для вилучення барвників	Ошибка! Закладка не определена.
4.3.6 Кінетика адсорбції барвників.....	Ошибка! Закладка не определена.
5 Охорона праці та безпека в надзвичайних ситуаціях	36
5.1 Охорона праці	36
5.1.1 Виявлення та аналіз шкідливих і небезпечних факторів. Заходи з охорони праці	36
5.1.1.1 Повітря робочої зони	36
5.1.1.2 Освітлення робочої зони	40
5.1.1.3 Шум і вібрація	41
5.1.1.4 Електробезпека.....	41
5.2 Безпека в надзвичайних ситуаціях	43
5.2.1 Атестація робочих місць	43
5.2.2 Безпека проведення експериментальної частини магістерської дисертації	45
5.2.3 Пожежна безпека.....	46
4.2.4 Аналіз небезпеки об'єкта	48
Висновки	51
Список використаної літератури	54
Додатки.....	62

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

АВ – активоване вугілля;

БАВ – березове активоване вугілля;

ГДК – гранично допустима концентрація;

ГДЦ – гідратований діоксид цирконію;

ІВМ – іони важких металів;

К1 – нанокompозит на основі активованого вугілля марки БАВ та цирконію (IV) оксиду з вмістом цирконію (IV) оксиду 7 % мас.;

К2 – нанокompозит на основі активованого вугілля марки БАВ та цирконію (IV) оксиду з вмістом цирконію (IV) оксиду 14 % мас.;

К3 – нанокompозит на основі активованого вугілля марки БАВ та цирконію (IV) оксиду з вмістом цирконію (IV) оксиду 28 % мас.;

ПДОЄ – повна динамічна обмінна ємність;

ПСОЄ – повна статична обмінна ємність;

ПУЕ – правила улаштування електроустановок;

РФА – рентгенофазовий аналіз;

СЕМ – скануюча електронна мікроскопія;

ТНЗ – точка нульового заряду;

ТНС – термостійкі неорганічні сорбенти.

ВСТУП

В останні роки істотно загострилися проблеми, пов'язані з забрудненням води. Однією з головних причин забруднення поверхневих вод є скидання неочищених та недостатньо очищених комунально-побутових та промислових стічних вод.

Якою б довершеною не була очистка стічних вод, але значна кількість важких металів потрапляє в природне середовище, забруднюючи довкілля. Попадаючи у ґрунт і воду вони викликають антропогенні геохімічні аномалії в атмосфері, гідросфері, призводять до ослаблення життєдіяльності ґрунтових бактерій, що визначають родючість ґрунту, негативно впливають на живі організми рослинного і тваринного світу. У поверхневі природні водойми (моря, озера, річки, водосховища) з промисловими стічними водами надходить така велика кількість іонів важких металів (ІВМ), що вони стають істотною перешкодою у життєдіяльності мікробіонтів.

Одними з найбільш небезпечних є стічні води, що містять високотоксичні сполуки шестивалентного хрому. Ряд виробництв скидає стічні води, які містять солі хрому (III) або хромової кислоти: гальванічні цехи машинобудівних, приладобудівних автомобільних, авіаційних заводів, цехи текстильних підприємств, шкіряні заводи, на яких проводять хромове дублення, хімічні заводи, які випускають хромпик та хромові галуни та ін. Вміст іонів хрому в стоках шкіряного виробництва може досягати 3000 і більше мг/дм³, а у стоках гальванічних виробництв до 700 мг/дм³.

Сполуки хрому (III), а особливо, хрому (VI) токсичні для людини і тварин. Хром є вельми канцерогенною речовиною, що викликає пухлинні процеси. Смертельна доза $K_2Cr_2O_7$ для людини становить 0,2-0,3 г. Вміст у водоймах санітарно-побутового використання не повинен перевищувати ГДК для Cr (VI) 0,05 мг/дм³. ГДК у воді водойми, яка використовується у рибогосподарських цілях, для Cr (VI) – 0,001 мг/дм³. Тому очищення стічних вод від відходів сполук три- і шестивалентного хрому є однією з найактуальніших проблем.

Серед різних методів видалення сполук хрому (VI) із водних розчинів досить ефективним є адсорбційний метод. Для вилучення аніонів найбільш ефективні сорбенти на основі гідратованих оксидів полівалентних металів, а саме, гідратованого оксиду цирконію (IV). Проте він має суттєвий недолік – його велика вартість. Тому з метою здешевлення пропонується використання нанокompозиту на основі оксиду цирконію (IV) та активованого вугілля марки БАВ, яке характеризується більш розвиненою питомою поверхнею (порівняно з кремнеземом, силікагелем, вуглецевими нанотрубками та ін.) і різними сорбційними властивостями.

Метою даної магістерської дисертації є розробка наукових засад синтезу і використання нанокompозитів на основі активованого вугілля марки БАВ та цирконію (IV) оксиду для адсорбційного видалення іонів хрому (VI) та барвників зі стічних вод.

1 ХАРАКТЕРИСТИКА НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ОКСИДУ ЦИРКОНІЮ (IV)

1.1 Характеристика цирконію (IV) оксиду

Цирконію (IV) оксид — сполука, яка привертає велику увагу дослідників завдяки особливим хімічним, фізичним, оптичним, діелектричним, механічним властивостям. Ці властивості дають можливість досить ефективно використовувати ZrO_2 як паливні комірки, каталізатор, кисневий сенсор, керамічний біоматеріал [1-11], а також у різних галузях мікроелектроніки [12]. Крім того, ZrO_2 матеріали можуть бути використані в якості неорганічних сорбентів [8,13,14] через його сорбційну активність до аніонів і катіонів. Це дозволяє розглядати ZrO_2 і матеріали на його основі в якості інструменту для поліпшення екологічної обстановки. Особливістю використанням ZrO_2 в якості сорбенту є його висока селективність по відношенню до багатовалентних аніонів (хромати, борати, сульфати, фосфати, арсенати і т.д.).

Діоксид цирконію існує в трьох кристалічних формах [15]:

- стабільна моноклинна, що зустрічається в природі у вигляді мінералу бадделеїту;
- метастабільній середньотемпературній тетрагонії, притаманній в багатьох цирконієвих кераміках;
- нестабільна високотемпературна кубічна.

Кубічний ZrO_2 має структуру флюориту, в кристалічній ґратці якого кожен атом Zr має по вісім зв'язків з атомами Оксигену. Таким чином, атоми Zr утворюють центросиметричні з трансляцією осей ґратки з атомами Оксигену, що займають положення в тетраедричних міжвузлях. Кубічна структура визначається однією сталою ґратки [16].

Тетрагональний ZrO_2 можна розглядати як дещо спотворену кубічну структуру. У кристалічній тетрагональній структурі ZrO_2 атоми Zr також зв'язані з вісьмома атомами Оксигену — чотири сусідні атоми Оксигену

розташовані в площині тетраедра; при цьому довжина зв'язку Zr-O становить 0,207 нм, а інші атоми Оксигену розташовані під кутом 90° до площини тетраедра на відстані 0,246 нм від Zr.

Моноклінний ZrO_2 утворюється за рахунок подальшого спотворення тетрагональної структури. Він є ще менш симетричним і представлений більш складними геометричними структурами з 12 атомів елементарної комірки. У моноклінному ZrO_2 атоми Zr мають по сім зв'язків з Оксигеном (рисунок 1.1). В просторі атоми Оксигену утворюють кути $134,5^\circ$ та $109,5^\circ$. Таким чином, атоми Оксигену не перебувають в одній площині. В кристалічній структурі моноклінного ZrO_2 міжатомні відстані Zr-O значно відрізняються, однак, мають середнє значенням 0,207 нм і 0,221 нм [14,16].

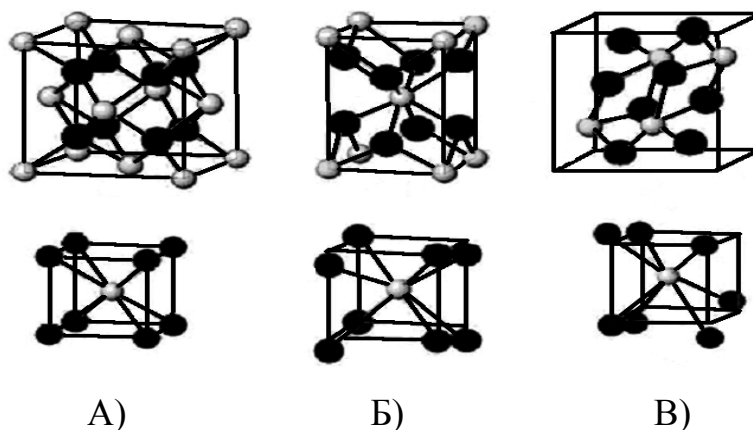


Рисунок 1.1 – Атомні структури (зверху) та координовані один відносно одного атоми Оксигену (чорні) та Цирконію (білі) елементарних комірок (знизу) різних модифікацій ZrO_2 : А) кубічної; Б) тетрагональної; В) моноклінної.

Перехід до моноклінної фази при охолодженні відбувається від 1000°C до 650°C . З іншого боку, під час нагрівання моноклінна фаза перетворюється в тетрагональну, починаючи з температури 820°C . При цьому, тетрагональна модифікація формується навіть до 1170°C .

Тетрагональна модифікація ZrO_2 є нестабільною. Для її стабілізації використовують так звані допувальні агенти (зазвичай оксиди рідкісноземельних металів, кальцію, магнію, феруму).

Кубічний ZrO_2 має найбільшу міцність і густину. Однак, аналогічно тетрагональному, він також є нестабільним. Для стабілізації кубічної модифікації використовують ті ж самі допанти, як і для стабілізації тетрагональної модифікації, тільки у більшій кількості. При введенні цих допантів відбувається зростання йонної провідності ZrO_2 , що призводить до нівелювання його діелектричних властивостей [14].

Тетрагональний ZrO_2 ($t\text{-ZrO}_2$) привертає увагу матеріалознавців у зв'язку з високою міцністю, біосумісністю (що робить його перспективним матеріалом ортопедичного призначення), а також як носій каталізаторів [17]. З нього виготовляють біосумісні керамічні матеріали, що мають назву «біокераміка». Міцність і зносостійкість такої біокераміки дозволяє витримувати без руйнування фізіологічні навантаження протягом тривалого часу. Кубічний ZrO_2 використовується для виробництва штучних діамантів, як твердий електроліт в паливних комірках твердооксидних елементах живлення тощо.

Отже, багатогранність властивостей ZrO_2 і, відповідно до цього, його різноманітні використання, роблять матеріали на основі ZrO_2 досить перспективними, що обумовлює значний науковий інтерес до них.

1.2 Фазові перетворення при кристалізації аморфного цирконію (IV) оксиду з утворенням наноструктури

Для отримання сучасних оксидних наноматеріалів в найбільш широко використовуються так звані методи «м'якої хімії», засновані на синтезі наноструктур з водних розчинів солей відповідних металів при температурі 200-300 °C [18-20]. Механізм формування наночастинок в зазначених умовах є досить складним з фізико-хімічної точки зору і включає як мінімум кілька послідовних стадій, у тому числі стадію утворення аморфних гідроксидів металів, згодом відщепляють воду з утворенням оксидних продуктів. Структура одержуваних таким чином матеріалів в істотному ступені визначається структурою проміжних аморфних речовин.

Аморфний і нанокристалічний діоксид цирконію знаходить широке застосування в промисловості завдяки своїм унікальним фізико-хімічними властивостями [21]. Зокрема, діоксид цирконію є ключовим компонентом сорбентів, сенсорів, каталізаторів і носіїв для каталізаторів, твердих електролітів в твердотільних оксидних паливних елементах та ін. Більшість сучасних методів синтезу діоксиду цирконію засноване на гідролізі цирконій з'єднань і подальшої термічної обробки гідратованого діоксиду цирконію (ГДЦ) в строго контрольованих умовах, при цьому мікроморфологія і структурно-чутливі властивості одержуваних матеріалів в істотному ступені залежать від умов проведення гідролізу і наступної термообробки.

У роботі [22] досліджено особливості фазових перетворень при кристалізації аморфного оксиду цирконію в процесі низькотемпературного синтезу для отримання нанорозмірного керамічного матеріалу. Низькотемпературним спіканням досягнута відносна щільність нанокристалічного оксиду цирконію 0,71. Кристалізація аморфного оксиду цирконію, отриманого розкладанням карбонату, проходить з утворенням переважно тетрагональної фази (15-20 % мас. моноклінної) із середнім розміром зерен 36 ± 6 нм. З утворенням тільки тетрагонального оксиду цирконію з середнім розміром зерен 30 ± 5 нм проходить кристалізація при температурі 450 °С аморфного оксиду цирконію, отриманого термічним розкладанням гідроксиду. Температура кристалізації аморфного оксиду цирконію, отриманого термічним розкладанням карбонату становить 350 °С.

В роботі [23] аморфний оксид цирконію отримували методом термічного розкладання його основного карбонату (Вільногірський ГМК) з умовною формулою: $x\text{ZrO}_2 \cdot y\text{ZrO}_2 \cdot z(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ при 200 °С протягом 5 год. Аморфний оксид цирконію з масовим вмістом 3,6 % Y_2O_3 отримували методом термічного розкладання спільно обложених гідроксидів цирконію та ітрію. Згідно РФА, матеріал зразків оксиду цирконію, отриманого термічним розкладанням основного карбонату, є аморфним. Кристалізація аморфного оксиду цирконію при 450 °С завершилася за 26 хвилин з утворенням

тетрагональної фази ZrO_2 . При цьому зразки не зруйнувалися, зберегли свою форму і зменшили діаметр з 14,5 до 14,1 мм. Протягом перших п'яти хвилин термообробки в аморфному оксиді цирконію сформувалося $(5 \pm 1)\%$ зародків $t\text{-ZrO}_2$ з середніми розмірами 10-12 нм. На дифрактограмі на тлі "гало" з'явилися розширені лінії $t\text{-ZrO}_2$. Починаючи з п'ятої до восьмої хвилини утримання $t\text{-ZrO}_2$ збільшилася до $(18 \pm 2)\%$, а середній розмір зерен зріс до (27 ± 3) нм. На тлі зникаючого "гало" з восьмої до двадцять шостої хвилини вміст $t\text{-ZrO}_2$ досягло $(95 \pm 5)\%$ при середньому розмірі зерен (40 ± 10) нм [23].

Утворення кристалічної фази в аморфному оксиді цирконію спостерігається також при 350 °C. Зразки не зруйнувалися і зберегли свою форму; їх діаметр зменшився до 14,3 мм. Протягом перших п'яти годин термообробки в аморфному оксиді цирконію сформувалося $(6 \pm 1)\%$ зародків $t\text{-ZrO}_2$ з середніми розмірами (21 ± 3) нм. Оксид цирконію, отриманий термічним розкладанням гідроксидів, є також аморфним. Кристалізація аморфного оксиду цирконію, що містить оксид ітрію і отриманого з гідроксидів, промитих водою і термооброблених при 350 °C на повітрі, завершилась при 500 °C за 36 хв з утворенням $t\text{-ZrO}_2$. При цьому зразки не зруйнували і зберегли форму; їх діаметр зменшився з 12,1 до 11,7 мм.

За даними РФА, термообробка при 800 °C зразків оксиду цирконію, що пройшли кристалізацію при 450 °C і отриманих з основного карбонату, призводить до переходу тетрагональної фази в моноклину [23]. При цьому зразки зруйнувалися. У них, що пройшли кристалізацію при 500 °C і отриманих з гідроксидів, після термообробки цей перехід не відбувається. Y_2O_3 стабілізує тетрагональну фазу, зразки не руйнуються. Зразки аморфного оксиду цирконію є пористими, вони містять відкриті порові канали і закриті пори. Зразки аморфного ZrO_2 , отримані з осадків гідроксидів, промитих водою або водою і спиртом, мають близькі обсяги великих, середніх і малих порових каналів. Однак промивка спиртом дозволяє отримати менший обсяг закритих пор. Термообробка у вакуумі призводить до значного зменшення значень обсягів усіх порових каналів і

закритих пор. За даними електронної мікроскопії, великі, середні, малі та дрібні порові канали в зразках ZrO_2 мали овальну форму і діаметри 70-85 нм, 50-65 нм, 20-30 нм і менше 25 нм відповідно [24].

1.3 Неорганічні сорбційно-іонообмінні матеріали

Основною відмінністю неорганічних систем від полімерних є більш високий ступінь упорядкованості їх структури. При заміщенні одного типу іонів на інший основний каркас решітки, як правило, зберігається. У структурі іонообмінних матеріалів з жорстким тривимірним каркасом в основному зберігається тип координаційних поліедрів, характерний для певного сорту іонів. Серед неорганічних іонообмінних речовин переважають матеріали з катіонообмінними або біфункціональними властивостями. Останні представлені в основному гідратованими оксидами полівалентних елементів [25].

Серед неорганічних іонообмінних матеріалів можна виділити такі класи сполук, як складні і гідратовані оксиди, а також солі полівалентних металів. У роботі [26] розглянуто будову деяких найбільш поширених неорганічних іонообмінників.

Іонообмінні матеріали подібного роду часто називають глобулярними гідратами. Типовий приклад таких гідратів – гідратовані оксиди полівалентних металів. Іонний транспорт в них протікає переважно в міжзерновому просторі, що містить значну кількість молекул води (рисунок 1.2).

Для цих сполук характерна порівняно невисока іонообмінна ємність, яка може змінюватися на кілька порядків при нагріванні або тривалому зберіганні в результаті протікання процесів оляції, оксоляції і кристалізації. У деяких випадках обробка при температурах до 400 °C може навіть дещо поліпшити обмінні властивості цих сполук внаслідок наближення гідроксильних груп до поверхні частинок [26].

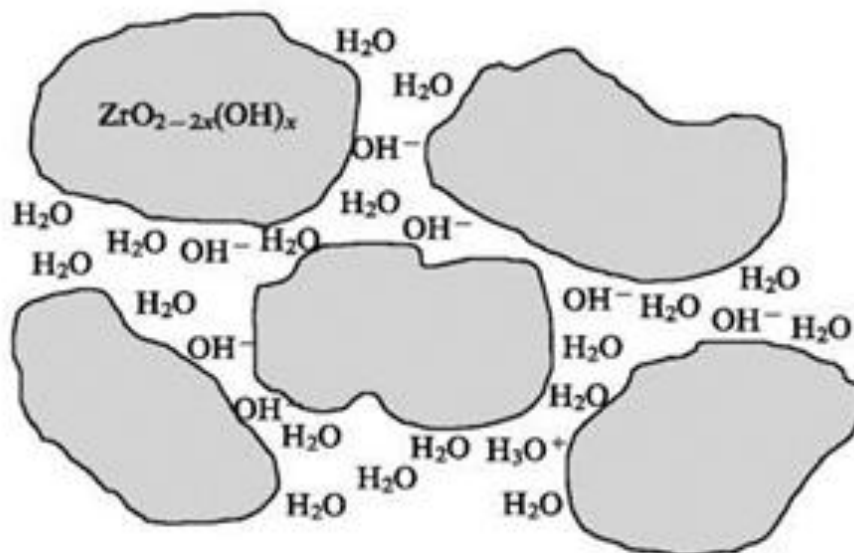


Рисунок 1.2 – Схема побудови гідратованого оксиду цирконію [14,26].

Особливості будови аморфних гідратованих оксидів обумовлені неоднорідністю зв'язків, що формуються ОН-групами, і, як наслідок, їх здатністю дисоціювати по кислотному або основному механізму з помітно відрізняючими константами дисоціації. Тому обмінна ємність гідратованих оксидів, істотно залежить від концентрації протонів. Крім того, при підвищенні рН розчину такі матеріали можуть змінювати свої властивості від аніоно- до катіонообмінних. Співвідношення катіоно- і аніонообмінних властивостей у гідратованих оксидів, в першу чергу, визначається електронегативність структуроутворюючого катіона. Гідратовані оксиди цирконію в залежності від умов проявляють як катіоні-, так і аніонообмінні властивості [26].

Серед неорганічних іонообмінних матеріалів найбільш широко представлені кислі фосфати і арсенати полівалентних елементів, будову типового представника – кислого фосфату цирконію – наведено на рисунку 1.3.

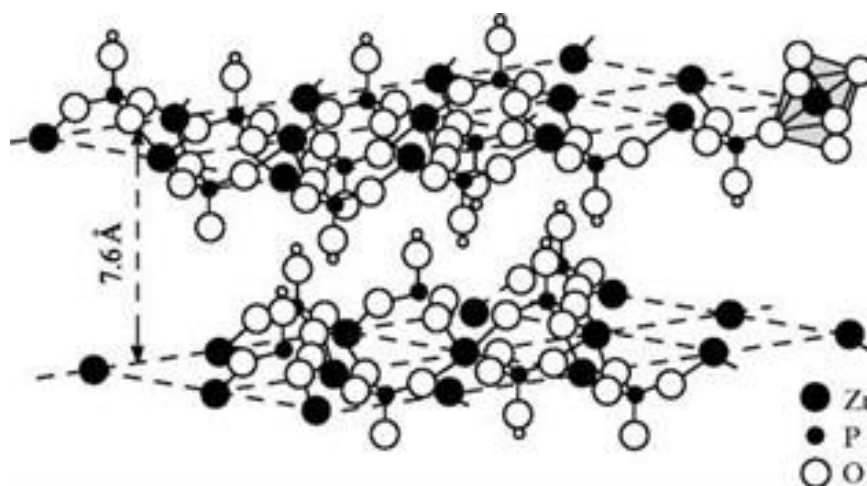


Рисунок 1.3 – Кристалічна структура кислого фосфату цирконію [26].

Значення іонообмінної ємності, наприклад для кислих фосфатів чотирьохвалентного елементів становить 4-8 мг-екв/г [26]. У зв'язку з нееквівалентністю атомів водню в кислих фосфатах чотиривалентних елементів процес обміну в них найчастіше протікає у дві стадії. Крім того, на відміну від більшості мембранних матеріалів на основі полімерів, обмін в таких системах часто здійснюється за рахунок переміщення кордону розділу фаз, склад кожної з яких в ході обміну порівняно мало змінюється.

В іншій роботі за допомогою адсорбції парів чотирьохлористого вуглецю оцінені питома поверхня, ефективний розмір і об'єм пор ГДЦ і простежено зсування зазначених параметрів залежно від температури. При обробці ГДЦ спостерігаються зменшення питомої поверхні, зміна обсягу пор, зсув фазових переходів в область більш низьких температур у порівнянні з прокалюванням на повітрі. Змінюючи умови обробки гідратованого діоксиду цирконію можна міняти пористу структуру ГДЦ в широких межах. Значний вплив на параметри пористої структури ГДЦ надають методи отримання та умови обробки. Змінюючи рН осадження гідроксиду, умови старіння і промивки гідрогелю, можна міняти параметри пористої структури ксерогелей ГДЦ. Аналіз літературних даних не дозволяє зробити однозначного висновку про можливість використання ГДЦ для

високотемпературної очищення вод атомних енергетичних установок. Гідратований діоксид цирконію як сорбент для очищення вод становить значний інтерес, оскільки в порівнянні з іншими оксидами багатовалентних металів володіє високою сорбційною здатністю по відношенню до іонів Si^{4+} і кремнієвої кислоти. Досліджено, що ГДЦ можна використовувати не лише для очистки стічних вод від важких металів, а й для адсорбції парів бензолу та метанолу [26].

Дослідження стійкості гідратованих оксидів різного хімічного і фазового складу показують, що гідроксиди, оксигідроксиди і гідратовані аморфні (рентгеноаморфні) оксиди цирконію зважаючи на малу термічної стійкості непридатні для очищення води при параметрах першого контуру АЕС. Для очищення контурних вод можуть бути використані неорганічні сорбенти в стійкій в гідротермальних умовах формі. Насамперед у вигляді кристалічного оксиду в стабільному і метастабільному станах. Стабільні термостійкі неорганічні сорбенти (ТНС) представляють собою стійкі в гідротермальних умовах кристалічні модифікації оксидів з малою величиною питомої поверхні. Фізико-хімічні властивості стабільних сорбентів не змінюються у воді високих параметрів. Процеси старіння в них в гідротермальних умовах практично не йдуть. Отримують стабільні ТНС шляхом таких видів обробок, які переводять матеріали у свідомо стійку в гідротермальних умовах форму [26].

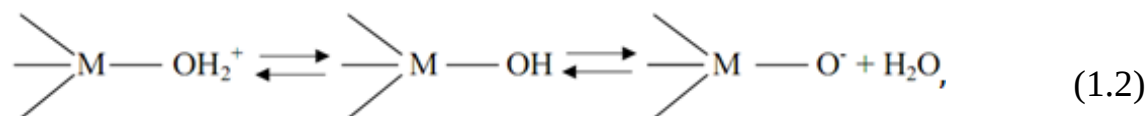
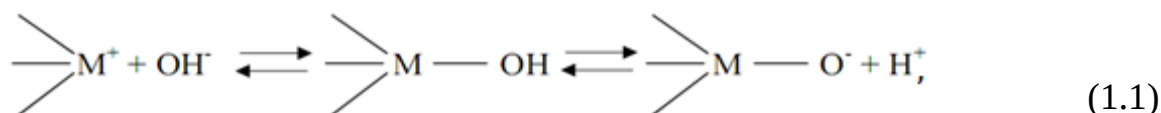
Дослідження стійкості кристалічних модифікацій, показує, що далеко не кожен кристалічний модифікацію оксиду можна використовувати для очищення води при параметрах першого контура. Хоча у воді високих параметрів моноклінної модифікації ZrO_2 , отримані гелевим методом, не змінюють фазового складу, однак вони нестійкі по відношенню до змін механічної міцності, питомої поверхні та іонообмінної ємності. Ці матеріали відносяться до дефектних кристалічних структур гідратованого оксиду і володіють значним запасом вільної енергії [26].

Високодисперсна моноклінна модифікація діоксиду цирконію, отримана гелевим методом, має значну дефектність первинних частинок і малу гідротермальну стійкість. Основна причина їх недостатньої гідротермальної стійкості полягає в тому, що первинні частинки при отриманні ксерогелей за гелевою технології не володіють кристалічною структурою оксиду, а мають складний хімічний склад. При їх переведення в кристалічний стан термообробкою через оксоляційні хімічні процеси утворюються високодисперсні кристалічні оксиди дефектної структури зі значними механічними напруженнями, які інтенсивно старіють у воді високих параметрів. Тому для отримання метастабільних термостійких неорганічних сорбентів прийнятні методи, що дозволяють синтезувати з розчину (на стадії золю і гелю) первинні часточки сорбенту з кристалічною структурою оксиду та з мінімальними дефектами [26].

З вищенаведених даних випливає, що гідратований цирконію (IV) оксид є багатофункціональним сорбентом, який здатний видаляти як катіони, так і аніони. При цьому, він володіє високою селективністю до деяких іонів, що дає можливість використовувати його в певних випадках для розділення іонів у сумішах [27].

1.4 Застосування нанокompозитів цирконію (IV) оксиду в якості сорбентів для видалення іонів хрому

Цирконію (IV) оксид в аморфному стані, за рахунок розвиненої поверхні і наявності гідроксидних груп, може ефективно застосовуватися в залежності від рН як сорбент і для аніонів, і для катіонів (внаслідок амфотерних властивостей цирконіл-катіону). Активна поверхня гідратованого цирконію (IV) оксиду, в залежності від рН розчинів, формується за двома механізмами [28,29]:



де Me – окрім Zr, може бути й Ti, Sn тощо.

Виходячи з приведених механізмів, у даному типі сорбентів, зокрема ZrO_2 , спостерігається перехід від сорбції аніонів в кислому середовищі до катіонів в лужному. Перехід від одного типу сорбції до іншого відповідає досягненню ізоелектричної точки йону Цирконію, що дорівнює pH 4 [30].

Одним з недоліків ZrO_2 при використанні його як сорбенту є його відносно висока вартість. Для здешевлення таких сорбентів можуть застосовуватися композити на основі ZrO_2 в поєднанні з різними носіями. Вибір носія диктується з таких його властивостей як розвинена поверхня, хімічна інертність, сорбційні властивості тощо [30-32]. При використанні нанокompозитів на основі ZrO_2 очікується, що в сорбційному процесі буде задіяна максимально доступна поверхня цирконію (IV) оксиду, в той час як при аналогічному застосуванні суто ZrO_2 значна частина його поверхні може залишатися недоступною.

Як носій для ZrO_2 на сьогодні використовуються наступні матеріали: Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 , графіт, багатошарові вуглецеві нанотрубки, а також активоване вугілля, яке має досить суттєві переваги перед іншими носіями – високу питому площу поверхні (від 500 до 1000 m^2/g) та невисоку вартість. Саме тому в даній роботі досліджується нанокompозит на основі ZrO_2 та активовано вугілля марки БАВ [30-32].

Таким чином ZrO_2 може бути досить перспективним сорбентом для вилучення катіонів та аніонів з водних розчинів, що дозволить вирішувати деякі екологічні проблеми сучасності. При цьому, синтез нанокompозитів на

основі оксиду цирконію (IV) дозволить значно зменшити собівартість такого сорбенту, при збереженні або покращенні його сорбційних характеристик.

Безліч наукових праць присвячені видаленню важких металів, а саме іонів хрому (VI) за допомогою активованого вугілля (AB), органобентоніту, корбонових нанотрубок, водного оксиду олова, клиноптилоліту, кремнезему- ZrO_2 , суглинку темно-бурого та ін. [33-42]. Майже у всіх роботах розглядається характеристика сорбентів, вплив рН середовища на ступінь видалення іонів хрому (VI), які ефективніше видаляються при $pH \leq 5$, залежність ступеня видалення іонів хрому (VI) від рівноважної концентрації, вплив дози адсорбенту та часу на процес адсорбції (чим довший час контактування, тим більший ступінь видалення), кінетика сорбції, в деяких роботах проводиться термодинамічна оцінка процесу адсорбції, визначається питома площа поверхні композитів, йодне число, наводяться результати ІЧ-спектроскопії, рентгенофазового аналізу та скануючої електронної мікроскопії.

2 ОБГРУНТУВАННЯ ВИБОРУ МЕТОДУ ОЧИЩЕННЯ ХРОМОВМІСНИХ СТІЧНИХ ВОД

У той час як промислово розвинені регіони країни потерпають від браку чистої води, гальванічне виробництво споживає величезні обсяги водних ресурсів – понад 50 млн. м³ за рік. Гальванічне виробництво належить до найнебезпечніших промислових технологій, відрізняється шкідливими умовами праці, великою кількістю відходів, значними об'ємами стічних вод, що містять високотоксичні хімічні забруднення. Основними складовими гальваностоків є неорганічні сполуки високої токсичності, обумовленої вмістом важких металів, – хрому, заліза, цинку, нікелю, міді, кадмію та ін. Особливо небезпечними є сполуки шестивалентного хрому, що відноситься до першого класу небезпеки. Токсичність Cr⁶⁺ проявляється в пригніченні росту, гальмуванні метаболічних процесів у вигляді генетичних, гонадотропних, ембріотропних змін, сполуки ж хрому відносяться до групи високого канцерогенного ризику [43].

Серед існуючих численних методів очищення хромовмісних стічних вод гальванічного виробництва є реагентні [44,45], іонообмінні [46,47], мембранні [48], сорбційні [49-52] та інші.

Поширеним на вітчизняних підприємствах є реагентний метод. Реагентом-відновником шестивалентного хрому слугують сульфід заліза, сульфід кальцію, перекис водню, формальдегід, нафтошлам, порошкоподібний алюміній, гідразин, солі барію, сполуки свинцю, шліфувальний шлам металопереробних виробництв та ін. На відновлення однієї вагової частки Cr⁶⁺ потрібно до 16 часток реагенту-відновника. Зрештою, використання реагентного методу призводить до утворення значної кількості шламів (10,0-12,5 тис. т/рік), які містять у великих кількостях гідроксиди, карбонати і солі важких металів, тому використання цього методу є недоцільним [44,45].

До мембранних методів очищення стічних вод від іонів хрому відносяться зворотний осмос і ультрафільтрація. При видаленні

шестивалентного хрому, як правило, використовують полісульфонамідні мембрани [48]. Мембранні методи можуть забезпечувати достатньо високий ступінь очищення, сприяють поверненню очищеної води у виробництво і регенерації розчинених речовин. При цьому витрати електроенергії доволі незначні. Зворотноосматичні та ультрафільтраційні установки відрізняються компактністю і простотою експлуатації. Проте з часом на поверхні мембран накопичуються затримані речовини, унаслідок чого знижуються їх проникність і селективність. Низька хімічна стійкість в агресивних середовищах і висока собівартість дозволяють застосовувати мембрани лише там, де середовища неагресивні і концентрації іонів металів не на багато перевищують ГДК. У зв'язку з тим мембранні технології не знайшли поки що широкого застосування для локального очищення промивних хромовмісних вод гальванічних виробництв.

Іонообмінний метод знешкодження стоків знайшов широке застосування за кордоном. Найуживанішим є спосіб іонообмінного вилучення і регенерації хрому (VI) за допомогою двох колонок, заповнених, відповідно, сильноокислим катіонітом і сильноосновним аніонітом. Для видалення хрому (VI) використовують слабоосновний аніоніт амберліт ІРЛ-948, що має високу хімічну стійкість і легко регенерується [53]. Проте для застосування цього іоніту необхідне попереднє очищення води від механічних домішок, олив, жирів. При використанні іонообмінного методу виникає проблема переробки елюатів і додаткового очищення промивних вод, оскільки при іонному обміні абсолютний скид солей у 2,5-3 рази більший, ніж при реагентному очищенні.

Останнім часом у нашій країні та за кордоном збільшилися масштаби досліджень щодо розробки технологій виділення важких металів зі стічних вод гальвановиробництв біохімічним методом. Дніпропетровським університетом запропоновано спосіб очищення хромовмісних стічних вод біофільтраторами-личинками безхвостих амфібій [54]. Автори [55] пропонують очищення від хрому здійснювати спорами міцеальних грибів

Aspergillus flavus. До недоліків біологічних методів очищення слід віднести високу чутливість бактерій до хімічного складу стоків.

Значну увагу дослідників привертають адсорбційні методи очищення стоків від забруднювачів, зокрема із застосуванням природних сорбентів. Перевагами застосування цих адсорбційних матеріалів є [56]:

- природні сорбенти широко розповсюджені в Україні;
- природні сорбенти є доступним, недорогим матеріалом;
- адсорбційні технології з використанням природних дисперсних сорбентів забезпечують високу ступінь очищення.

Як сорбенти використовують штучні та природні пористі матеріали. У лабораторії університету Бірмінгему (Великобританія) застосовують фільтр із завантаженням активованим вугіллям [57]. Пропонується також використання в якості адсорбуючого завантаження при очищенні хромовмісних стоків застосовувати бітумінозне, полубітумінозне, буре та кам'яне вугілля. Ведуться роботи зі знешкодження хрому при адсорбції на гомогенній суміші летюча смола – воластоніт. Існує можливість адсорбції хрому тирсою. Цікаві способи очищення від хрому на гематиті, порошковому діоксиді титану, сорбенті з хітозану. Тут природним рослинним сорбентом хрому служить насіння люцерни, конюшини, квасолі. Проте обмеження в промисловому використанні адсорбційних методів пов'язані з ускладненням регенерації та повторного використання сорбенту.

Однак пошук нових більш ефективних і економічно доцільних адсорбентів для поглинання токсичного шестивалентного хрому з водних розчинів залишається актуальною задачею і з наукової і з практичної точок зору.

3 МЕТОДИКИ СИНТЕЗУ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

3.2 Інструментальні методи дослідження

3.2.1 Питома площа поверхні

Перед початком досліджень наважку зразка масою $\sim 1,5$ г, взяту із точністю до 0,001 г, поміщали в попередньо зважений (разом з кришкою) скляний бюкс і висушений з відкритою кришкою у вакуумній сушарці за температури 100-150 °С протягом 1 години. Далі бюкс з наважкою поміщали в ексикатор з бензолом і через кожні 30 хвилин зважували на аналітичних вагах до встановлення постійної маси. Питому площу поверхні розраховували за наступною формулою:

$$S_{\text{пит}} = \frac{\Delta g \cdot N_A \cdot S_0}{g_{\text{сорб}} \cdot M_{\text{бенз}}}, \quad (3.4)$$

де Δg – маса сорбованого бензолу, г;

N_A – число Авогадро, $6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹;

S_0 – площа, яку займає одна молекула бензолу, $39 \cdot 10^{-20}$ м²;

$g_{\text{сорб}}$ – маса наважки, г;

$M_{\text{бенз}}$ – молярна маса бензолу, 78 г/моль.

3.2.2 Структура і морфологія досліджуваних адсорбентів

Фазовий аналіз проводили на універсальному рентгенівському дифрактометрі Rigaku Ultima IV, для отримання прямої, точної, достовірної та багатогранної інформації про фазовий склад та структуру синтезованих зразків. Реєстрацію рентгенограм здійснювали при автоматичному синхронному обертанні зразка і детектора в горизонтальній площині навколо вертикальної осі гоніометра. При цьому рахівник вимірював інтенсивність дифракційної картини послідовно під різними кутами відбивання. Покази лічильника реєстрували на діаграмній стрічці, яка рухалася синхронно з обертанням лічильника. В результаті на стрічці фіксували криву залежності інтенсивності дифракційної картини від кута відбивання (2θ) – дифрактограму (рентгенограму). Таким чином, за положенням піків дифракційної картини відносно кутів відбивання робили висновок про наявність тієї чи іншої фази ZrO_2 .

Скануючу електронну мікроскопію проводили в центрі електронної мікроскопії на скануючому електронному мікроскопі з енергодисперсійним мікроаналізатором РЕМ 106И. Прилад дає можливість отримати зображення поверхні об'єкту з високою просторовою роздільною здатністю та глибиною різкості у відбитих (BSE) та вторинних (SE) електронах, а також дає інформацію про хімічний склад, будову та інші характеристики приповерхневих шарів. Скануюча електронна мікроскопія оснований на принципі взаємодії електронного променя з речовиною, що досліджується. За рахунок СЕМ можна отримати зображення поверхні об'єкту з високою просторовою роздільною здатністю (декілька нанометрів) великою глибиною різкості (0,6...0,8 мм); вивчити мікроструктури матеріалів: метали, сплави, кераміка, композити, напівпровідникові матеріали; а також встановити якісний та кількісний елементний (хімічний) склад об'єктів, що досліджуються.

3.3 Іонообмінні властивості синтезованих зразків

3.3.1 pH поверхні

На аналітичних вагах зважували 0,2 г досліджуваного порошку, переносили в конічні колби ємністю 250 см³, заливали 100 см³ дистильованої води, щільно закривали і струшували протягом 4 годин або залишали без струшування на добу. Потім кип'ятили 5 хвилин, швидко охолоджували проточною водою і фільтрували через знезолений фільтр, відкидаючи перші порції фільтрату. pH водної витяжки вимірювали pH-метром при безперервному перемішуванні.

3.3.2 Точка нульового заряду

Точка нульового заряду (ТНЗ) – це значення pH, за якого відбувається зміна заряду поверхні сорбенту. Таким чином, останній може адсорбувати протилежно заряджені іони залежно від інтервалу pH середовища. Так, в кислому середовищі, за рахунок надлишку протонів, активні центри нанокompозитного сорбенту, що є, по суті, гідратованим цирконію (IV) оксидом, стають позитивно зарядженими, і сорбент набуває аніонообмінних властивостей. В лужному середовищі, навпаки, при надлишку гідроксид-аніонів активні центри сорбенту заряджаються негативно і він стає катіонообмінником.

Для визначення точки нульового заряду готували розчини фонового електроліту об'ємами 50 см³ з концентраціями NaCl 0,1, 0,01, 0,001 моль/дм³ та вмістом ZrO₂ 10 г/дм³. 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 pH 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 фоновому електроліту, значення рН були аналогічні, і є точкою нульового заряду.

3.3.3 Повна статична обмінна ємність

Визначення проводили згідно ГОСТ 20255.1-89. Наважку зразка масою 0,5 г поміщали в суху конічну колбу місткістю 250 см³, приливали 50 см³ робочого розчину (розчин HCl з концентрацією 0,1 моль/дм³ для визначення основних властивостей або розчин NaOH з концентрацією 0,1 моль/дм³ для визначення кислотних властивостей). Колбу щільно закривали пробкою. Через 24 години розчин з конічної колби зливали в сухий стакан і титрували відповідним розчином (розчином HCl з концентрацією 0,1 моль/дм³ для визначення кислотних властивостей або розчином NaOH з концентрацією 0,1 моль/дм³ для визначення основних властивостей). В якості індикатора під час титрування використовували змішаний індикатор (суміш спиртових розчинів метиленового червоного і бромкрезолового зеленого). Повну статичну обмінну ємність (СОЄ) (мг-екв/г) обчислювали за формулою:

$$\Pi_m = \frac{(V \cdot K_1 - K \cdot V_1 \cdot K_2)}{m} \cdot c, \quad (3.5)$$

де V – об'єм робочого розчину, см³; K – коефіцієнт, рівний відношенню об'єму робочого розчину до об'єму розчину, взятого для титрування; V_1 – об'єм розчину, використаний на титрування проби розчину після взаємодії з іонітом, см³; m – маса сорбенту, г; c – задана концентрація робочого розчину і розчину для титрування, моль/дм³; K_1 і K_2 – коефіцієнти поправки відповідно робочого розчину і розчину для титрування.

За результат визначення показника повної статичної обмінної ємності сорбенту (мг-екв/г) приймали середнє арифметичне результатів двох визначень, допустиме розходження між якими повинно бути $\pm 2,5$ %.

3.3.4 Повна динамічна обмінна ємність

Колонку заповнювали 2 г досліджуваного адсорбенту. Закріплювали її в штативі вертикально. Адсорбент змочували дистильованою водою. Потім верх колонки з'єднували зі склянкою Маріотта, в яку наливали розчин сульфату міді (0,05 н). Під колонку підставляли мірний циліндр, відкривали на колонці кран і пропускали розчин через шар адсорбенту. Відбирали проби фільтрату по 25 см³. В кожній пробі визначали вміст іонів міді йодометричним методом. Для цього відбирали аліквоту 20 см³, переносили в конічну колбу, добавляли 4 см³ 2 н. розчину сульфатної кислоти, 10 см³ 20 % розчину йодиду калію і титрували 0,05 н. розчином тіосульфату натрію в присутності крохмалю до знебарвлення синього розчину. Закінчували пропускати розчин після того як вміст іонів міді в фільтраті стає рівним їх вмісту в вихідному розчині. По різниці титрів вихідного розчину і фільтратів визначали кількість іонів міді, поглинутих адсорбентом із кожної порції пропущеного розчину, включаючи і ті порції в яких відсутні іони міді. Цю суму ділили на масу адсорбенту в перерахунку на абсолютно суху речовину. Таким чином визначали кількість іонів міді, що було поглинуто одним грамом адсорбенту, тобто повну обмінну ємність н адсорбенту в динамічних умовах.

3.4 Адсорбційні дослідження

3.4.1 Адсорбція іонів хрому (VI)

Для побудови калібрувального графіку в 6 мірних колб ємністю 50 см³ переносили 0, 1, 2, 3, 4, 5 см³ модельного розчину дихромату калію. В кожну колбу додавали по 20 см³ води, 2 см³ розчину сірчаної кислоти, 1 см³ розчину дифенілкарбазиду. Потім об'єм колб доводили до мітки та ретельно перемішували. Далі вимірювали оптичні густини розчинів на фотоколориметрі за довжини хвилі $\lambda=540$ нм і товщині кювети 10 мм та будували калібрувальний графік. За отриманими результатами, з рівняння,

яке наведено на калібрувальному графіку знаходили $c(\text{Cr}^{6+})_{\text{граф}}$ для всіх зразків.

Адсорбцію досліджували на модельних розчинах, в якості яких застосовували водні розчини амонію біхромату концентрації 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 та 10,0 г/дм³, при рН 1,5; 4,0; 5,5. Після встановлення адсорбційної рівноваги, розчини відфільтровували, визначали оптичну густину фільтратів.

За формулою 3.6 знаходили рівноважні концентрації зразків після сорбції.

$$c(\text{Cr}^{6+})_{\text{рівн}} = \frac{c(\text{Cr}^{6+})_{\text{граф}} \cdot V_{\text{кол}}}{V_{\text{ал}}}, \quad (3.6)$$

де $c(\text{Cr}^{6+})_{\text{граф}}$ – графічна концентрація розчину, мг/см³; $V_{\text{ал}}$ – об’єм аліквоти розчину відібраного на дослідження, см³; $V_{\text{кол}}$ – об’єм колби, см³.

Питому адсорбцію розраховували за формулою:

$$\Gamma = \frac{(c_0 - c_{\text{рівн}}) \cdot V}{m}, \quad (3.7)$$

де c_0 – початкова концентрація розчину, мг/см³; $c_{\text{рівн}}$ – рівноважна концентрація розчину, мг/см³; V – об’єм розчину відібраного на сорбцію, см³; m – маса адсорбенту, г.

3.4.1.1 Оптимальна доза адсорбенту

Дослідження проводилися на БАВ_{прож} та на нанокompозиті КЗ з вмістом цирконію (IV) оксиду 28 % мас. при рН 1,5. В якості модельного розчину використовували водний розчин амонію біхромату з концентрацією іонів хрому (VI) 2 г/дм³. В конічні колби на 250 см³ вносили по 50 см³ модельного розчину та адсорбент масою 0,5; 1; 1,5; 2 г. Після встановлення адсорбційної рівноваги, розчини відфільтровували, визначали оптичну густину фільтратів та рівноважні концентрації.

3.4.1.2 Кінетика адсорбції іонів хрому (VI)

Кожні 15 хвилин продовж 90 хвилин досліджували кінетику адсорбції іонів хрому (VI) на синтезованому нанокompозиті КЗ та на БАВ_{прож.} В мірні колби на 250 см³ вносили по 50 см³ модельних розчинів амонію біхромату концентрацією 200 та 800 мг/дм³ та 0,5 г адсорбенту. Дослідження проводили при рН 1,5 та 4,0. Далі розчини відфільтровували, визначали оптичну густину фільтратів та рівноважні концентрації.

3.4.2 Адсорбція барвників

Для побудови градуйованого графіку готували розчини порівняння. Для цього у 10 мірних колб місткістю 100 см³ кожна вводили 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0 см³ робочого розчину барвника (метилового оранжевого, конго-червоного, метилового-голубого) концентрації 150 мг/дм³, після чого об'єми доводили водою до мітки. Отримані розчини містять в 1 дм³ відповідно 0,75; 1,50; 3,00; 4,50; 6,00; 7,50; 9,00; 10,50; 12,00; 13,50 мг/дм³ барвника (метилового оранжевого, конго-червоного, метиленово-голубого). Оптичну густину приготованих розчинів порівняння вимірювали на фотоелектроколориметрі, використовуючи світлофільтр із довжиною хвилі (λ) від 390 до 410 нм у кюветах із товщиною поглинаючого світло шару 10 мм. У якості контрольного розчину використовують дистильовану воду. За отриманими даними будували градуйований графік – залежність оптичної густини від початкової концентрації розчину порівняння (c_0 , мг/дм³).

Адсорбцію досліджували на модельних розчинах, в якості яких застосовували водні розчини конго-червоного концентрацією 150, 200, 250, 300, 350, 400 мг/дм³, метилового оранжевого та метиленово-голубого концентрацією 150 мг/дм³. Адсорбентом слугувало активоване вугілля марки БАВ, маса внесеного адсорбенту 0,5 г. Після встановлення адсорбційної рівноваги, розчини відфільтровували, визначали оптичну густину фільтратів, кінцеву концентрацію та ступінь вилучення барвників.

3.4.2.1 Оптимальна доза адсорбенту

Дослідження проводилися на БАВ_{прож}. В якості модельного розчину було використано водний розчин барвника конго-червого концентрацією 150 мг/дм³. В конічні колби на 250 см³ вносили по 50 см³ модельного розчину та адсорбент масою 0,2; 0,5; 0,7; 1 г. Після встановлення адсорбційної рівноваги, розчини відфільтровували, визначали оптичну густину фільтратів та рівноважні концентрації.

3.4.2.2 Кінетика адсорбції барвників на БАВ_{прож}

Кожні 30 хвилин продовж 120 хвилин хвилин досліджували кінетику адсорбції розчинів барвників – метилового оранжевого, конго-червоного, метиленового-голубого концентрації 150 мг/дм³ на БАВ_{прож}. В мірні колби на 250 см³ вносили по 50 см³ модельних розчинів барвників – метилового оранжевого, конго-червоного, метиленового-голубого концентрацією 200 та 800 мг/дм³ та 0,5 г адсорбенту. Далі розчини відфільтровували, визначали оптичну густину фільтратів та рівноважні концентрації.

5 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА В НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ

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

Магістерська дисертація виконувалась з урахуванням вимог охорони праці та пожежної безпеки. На основі аналізу шкідливих та небезпечних факторів розроблено заходи щодо забезпечення здорових і безпечних умов праці в лабораторії на робочому місці, пожежної безпеки та безпеки в надзвичайних ситуаціях.

5.1 Охорона праці

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

5.1.1.1 Повітря робочої зони

Згідно ДСН 3.3.6.042-99 роботи, що виконуються в лабораторії належать до категорії II б (середньої важкості). У таблиці 5.1. 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 [58, 59].

Таблиця 5.1 – Санітарні норми параметрів мікроклімату в лабораторії

Категорія роботи	Період року	Параметри мікроклімату	Нормовані значення мікроклімату	
			Оптимальні	Фактичні
ІІ б	Холодний	Температура, °С	17 – 19	18
		Відносна вологість повітря, %	40 – 60	50
		Швидкість руху повітря, м/с	0,2	0,2
	Теплий	Температура, °С	20 – 22	21
		Відносна вологість повітря, %	40 – 60	50
		Швидкість руху повітря, м/с	0,3	0,3

У таблиці 5.2 наведена коротка санітарна характеристика приміщення лабораторії [60, 61].

Таблиця 5.2 – Коротка санітарна характеристика приміщення хіміко-технологічної лабораторії

Назва лабораторії	Шкідливі речовини, що виділяються, причини їх виділення	Група шкідливої речовини, характеристика шкідливого впливу	ГДК шкідливої речовини у повітрі робочої зони, мг/м ³	Клас небезпечності шкідливої речовини	Засоби індивідуального захисту: тип, марка, стандарт	Засоби долікарняної допомоги	Методи контролю вмісту шкідливих речовин у повітрі робочої зони	Клас лабораторії згідно з СН 245-71	Санітарна група лабораторного процесу згідно зі СНіП 2.09.04-87
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Хіміко-технологічна лабораторія	БАВ, розсипання, утворює багато пилу.	Подразнення дихальних шляхів	1,1	III	Халат ГОСТ 12.4.103-83, напівмаска ГОСТ 12.4.034-85, захисні окуляри, гумові рукавиці	Свіже повітря, дати постраждалому напитися води та вмитися	Експрес-метод, лабораторний метод	V	1a
	Гідрооксид натрію, розсипання	Подразнюючі, вплив при потраплянні на шкіру, в очі та органи дихання	0,5	II		Свіже повітря, промити очі та шкіру водою, потім - розчином оцету, потім знову водою	Експрес-метод, лабораторний метод		

Продовження таблиці 5.2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	Ацетон, внаслідок розлиття та випаровування	Токсична дія загального характеру.. Діє на ЦНС.	200	IV	Халат ГОСТ 12.4.103-83, захисні рукавиці	Промивання місця потрапляння реактиву водою. Свіже повітря	Експрес-метод, лабораторний метод		
	Дихромат калію та біхромат амонію, внаслідок розлиття та пересипання	Токсична дія загального характеру. Ураження внутрішніх органів.	—	II	Халат ГОСТ 12.4.103-83	Промивання місця потрапляння реактиву водою. Свіже повітря	Експрес-метод, лабораторний метод		
	Сірчана кислота, внаслідок розлиття	Викликає опіки з великою глибиною пошкодження, подразнює слизові оболонки	1	II	Халат ГОСТ 12.4.103-83	Промивання місця потрапляння реактиву водою. Свіже повітря	Експрес-метод, лабораторний метод		

5.1.1.2 Освітлення робочої зони

У лабораторії передбачено використання природного, штучного та суміщеного освітлення. Згідно ДБН В.2.5-28-2006 визначено, що в лабораторії виконуються зорові роботи IV розряду. Використовується система природного бокового освітлення, що здійснюється через світлові отвори (вікна) в зовнішній стіні, яких у лабораторії 2 одиниці, та система штучного загального рівномірного освітлення. Санітарні норми параметрів освітлення наведені в таблиці 5.3 [61, 62].

Таблиця 5.3 – Санітарні норми і фактичні значення параметрів освітлення

Характер зорових робіт	Розряд і підрозряд зорової роботи	Освітленість, лк		Значення КПО, %	
		Штучне освітлення		Природне освітлення	Суміщене Освітлення
		Комбіноване	Загальне		
середньої точності	IVa	500	200	1,5	0,9

В лабораторії для створення сприятливих умов праці передбачено природне і штучне освітлення, за функціональним призначенням передбачено робоче, аварійне, ремонтне, евакуаційне освітлення.

В якості джерел світла при загальному штучному освітленні використовують люмінесцентні лампи білого світла ЛБ-40, вмонтовані в світильник типу ПВЛ - 6 з напругою в мережі 220В. Тип світильника – ПВЛ – світильник пиловологонепроникний. Контроль освітленості проводиться один раз на півріччя та після кожного ремонту системи освітлення за допомогою люксметра Ю-116 (ГОСТ 14841-69).

Для покращення освітленості передбачено чистка плафонів та віконного скла від пилу, заміна ламп, які відпрацювали свій ресурс.

5.1.1.3 Шум і вібрація

Джерелом шуму в лабораторії є: витяжні шафи, шейкер, центрифуга, магнітні мішалки, установка для подрібнення і зовнішні сторонні шуми. Допустимий рівень шуму становить 60 дБА згідно з ДСН 3.3.6.037-99. Фактичний рівень шуму в лабораторії становить 52 дБА, що відповідає вимогам нормативу. Отже потреби в додаткових заходах немає.

Для визначення рівня шуму та вібрації, в даній лабораторії, використовують шумоміри та частотні аналізатори. За допомогою яких вимірюються рівень звукового тиску (шумоміром ВШВ-003) та частотний склад (спектр) шуму (частотним аналізатором) [59, 62].

5.1.1.4 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:

$$I_{\text{л}} = \frac{U_{\phi} \cdot 10^3}{R_{\text{л}} + R_o} \text{ мА}. \quad (5.1)$$

де $U_{\phi} = 220$ – фазова напруга, В;

$R_{\text{л}} = 2000$ – 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.

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

Напруга дотику:

$$U_{\text{д}} = I_{\text{л}} \cdot R_{\text{л}} = 0,11 \cdot 2000 = 220 \text{ В}. \quad (5.3)$$

Отже, як бачимо розраховані значення $I_{\text{л}}$ і $U_{\text{д}}$ 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 магістерської дисертації використовується апаратура з заземленням I класу, тобто заземлення відбувається автоматично при включенні вилки в розетку.

5.2 Безпека в надзвичайних ситуаціях

5.2.1 Атестація робочих місць

Оцінка фактичного стану праці на робочому місці проводяться за даними атестації робочого місця й спеціальних інструментальних вимірів рівнів факторів виробничого середовища, які відображені на карті умов праці робочого місця дослідника (таблиця 5.4).

Дата 24.06.2015

Відповідальний Смітюх Я.П.

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

Таблиця 5.4 – Карта умов праці на робочому місці

п/п	Фактори виробничого середовища	Норматив ГДК у робочій зоні	Фактичне значення	Ступінь шкідливості фактора, бали	Тривалість за зміну, Т	Шкідливість фактична, бали
1	2	3	4	5	6	7
1	Шкідливі хімічні речовини, мг/м ³ :					
	БАВ (III клас небезпеки)	1,1	-	1	1	1
	Гідрооксид натрію (II клас небезпеки)	0,5	-	1	0,2	0,2
	Ацетон (IV клас небезпеки)	200	-	1	0,2	0,2
	Дихромат калію та біхромат амонію (II клас небезпеки)	-	-	1	0,8	0,8
	Сірчана кислота (II клас небезпеки)	1	-	1	0,1	0,1
2	Мікроклімат у приміщенні:					
	Температура повітря, °С	17-19	18	-	1	-
	Швидкість повітря, м/с	0,2	0,2	-	1	-
	Відносна вологість повітря, %	60-40	50	-	1	-
3	Напруженість праці:					
	Увага (% часу зміни)	70	70	-	0,7	-
	Час спостереження за ходом лабораторного процесу без активних дій, % тривалості зміни	20	20	-	0,4	-
4	Освітленість в приміщенні, лк	300	300		0,5	-
5	Виробнича і локальна вібрація	63	32		0,3	-

Сумарна фактична шкідливість становить 2,3 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 магістерської дисертації

Експериментальна частина магістерської дисертації виконувалася в лабораторії № 018 корпусу № 4 Національного технічного університету України «Київського політехнічного інституту». В лабораторії працювало 3 особи, на кожного працівника припадало: площа 20 м^2 та об'єм 60 м^3 , 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 сірчаною кислотою, соляною кислотою, оскільки при доторканні їх до шкіри можливі хімічні опіки.

В процесі проведення експериментальної частини магістерської дисертації використовувалися наступні прилади:

- електрична плитка;
- електрична мішалка;
- кульковий млин;
- штрушувач.

Для забезпечення безпеки працівника передбачені наступні дії:

1. всі роботи проводяться в спеціальному халаті;
2. 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;
3. електричні прилади вмикаються у справні розетки;
4. в кінці робочого дня вимикають електроенергію і воду;
5. 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.

Всі хімічні реактиви, що використовуються під час проведення експериментальної частини магістерської дисертації, 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 сосудах з наклеєними на них етикетками, на яких вказані точна назва речовини та її характеристика (вогнебезпека, концентрація).

5.2.3 Пожежна безпека

Причинами виникнення загорання 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 загорання і вибуху у лабораторії вживаються наступні заходи і засоби [63]:

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

✚ 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.

Показники пожежної та вибуховонебезпечних речовин та матеріалів, що знаходяться в лабораторії, наведено в таблиці 5.5.

Таблиця 5.5 – Показники пожежної та вибухової небезпечності речовин та матеріалів. Класифікація лабораторії пожежо- та вибуховонебезпечності

Назва дільниць, приміщень	Речовини, що мають обіг у виробн. ГОСТ	Агрегатний стан речов. в норм. умовах	Горючість, займистість	Показники пожежо- і вибуховонебезпечності, °С			Вибухонебезпечні суміші з повітрям		Вогнегасячі засоби	Категорія приміщення за ОНТП 34- 86	Клас приміщення (зони) і зовнішніх установок згідно з ПУЕ	Категорія об'єкта і тип зони захисту по влаштуванню грозозахисту згідно з БН 305-77
				Температура спалаху	Температура займання	Температура самозаймання	Категорія	група				
Хіміко-технологічна лабораторія №133	Деревина	тв.	горить	225	225	260	T3	ПА	ВВ-2, ВВ-5	В	В-16	II-б
	Гума	тв.	горить	-	220	-	T3	ПА	ОУ-5			

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, пожежнівідра, совкові лопати; пожежний інструмент: гаки, ломи, сокири тощо; вогнегасники) у спеціально відведеному місці, про місцерозташування якого інструктують всіх працівників лабораторії [63].

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

4.2.4 Аналіз небезпеки об'єкта

Згідно з Положенням «про аналіз небезпеки об'єкта» 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 В підкласу В2, який характеризується горінням рідких речовин розчинних у воді (спирт, ацетон та ін.).

До потенційних видів небезпеки на об'єкті належать: пожежа, вибух (усередині обладнання, будівлях або навколишньому середовищі), розрив або зруйнування обладнання, викиди шкідливих речовин, сполучення перелічених видів небезпеки.

При проведенні експериментів, можуть виникнути такі аварійні ситуації:

- розгерметизація обладнання та тари з викидом продукту, його пари та пилу у виробниче та зовнішнє середовище.
- загоряння обладнання, матеріалів, речовин.
- відключення електропостачання, яке живить засоби захисту, обривання і коротке замикання електрообладнання.
- руйнування лабораторного обладнання.

– пролиття кислот, лугу та інших хімікатів.

При виникненні аварійної ситуації потрібно негайно відключити всі споживачі від джерел живлення, огородити небезпечну зону, не допускати в неї сторонніх осіб; повідомити про те, що сталося керівника робіт. Якщо є потерпілі, надавати їм першу медичну допомогу; при необхідності викликати швидку допомогу.

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 $h=2,1-2,9 \text{ м}$, 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):

$$M_{\text{пру}} = \min \{70; 64\} = 64 \text{ чол.}; \quad (4.10)$$

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

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

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).

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

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

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

8. 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.

ВИСНОВКИ

В магістерській дисертації представлено результати критичного аналізу джерел інформації щодо цирконію (IV) оксиду та нанокompозитів на його основі. Наведено характеристику цирконію (IV) оксиду; фазові перетворення при кристалізації аморфного цирконію (IV) оксиду з утворенням наноструктури; застосування нанокompозитів цирконію (IV) оксиду в якості сорбентів для видалення іонів хрому; а також наведено огляд неорганічних сорбційно-іонообмінних матеріалів.

Наведено характеристику оксиду цирконію (IV), а також фазові перетворення при кристалізації аморфного оксиду цирконію (IV) з утворенням наноструктури. Проведено порівняльну характеристику нанокompозитів з іонообмінними матеріалами.

На основі продукційного активованого вугілля марки БАВ синтезовано препаративну партію зразків: прожареного активного вугілля $\text{BAV}_{\text{прож}}$, окисненого активного вугілля $\text{BAV}_{\text{окисн}}$ та композитів К1, К2 та К3 з вмістом ZrO_2 7, 14 та 28 % мас, відповідно.

При дослідженні характеристик синтезованих зразків, встановлено, що рН їх поверхні змінювалося в залежності від характеру обробки зразків: найвище значення рН поверхні (8,5) належить $\text{BAV}_{\text{прож}}$, а вугілля, яке оброблялось нітратною кислотою – $\text{BAV}_{\text{окисн}}$, показує найменше значення рН (6,2). рН поверхні зразків синтезованих композитів знаходиться в діапазоні від 6,7 до 7,2, і нелінійно змінюється в залежності від вмісту цирконію (IV) оксиду.

Визначено, що питома площа поверхні найменшою є у зразка вихідного вугілля ($420 \text{ м}^2/\text{г}$), а найбільшою у композита К1 ($780 \text{ м}^2/\text{г}$), причому далі, в міру зростання вмісту ZrO_2 , спостерігається зменшення $S_{\text{пит}}$, вочевидь, внаслідок заповнення внутрішнього об'єму мікро- і мезопор при його гомогенному осадженні.

Методом електронної мікроскопії зафіксовано, що агрегати цирконію (IV) оксиду, розмір яких коливається від кількох десятків нанометрів до 20-30 мкм, на поверхні активованого вугілля розподілені досить рівномірно.

Рентгенофазовим аналізом доведено присутність у складі синтезованих нанокompозитів фази ZrO_2 , кількість та інтенсивність піків якої зростає зі збільшення вмісту ZrO_2 . Вихідне активоване вугілля має аморфну структуру і на його дифрактограмі чітких максимумів немає.

Результати потенціометричного титрування показали, що і вихідні зразки активованого вугілля, і композити на його основі здатні до іонного обміну в широкому діапазоні рН, практично від 2 до 12. Результати визначення ПСОЄ та ПДОЄ показали, що катіоно- та аніонообмінна ємність всіх досліджених зразків порівняно невисока. $PCOE_{он-}$ синтезованих композитів при збільшенні вмісту ZrO_2 зростає, а $PCOE_{н+}$ зменшується. Здатність до обміну катіонами найбільша у вихідного вугілля (1,3 мкмоль/г), що піддавалось прожарюванню, трохи менша – у окисненого (1,1 мкмоль/г).

Вивчення кінетики адсорбції Cr^{6+} на $BAV_{прож}$ і на нанокompозиті КЗ показало, що адсорбційна рівновага встановлюється вже після години контакту з адсорбатом, що пояснюється високою дисперсністю зразків.

Дослідження ступеня вилучення Cr^{6+} в однакових умовах за різної маси адсорбенту виявило, що оптимальною дозою адсорбенту є 0,5 г на 50 см³ очищеного розчину.

Експериментально підтверджено, що адсорбція Cr^{6+} найкраще перебігає в кислих розчинах. Ступінь вилучення при рН 1,5 найбільший в порівнянні з рН 4,0 та рН 5,5 для всіх досліджуваних концентрацій.

Експериментально отримані ізотерми сорбції, свідчать, що адсорбція іонів Cr^{6+} на поверхні досліджених зразків вугілля і композитів на його основі перебігає в один шар і є досить інтенсивною, особливо в області кислих рН. Найактивнішим поглиначем хрому серед композитів виявився композит з найменшим вмістом цирконію (IV) оксиду – К1; дещо нижчу

сорбційну активність показав зразок К2, а композит з найбільшим вмістом цирконію (IV) оксиду – К3 за своєю адсорбційною здатністю виявився навіть слабкішим в порівнянні із зразком вихідного активного вугілля.

Досліджено адсорбційну здатність синтезованих зразків по відношенню до барвників: метилового оранжевого, конго-червоного, метиленового-голубого. При дослідженні ступеня вилучення барвників в однакових умовах за різної маси адсорбенту встановлено, що оптимальною дозою адсорбенту є 0,5 г на 50 см³ очищеного розчину.

Вивчення кінетики адсорбції барвників показало, що адсорбційна рівновага встановлюється після години контакту з адсорбатом.

Виявлено, що БАВ_{прож} має високу адсорбційну здатність, як для вилучення аніонно- так і катіоннообмінних барвників, ступінь вилучення досягнув 97-100 %. Питома адсорбція БАВ_{прож} при вилученні конго-червоного з водних розчинів досягнула значення 40 мг/г.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Белов С. В. Охорона навколишнього середовища / С. В. Белов, Ф. А. Барбінов, А. Ф. Козьяков [та ін.] – М. : Вища шк., 1991. – 339с.
2. Парфит Г. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел / Г. Парфита, К. Рочестер. – М. : Мир, 1986. – 488 с.
3. Гумницький Я. М. Сорбція іонів хрому із водних розчинів природним клиноптилолітом [Текст] / Я. М. Гумницький, О. В. Сидорчук // Національний університет «Львівська політехніка». – 2013. – С. 303-305.
4. Воронов Ю.В. Водоотведение и очистка сточных вод / Ю.В. Воронов. – учебник для студентов ВУЗов. – Изд. 4-е, доп. и перераб. – М., 2006. – 704 с.
5. Витяг хрому зі стоків шкіряного виробництва [Електронний ресурс]: – режим доступу:
http://ua-referat.com/Витяг_хрому_зі_стоків_шкіряного_виробництва
6. Печенюк С. И. Сорбция фосфат-ионов на оксигидроксидах Fe(III), Zr(IV) и Cr(III) из водных растворов электролитов [Текст] / С. И. Печенюк, Ю. П. Семушина // Журн. физ. химии, 2007. – №8. – С. 1473-1479.
7. Бовсуновський Є. О. Вплив параметрів кислотної активації суглинку темно-бурого на його сорбційні властивості щодо іонів хрому (III) [Текст] / Є. О. Бовсуновський, О. В. Рябчевський, Ю. Я. Годовська, О. Г. Личманенко // Охорона навколишнього середовища. – 2012. – С. 123-125.
8. Fedenko Yuriy, Physico-chemical and sorptive properties of nanocomposites based on zirconium (IV) oxide / Yuriy Fedenko, Tatiana Dontsova, Igor Astrelin // Chemistry& chemical technology. – Vol. 8, № 1. – 2014. – P. 51-55.
9. Chevalier J. What future of zirconia as a biomaterial? [Text] / J. Chevalier // Biomaterials. – 2006. – № 27. – P. 535–543.

10. Kou W. Biomaterials based on zirconium (IV) oxide [Text] / W. Kow, M. Molin, J. Sjogren // J. Oral Rehabil. – 2006. – № 37. – P. 117-125.
11. Kem M. Bonding to zirconia ceramic: adhesion methods and their durability. [Text] / M. Kem, S.M. Wegner // Dental Materials. – 1998. – № 14. – P. 64–71.
12. Шабанова Н. А., Химия и технология нанодисперсных оксидов [Текст] / Н. А. Шабанова, В. В. Попов, П. Д. Саркисов. – М. : ИКЦ “Академкнига”, 2006. – 312 с.
13. Nawaz T. M. Facile synthesis and characterization of monocrystalline cubic ZrO_2 nanoparticles [Text] / T. M. Nawaz, L. Gorgishvili, J. Li et. al. // Solid State Sciences. – 2007. – № 10. – P. 1–5.
14. Феденко Ю. М., Нанокompозити на основі цирконію (IV) оксиду та їх використання для очищення води [Електронний ресурс] / Ю. М. Феденко // Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук, НТУУ «КПІ» – 2014. [С. 13-18]. – Режим доступу:
http://www.google.com.ua/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=2&ved=0CCYQFjAB&url=http%3A%2F%2Frada.kpi.ua%2Ffiles%2Fdissertation%2Fdis_Fedenko_Yu.M.doc&ei=kAyWVNWfH-f5ygPxx4L4Dg&usg=AFQjCNFNtU-XUSv8vY8mjtym0B7Vk0vhaw&sig2=EMj_t9z87AO1EvkL4pAVNg&bvm=bv.82001339,d.bGQ
15. Матеріал з Вікіпедії, Оксид цирконію [Електронний ресурс] / Режим доступу:
http://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%9E%D0%BA%D1%81%D0%B8%D0%B4_%D1%86%D0%B8%D1%80%D0%BA%D0%BE%D0%BD%D1%96%D1%8E
16. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии [Текст] / А. И. Гусев // М. : ФИЗМТЛИТ, 2005. – 416 с.
17. Верещак В. Г., Процессы стабилизации высокотемпературных кристаллических модификаций диоксида циркония [Текст] / В. Г.

- Верещак, Н. Г. Нестеренко // Вопросы химии и химической технологии. – 2009. – № 3. – С. 149–154.
18. Wang D. X. Synthesis of SnO₂ Nanoparticles with Varying Particle Sizes and Morphologies by Hydrothermal Method / D. X. Wang et al. // Advanced Materials Research. – 2012. – Vol. 415. – № 4. – P. 585—589.
 19. Song X. Grain growth kinetics of SnO₂ nanocrystals Synthesized by precipitation method / X. Song et al. // J. of Wuhan University of Technology: Mater. Sci. Ed. – 2010. – Vol. 25. – № 6. – P. 929—934.
 20. Alizadeh O. Low temperature ethanol gas sensor based on SnO₂/MWNTs nanocomposite / O. Alizadeh et al. // World Academy of Science, Engineering and Technology. – 2009. – № 49. – P. 185—188.
 21. Копица, Г. П. Фрактальные свойства ксерогелей гидратированного диоксида циркония [Электронный ресурс] / Г. П. Копица, С. В. Григорьев, В. К. Иванов, О. С. Полежаева. – Режим доступа: <http://ins.pnpi.spb.ru/fractal1/>
 22. Габелков С. В., Фазовые превращения при нанокристаллизации аморфного оксида циркония [Текст] / С. В. Габелков, Р. В. Тарасов, Н. С. Полтавцев, Д. С. Логвинков // Вопросы атомной науки и техники. – 2004. – № 3 – С. 116-121.
 23. Габелков, С. В. Кинетика кристаллизации наночастиц аморфного оксида циркония [Текст] / С. В. Габелков // Доп. Нац. Акад. наук України . – 2011. – № 7. – С. 83-89.
 24. Габелков, С.В. Эволюция структурной организации наноразмерного ксерогеля гидроокиси циркония при прессовании [Текст] / С. В. Габелков, Р. В. Тарасов, М. П. Старолат // Физика и техника высокого давлений. – 2009. – № 3. – С. 94-110.
 25. Сухарев, С. Б. Синтез, свойства оксидгидратов металлов и их применение в сорбционных и каталитических процессах [Электронный ресурс] / С. Б. Сухарев // Ур. гос. техн. ун-т, Екатеринбург – 2008. – 180 с. – Режим доступа: <http://www.dslib.net/tecnologia->

radioelementov/sintez-svoystva-oksidgidratov-metallov-i-ih-primenenie-v-sorbcionnyh-i.html

26. А. Б. Ярославцев, Ионный перенос в мембранных и ионообменных метериалах / Ярославцев А. Б., Никоненко В. В., Заболоцкий В. И. // Успехи химии 72 (5). – 2003. – С. 438 – 470.
27. Eguchi K. Sorption of nitrogen oxides on $\text{MnO}_y - \text{ZrO}_2$ and $\text{Pt} - \text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ [Text] / K. Eguchi, T. Kondo, T. Hayashi et. al. // Applied Catalysis B: Environmental. – 1998. – Vol. 16. – № 1. – P. 69–77.
28. Ren Z. Adsorptive removal of arsenic from water by an iron – zirconium binary oxide adsorbent [Text] / Z. Ren, G. Zhang, J. Paul Chen // Journal of Colloid and Interface Science. – 2011. – Vol. 358.– P. 230–237.
29. Kikuyama S. SO_x sorption – desorption characteristics by ZrO_2 -based mixed oxides [Text] / S. Kikuyama, Asako Miura, Ryuji Kikuchi et. al. // Applied Catalysis A: General. – 2004. – Vol. 259. – № 2. – P. 191–197.
30. Кучук И.С. Структурные превращения в нанокompозите $\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ в процессе термической обработки [Текст] / И.С. Кучук, О.В. Альмяшева / Наносистемы: Физика, Химия, Математика. – 2012. – №3. – С. 123–129.
31. Cho D. Monocliniclike local atomic structure in amorphous ZrO_2 thin film [Text] / D. Cho, H. Jung, J. Kim et. al. // Appl. Phys. Lett. – 2010. – № 97. P. 3-9.
32. De Vicente F.S. Crystalline and amorphous ZrO_2 nanoparticles obtained by sol – gel microwave hydrothermal method [Text] / F.S. De Vicente, L.D.S Alencar, D.R. Vollet et. al. // UNESP. – 2007. – № 1 – P. 278–283.
33. Sikaily A.E. Removal of toxic chromium from waste water using green alga *Ulva lactuca* and its activated carbon [Text] / A.E. Sikaily, A.E. Nemr, A. Khaled, O. Abdelwehab // J. Hazard. Mater. – 2007. – № 148 – P. 216-228.
34. Monser L. Modified activated carbon for the removal of copper, zinc, chromium and cyanide from wastewater [Text] / L. Monser, N. Adhoum // Sep. Purif. Technol. – 2002. – № 26 – P. 137-146.

35. Tazrouti N. Chromium (VI) adsorption onto activated sulfate lignin [Text] / Nassima Tazrouti, Moussa Amrani // Water Practice & Technology. – 2009. – Vol. 4. – № 2. – P. 77-89.
36. Attia A.A. Adsorption of ion (VI) by acid activated carbon [Text] / A. A. Attia, S.A. Khedr, S. A. Elkholy // Braz. J. Chem. engin. – 2010. – № 01. – P. 183-193.
37. Burillo G. Adsorption of Chromium(VI) on Radiation Grafted N,N-dimethylammonioethylmethacrylate onto Polypropylene, from Aqueous Solutions [Text] / Guillermina Burillo, Juan Serrano-Gomez, and Juan Bonifacio-Martinez // J. Mex. Chem. Soc. – 2013. – 57(2). – P. 80-84.
38. B. Veena Devi Adsorption of Chromium on Activated Carbon Prepared from Coconut Shell [Text] / B. Veena Devi, A.A. Jahagirdar, M.N. Zulfiqar Ahmed // International Journal of Engineering Research and Applications. – 2012. – Vol. 2, Iss. 5. – P. 364-370.
39. Mohan D. Trivalent chromium removal from wastewater using low cost activated carbon derived from agricultural waste material and activated carbon fabric cloth [Text] / D. Mohan, K.P. Singh, V.K. Singh // J. Hazard. Mater. 2006. Vol. 335. – P. 280-295.
40. Gueu S. Heavy Metals removal in aqueous solution by activated carbons prepared from coconut shell and seed shell of the palm tree [Text] / S.Gueu, B.Yao, K.Adouby and G.Ado // Journal of applied Sciences. – 2003. – 6(13). – P. 2789-2793.
41. Gholipour M. Hexavalent chromium removal from aqueous solution via adsorption on granular activated carbon: adsorption, desorption, modeling and simulation studies [Text] / Mina Gholipour, Hassan Hashemipour, Maryam Mollashahi // Journal of Engineering and Applied Sciences. – 2011. – Vol 6. – № 9. – P. 10-18.
42. Leyva-Ramos R. Adsorption of chromium (VI) from water solution onto organobentonite [Text] / Roberto Leyva-Ramos, Araceli Jacobo-Azuara, Oliva L. Torres-Rivera, Rosa M. Guerrero-Coronado, Maria S. Berber-

- Mendoza, Pedro Alonso-Davila // J. Environ. Eng. Manage. – 2008. – 18(5). – P. 311-317.
43. Виноградов С. С. Экологически безопасное гальваническое производство / С. С. Виноградов под ред. В. Н. Кудрявцева. – М. : Глобус, 1998. – 302 с.
44. Dermentzis K. Removal of nickel, copper, zinc and chromium from synthetic and industrial wastewater by electrocoagulation / K. Dermentzis, A. Christoforidis, E. Valsamidou // International journal of environmental sciences. – 2011. – Vol. 1, Iss. 5. – P. 697-710.
45. Jafari A. J. Treatment of hexavalent chromium by using a combined Fenton and chemical precipitation process / A. J. Jafari, S. Golbaz, R. R. Kalantary // Journal of Water Reuse and Desalination. – 2013. – Vol. 3, Iss. 4. – P. 373-380.
46. Kabir J. Removal of chromate in trace concentration using ion exchange from tannery wastewater / J. Kabir, S. E. Ogbeide // International Journal of Environmental Research. – 2008. – Vol. 2, Iss. 4. – P. 377-384.
47. Rengaraj S. Removal of chromium from water and wastewater by ion exchange resins / S. Rengaraj, Kyeong-Ho Yeon, Seung-Hyeon Moon // Journal of Hazardous Materials. – 2011. – Vol. 87, Iss. 1-3. – P. 273-287.
48. Снукишкис Ю.Ю. Очистка стоков гальваноцехов обратным осмосом (Создание рециркуляции при хромировании) / Ю.Ю. Снукишкис // Тр. АН ЛитССР. – 1983. – С. 47-54.
49. Khatoon N. Removal of hexavalent chromium from synthetic waste water using synthetic nano zero valent iron as adsorbent / N. Khatoon, A. Husain Khan, V. Pathak, N. Agnihotri, M. Rehman // International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology. – 2007. – Vol. 2, Iss. 11. – P. 6140-6149.
50. Rahmani A. R. Hexavalent chromium removal from aqueous solution by adsorption onto synthetic nano size zerovalent iron / A. R. Rahmani, M. T.

- Samadi, R. Noroozi // World academy of Science Engineering and Technology. – 2011. – Vol. 74, P. 80-83.
51. Leyva-Ramos R. Adsorption of chromium (VI) from water solution onto organobentonite / R. Leyva-Ramos, A. Jacobo-Azuara, P. Alonso-Davila [ete.] // J. Environ. Eng. Manage.. – 2008. - Vol. 18, Iss. 5. – P. 311-317.
52. Shanna D.C. Cleaning of sewages from salts of chrome by carbon absorbent / D.C. Shanna, C.F. Forster // Water S.Afr. – 1996. – № 2. – P.153-160.
53. Jones F. Ionic of chromates extraction / F. Jones // Effluent and Water Treat. J. – 1979. – № 9. – С. 483-485.
54. Yolanda M. Biosorption of antimony and chromium species by *Spirulina platensis* and *Phaseolus*. Applications to bioextract antimony and chromium from natural and industrial waters / M. Yolanda // Analyst. – 1998. – №7. – P. 1593-1598.
55. Баранов А. Н. Электрохимические методы очистки сточных вод промышленных предприятий / А. Н. Баранов // Вестн. Иркут, гос. техн. ун-та. - 2007. – Ч. 1, № 1. – С. 13-14.
56. Запольський А. К. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод / А. К. Запольський, Н. А. Мішкова-Клименко, І. М. Астрелін та ін. – К. : Лібра, 2000. – 552 с.
57. Shanna D.C. Cleaning of sewages from salts of chrome by carbon absorbent / D.C. Shanna, C.F. Forster // Water S.Afr. – 1996. – №2. – P.153-160.
58. Методичні вказівки до виконання 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» [Текст] / А. Т. Орленко, Н. А Праховнік, Ю. О. Полукаров – К. : НТУУ «КПІ», 2012. – 62 с.
59. Макаров Г. В. Охрана труда в химической промышленности [Текст] / Г. В. Макаров, А. Я. Васин, Л. К. Маринина. – М. : Химия, 1989. – 497 с.

60. Муравьева С. И. Справочник по контролю вредных веществ в воздухе [Текст] / С. И. Муравьев. – М. : Химия, 1988. – 320 с.
61. Безпамятнов, Г.П. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде: справочная литература. / Г.П. Безпамятнов, Ю.А. Кротов. – Л. : Химия, 1985. – 528 с.
62. Ткачук К. Н. Основи охорони праці: підручник. / К. Н. Ткачук, М. О. Халімовський, В. В. Зацарний, Д. В. Зеркалов; за ред. К.Н. Ткачука і М. О. Халімовського. – К. : Основа. 2006 – 448 с.
63. Иванов Б. И. Пожарная безопасность в химических лабораториях [Текст] / Б. И. Иванов. – М. : Химия, 1988. – 112 с.

Додатки