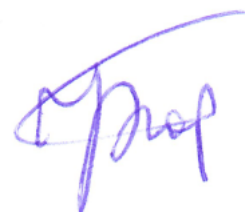


Міністерство освіти і науки України  
Сумський державний університет



**БОРДУН ІГОР МИХАЙЛОВИЧ**

УДК 504:556.1:543.5:628.1.038(043.3)

**НАУКОВО-МЕТОДИЧНІ ОСНОВИ  
ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНИХ ТЕХНОЛОГІЙ ВОДОПІДГОТОВКИ  
З ВИКОРИСТАННЯМ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ МЕТОДІВ**

Спеціальність 21.06.01 – екологічна безпека

**АВТОРЕФЕРАТ**  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
доктора технічних наук

Суми – 2020

**Дисертація є кваліфікаційною науковою працею на правах рукопису.**

Робота виконана на кафедрі екології та збалансованого природокористування Національного університету «Львівська політехніка» Міністерства освіти і науки України.

Науковий консультант – доктор технічних наук, професор  
**Мальований Мирослав Степанович**,  
Національний університет «Львівська політехніка»  
Міністерства освіти і науки України,  
завідувач кафедри екології та збалансованого  
природокористування, м. Львів.

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор  
**Мандрик Олег Миколайович**,  
Івано-Франківський національний технічний університет  
нафти і газу Міністерства освіти і науки України,  
перший проректор, м. Івано-Франківськ;

доктор технічних наук, професор  
**Юрченко Валентина Олександрівна**,  
Харківський національний університет будівництва  
та архітектури Міністерства освіти і науки України,  
завідувач кафедри безпеки життєдіяльності та  
інженерної екології, м. Харків;

доктор технічних наук, доцент  
**Гурець Лариса Леонідівна**,  
Сумський державний університет Міністерства освіти  
і науки України, доцент кафедри екології  
та природозахисних технологій, м. Суми.

Захист дисертації відбудеться 16 жовтня 2020 р. об 11 год 00 хв на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 55.051.04 в Сумському державному університеті за адресою: 40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2, корп. Ц, ауд. 219.

Із дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Сумського державного університету за адресою: 40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2, а також на сайті спеціалізованої вченої ради Д 55.051.04 за електронною адресою: <https://sumdu.edu.ua/uk/science/science-info/scientific-infrastructure/specialized-council/102-55-051-04.html>.

Автореферат розісланий 15 вересня 2020 року.

Учений секретар  
спеціалізованої вченої ради Д 55.051.04

І. Ю. Аблєєва

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Раціональне використання природних ресурсів, серед яких водні займають ключове місце, є одним із важливих пріоритетів екологічної безпеки. Тому стратегія використання водних ресурсів для запобігання негативному впливу на довкілля (і людину, як його невід'ємну частину) має будуватись на принципах мінімізації застосування в антропогенній виробничо-господарській діяльності водорозчинних хімічних сполук та тонкодисперсних нанорозмірних частинок. Такій стратегії відповідають досліджувані в дисертації технологічні підходи: використання безреагентних методів водопідготовки, синтез високопористих адсорбентів чи матеріалів для електродних технологій із рослинних відходів (продуктів сільськогосподарського виробництва чи харчової промисловості). Вказані методи сприяють успішній утилізації таких відходів, ощадному використанню невідновлювальної сировини, а також є основою для низки екологічно безпечних технологій отримання і застосування високоактивних розчинів та адсорбентів зі специфічними функціональними властивостями. Розвиток технологій отримання ефективних високопористих матеріалів зі специфічними властивостями в результаті переробки відходів рослинного походження уможливить зменшення потреби держави у традиційно застосовуваному активованому вугіллі (АВ) та відмову від дорогого імпорту. Енергетична стратегія розвитку на період до 2030 року, затверджена Кабінетом Міністрів України, а також ратифікація Паризької угоди вимагають розроблення та впровадження ефективних видів відновлювальних джерел енергії та інноваційних екологічно безпечних технологій. Вирішити ці завдання можна за наявності глибокого розуміння змін та перетворень, які відбуваються у водних розчинах за умови дії на них зовнішніх електричних полів та в біоматеріалах у процесі синтезу з них АВ та подальшого його модифікування. Важливим є пошук таких видів відходів рослинної сировини, які дали б змогу отримувати біовуглець із неординарними електроємнісними чи/і адсорбційними характеристиками, а також встановлення оптимальних способів модифікування цього біовуглецю, комплексні дослідження його структури та фізико-хімічних властивостей. Саме ці значущі питання, які сприяють зміцненню екологічної безпеки України, і є предметом досліджень у дисертаційній роботі.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота відповідає науковому напрямку «Природоохоронні технології з використанням природних дисперсних сорбентів та мінеральних добрив пролонгованої дії» кафедри «Екологія та збалансоване природокористування» Національного університету «Львівська політехніка» і виконана згідно з планом науково-дослідних робіт кафедри, пов'язаних з тематиками «Природоохоронні технології очищення рідинних середовищ адсорбційними (селективними) методами» (номер державної реєстрації 0108U001387) та «Фізико-хімічні методи водопідготовки для технологічних процесів та модифікації матеріалів» (номер державної реєстрації 0113U005278). Окремі результати дисертаційного дослідження одержані під час виконання робіт у рамках проєкту Науково-технологічного центру в Україні № 818 «Development of a New Battery System for the Storage of Renewable

Solar Energy (Розробка нової системи батарей для збереження відновлюваної сонячної енергії)», за госпдоговірною темою «Пошук нових підходів до створення літєвих джерел живлення нового покоління» (договір № 0012, код «Фаєтон»), у комплексному проєкті «Розроблення вимірювальних засобів та нових методів оперативного контролю інтегральних параметрів забруднення водних середовищ» за участю НУ «Львівська політехніка», Вінницького НТУ та Тернопільського НТУ ім. І. Пулюя (номер державної реєстрації 0114U004313, код «ДБ/Еколог»), за держбюджетною науково-дослідною темою Міністерства освіти та науки України «Супрамолекулярний дизайн наноструктур для надвисокоємних функціонально-гібридних накопичувачів енергії з електрохімічними і квантовими механізмами» (номер державної реєстрації 0118U000272, код «ДБ/Імпульс»).

**Мета і завдання дослідження.** *Мета* роботи – розробити науково-методичні основи технологій водопідготовки та очищення стоків у результаті застосування інноваційних фізико-хімічних методів (електрохімічної активації (ЕХА), синтезу нанопористих біовуглецевих структур, модифікування їх енергетичної топології та фрактальної будови), що забезпечують дотримання нормативів шкідливого впливу на довкілля.

Для досягнення мети було сформульовано та вирішено такі *завдання*:

- здійснити теоретичний аналіз та підтвердити експериментально потенційну небезпеку для довкілля загалом та живих організмів зокрема забруднень у вигляді наночастинок (НЧ), які розосереджені у водному середовищі, та розробити методіку екологічного моніторингу такого виду забруднень;

- задля створення екологічно безпечних реагентів для реалізації природоохоронних технологій розробити нові енергоощадні методи контролю протікання процесу ЕХА водних розчинів, провести критичний аналіз наявних методів збереження метастабільних властивостей аноліту і католіту та запропонувати оптимальні підходи у виборі цих методів;

- розробити екологічно безпечні технології отримання води замішування без використання хімічних модифікаторів за умови збереження нормованих фізико-механічних характеристик гіпсового каменю в будівельній галузі та екологічно безпечного дезінфектанту для дифузійних апаратів у цукровому виробництві;

- з метою утилізації рослинних відходів шляхом використання їх як сировини для виробництва ефективних сорбентів для природоохоронних технологій проаналізувати фізико-хімічні характеристики відходів та дослідити оптимальні умови синтезу з них активованого біовуглецю;

- дослідити очищення стічних вод від барвників різними видами АВ, ідентифікувати отримані експериментально ізотерми адсорбції теоретичним моделям та встановити роль мезопор у підвищенні адсорбційної здатності АВ;

- для підвищення ефективності адсорбційного очищення стічних вод від нафтових забруднень дослідити оптимальні умови та режими ультразвукового (УЗ) впливу на активований біовуглець, який підвищує його адсорбційну здатність;

- на основі моделювання ізотерм адсорбції барвників із забруднених стоків розробити спосіб визначення характеристик поверхні нанопористих вуглецевих матеріалів;

– провести комплексні дослідження можливостей застосування вуглецевих матеріалів, які синтезовані з рослинних відходів, в інноваційних природоохоронних технологіях та встановити вплив УЗ на їхні поляризаційні властивості;

– для встановлення перспективи застосування АВ в екологічно безпечній технології виробництва від’ємних електродів несиметричних суперконденсаторів (СК) дослідити зміну вольт-фарадних характеристик за додатної та від’ємної поляризації АВ, модифікованого УЗ впливом;

– з метою відбору вузьких фракцій для застосування в різних природоохоронних технологіях розробити метод ефективної електроаеросепарації АВ та провести апробацію методу в дослідно-промислових умовах.

**Об’єкт дослідження** – стан екологічної безпеки гідросфери.

**Предмет дослідження** – процеси одержання електрохімічно активованих водних розчинів, нанопористих біовуглеців, а також процеси ультразвукового впливу на синтезовані адсорбенти у кавітаційному та докавітаційному режимах.

**Методи дослідження.** Теоретичною та методологічною основою дослідження були положення та висновки, які містяться у працях українських та іноземних вчених у галузі розробки екологічно безпечних технологій. У проведених експериментальних дослідженнях для ідентифікації даних використовувались: потенціометричне (іонометричне) визначення значення рН та окисно-відновного потенціалу (ОВП) для встановлення параметрів водних розчинів до і після ЕХА; пряма кондуктометрія для дослідження електропровідності водних розчинів, люмінесцентний аналіз та спектрофотометрія для дослідження релаксаційних процесів і контролю появи небезпечних сполук у розчинах при модифікуванні; термометрія та термографія для дослідження розподілу температур у камерах електрохімічного реактора; клиновидна дегідратація для встановлення характеру взаємодії молекул білка з НЧ; методики встановлення міцності на стиск та згин гіпсового каменю та терміни тужавіння гіпсового тіста для дослідження впливу способу підготовки води замішування на властивості гіпсових виробів; мікробіологічний аналіз для дослідження ефективності розробленого дезінфектанта; прецизійна порометрія для дослідження пористої структури синтезованого АВ; рентгенівська дифрактометрія для дослідження структури синтезованого і модифікованого АВ; метод малокутового розсіяння рентгенівських променів (МРРП) для дослідження пористої і фрактальної будови АВ; скануюча електронна мікроскопія для встановлення особливостей досліджуваних зразків на мікрорівні; метод рентгенівського мікроаналізу для визначення елементного складу АВ; титриметричний метод для визначення складу поверхні АВ; метод адсорбції барвників із водних розчинів для дослідження адсорбційної ємності АВ; імпедансна спектроскопія, циклічна вольтамперометрія та хронопотенціометрія для дослідження характеру протікання електрохімічних процесів у СК.

**Наукова новизна** отриманих результатів:

*вперше*

– теоретично обґрунтовано та експериментально доведено ефективність екологічно безпечних способів дезінфекції в цукровому виробництві на основі ЕХА розчинів хлориду натрію з використанням досліджених механізмів взаємодії

активованих водних розчинів та водних розчинів, що містять розосереджені НЧ, із білковими молекулами, що сприяло підвищенню рівня екологічної безпеки цих виробництв;

– з метою ефективної утилізації рослинних відходів та створення перспективних сорбентів для очищення водних середовищ, щоб підвищити екологічну безпеку, досліджено придатну до УЗ модифікації електронну структуру та фрактальну будову нанопористого біовуглецю, синтезованого зі стовбурів і листя кукурудзи та бурякового жому після активаційної карбонізації, що дає можливість значно підвищити функціональну гібридизацію та сорбційну ємність біовуглецю відносно забруднень водних середовищ;

– теоретично обґрунтовано та експериментально доведено механізм модифікування активованого вугілля для застосування його в природоохоронних технологіях, показано, що максимальні значення ємності нанопористих біовуглеців відносно накопичення заряду спричинені зміщенням рівня Фермі в енергетичну ділянку, яка характеризується підвищеною густиною станів делокалізованих електронів, і не пов'язані зі зміною площі поверхні адсорбційних пор;

– з метою підвищення екологічної безпеки гідросфери та очищення водних середовищ синтезовано (за двостадійною методикою) й успішно апробовано новий тип сорбенту – модифікований біовуглець (сировина – буряковий жом і стовбури та листя кукурудзи) із магнітними властивостями та високою адсорбційною ємністю відносно забруднень у поєднанні зі зручною сепарацією його з водних розчинів;

*набули подальшого розвитку*

– теоретичні основи екологічного моніторингу дії розосереджених у водному середовищі НЧ на живі організми (що дає змогу ідентифікувати стан екологічної безпеки екосистем), активації водного розчину електричним полем у діафрагмових електролізерах за постійної напруги живлення (що уможливило реалізацію екобезпечних технологій на основі отриманих розчинів), дослідження процесів релаксації в розчинах, які були активовані електрохімічно (що забезпечує екологічну безпеку процесів, де вони використовуються).

### **Практичне значення одержаних результатів:**

1) створено ефективну технологію модифікування поверхні біовуглецю водними розчинами, активованими в електричному полі, яка захищена патентом України і дозволяє забезпечити у разі її реалізації високий рівень енерго- та ресурсозбереження;

2) створено й успішно апробовано захищений патентом метод контролю процесу ЕХА водних розчинів з широким набором вхідних параметрів на основі відстежування зміни сили струму, який протікає крізь електролізер, за постійної напруги на електродах. Метод дозволяє зменшити енергозатратність одержання промислових водних розчинів за умови одночасного підвищення їхньої ефективності, а також провести оптимізацію процесу ЕХА водних розчинів;

3) розроблена та апробована на Чортківському цукровому заводі ТзОВ «Радехівський цукор» технологія виробництва і застосування у промислових умовах екобезпечного дезінфектанту на основі анолізу водних розчинів хлориду натрію, що підтверджено відповідним актом. Технологію рекомендовано для широкого

використання завдяки простоті впровадження в наявні промислові схеми та низькій собівартості і обладнання, і самих робочих розчинів;

4) успішно апробовано технологію синтезу та модифікування біовуглеців з нанопористою структурою, які можна застосовувати як високоефективні сорбенти для очищення водних середовищ від забруднень, а також як електродний матеріал для виготовлення СК підвищеної питомої ємності. Практична цінність підсилюється функціональною гібридизацією обох напрямів застосування біовуглеців;

5) результати дисертаційної роботи передані для впровадження в Державне підприємство «Сумський державний науково-дослідний інститут мінеральних добрив та пігментів» – для очистки стоків від барвників за допомогою активованого вугілля з відходів сільського господарства (акт впровадження від 21.11.2018), ТзОВ «ПАНСЕМАЛ» – для використання у приготуванні гіпсових розчинів (акт впровадження від 03.03.2020) та в ЛОО «Всеукраїнська екологічна ліга» – для моніторингу впливу НЧ на живі організми (акт впровадження від 30.01.2020);

б) матеріали дисертації використовуються в навчальному процесі НУ «Львівська політехніка» під час підготовки спеціалістів за спеціальністю 101 – екологія у програмі курсів «Техноекологія», «Біомоніторинг навколишнього середовища» та «Технологія підготовки питної води» (акт впровадження від 13.02.2020).

**Особистий внесок здобувача.** Особисто здобувачем визначено основні напрями досліджень для підвищення екологічної безпеки процесів водопідготовки та водоочищення, утилізації рослинних відходів та забезпечення ресурсо- й енергозбереження у водокористуванні. У всіх наукових роботах, опублікованих у співавторстві, автор дисертації безпосередньо брав участь у постановці завдань, проведенні експериментальних та теоретичних досліджень, обробці, аналізі, інтерпретації результатів, формулюванні висновків робіт. Зокрема, експериментальні роботи щодо дослідження ЕХА розчинів проводились разом з аспірантом В. В. Пташником, дослідження модельних розчинів білка – разом з аспіранткою М. В. Сардигією, а дослідження біовуглецевих матеріалів – разом з аспіранткою М. М. Садовою. Внесок автора у працях, опублікованих у співавторстві, наведений у списку праць за темою дисертації.

**Апробація результатів дисертації.** Основні наукові положення і результати дисертаційної роботи доповідались та обговорювались на міжнародних наукових конференціях, симпозіумах і семінарах: II Міжнародній конференції «Фізичні методи в екології, біології та медицині» (м. Львів-Ворохта, вересень 2009 р.), Міжнародній науково-технічній конференції «Фундаментальні та прикладні проблеми сучасних технологій» (м. Тернопіль, травень 2010 р.), III Міжнародній конференції «Фізичні методи в екології, біології та медицині» (м. Львів-Шацьк, вересень 2010 р.), X та XI Міжнародній науково-практичній конференції «Ресурси природних вод Карпатського регіону» (м. Львів, травень 2011 р., травень 2012 р.), II Міжнародному конгресі «Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування» (м. Львів, вересень 2012 р.), Міжнародній науково-практичній конференції «Вода і довкілля» (м. Київ, листопад 2012 р.),

Міжнародному науково-технічному семінарі «Системи контролю навколишнього середовища» (м. Севастополь, вересень 2012 р.), Міжнародній науково-технічній конференції «Новітні науково-технічні рішення в цукровій промисловості» (м. Львів-Варшава, березень 2013 р.), Міжнародній міждисциплінарній науковій конференції «Біологічно активні речовини і матеріали: фундаментальні та прикладні питання отримання та застосування» (м. Новий Світ, травень 2013 р.), VII, VIII, IX Українсько-польській науково-практичній конференції «Електроніка та інформаційні технології» (м. Львів-Чинадієво, серпень 2015 р., серпень 2016 р., серпень 2017 р.), Науково-технічній конференції «Мікро- і нанонеоднорідні матеріали: моделі та експеримент» (м. Львів, вересень 2015 р.), International scientific conference «New trends in the ecological and biological research» (Presov, Slovak republic, September 2015), VI Міжнародній науково-технічній конференції «Новітні науково-технічні рішення в цукровій промисловості» (Крушвіца, Польща, квітень 2016 р.), 16th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2016 «Ecology and environmental protection» (Albena, Bulgaria, June 2016), 16th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2016 «Green Extended Scientific Sessions» (Vienna, Austria, November 2016), 18th International multidisciplinary scientific geoconference SGEM 2018 (Albena, Bulgaria, June 2018), V Міжнародному конгресі «Сталий розвиток. Енергоощадність. Збалансоване природокористування» EPESSEM'2018 (м. Львів, вересень 2018 р.), XXVIII symposium środowiskowe «Applications of Electromagnetics in Modern Techniques and Medicine» PTZE 2018 (Racławice, Poland, September 2018), Міжнародній науково-практичній конференції «Нанотехнології та наноматеріали» НАНО-2019 (м. Львів, серпень 2019 р.), II Міжнародному науковому симпозиуму «Сталий розвиток – стан та перспективи» SDEV'2020 (м. Львів-Славське, лютий 2020 р.).

**Публікації.** За матеріалами дисертації опубліковано 60 праць, зокрема 33 статті, з яких 17 – у наукових фахових виданнях України, 11 статей – у виданнях, що індексуються наукометричними базами даних Scopus та/або Web of Science, 5 статей опубліковано в інших виданнях, 25 матеріалів і тез доповідей на конференціях, з яких 3 публікації – у виданнях, що індексуються у Web of Science, одержано 2 патенти України.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертація складається з анотації, вступу, шести розділів, висновків, списку використаних джерел, що містить 501 найменування на 56 сторінках, та 3 додатки на 17 сторінках. Загальний обсяг дисертації становить 430 сторінок, основна частина має 312 сторінок, 43 таблиці та 138 рисунків.

## **ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ**

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертації, сформульовано мету і завдання роботи, визначено об'єкт та предмет дослідження, наукову новизну одержаних результатів та їхнє практичне значення, викладено особистий внесок дисертанта, наведено відомості про апробацію результатів роботи і кількість публікацій.

У **першому розділі** на основі літературних даних розглянуто концепційні підходи до забезпечення екологічної безпеки держави, яка ґрунтується передусім на



раціональному використанні природних ресурсів, тобто комплексному, економічно ефективному їх використанні в поєднанні з вимогами охорони навколишнього природного середовища. Для цього проаналізовано наявні екологічно безпечні технології водопідготовки з використанням фізико-хімічних методів, розглянуто шляхи утилізації відходів біосировини для розв'язання проблем водоочистки та енергетики. Цим питанням присвячені наукові праці багатьох українських і зарубіжних учених: В. М. Бахіра, Є. Ю. Беляєва, В. В. Гончарука, Л. Л. Гурець, М. С. Мальованого, О. М. Мандрика, В. Г. Петрука, Л. Д. Пляцука, В. М. Шмандія, В. О. Юрченко, Т. Centeno, А. М. Dekhoda, G. Dobele, M. R. Doosti, A. Ioannidou, В. Х. Shen та інших. Один із найперспективніших шляхів, який вони пропонують, – це використання різного типу фізичних впливів у процесах синтезу нових матеріалів чи активації технологічних водних розчинів, що сприяє зменшенню техногенного навантаження на довкілля.



Рисунок 1 – Стратегія розробки екологічно безпечних технологій водопідготовки

На основі проведеного аналізу літератури запропоновано стратегію розробки екологічно безпечних технологій водопідготовки з використанням і безпосереднього впливу фізичних полів на водні розчини, і опосередкованого впливу через матеріали, модифіковані такими полями (рис. 1). Найважливішим і невирішеним у багатьох випадках для таких впливів є аналіз екотоксичності отримуваних водних розчинів.

Тому особливу увагу потрібно приділити саме цьому аспекту розроблюваних технологій. Отже, основні дослідження зосереджено на використанні безреагентних методів водопідготовки та синтезі високопористих адсорбентів чи матеріалів для електродних технологій із рослинних відходів (продуктів сільськогосподарського виробництва чи харчової промисловості).

**Другий розділ** присвячено опису методик одержання водних розчинів, синтезу, модифікування та дослідження біовуглеців, які проаналізовано в дисертації. Зокрема, докладно висвітлено методику оцінки якості рослинної сировини, яка використовувалась для синтезу АВ. Показано, що рослинництво України щорічно генерує великі обсяги різноманітних відходів та залишків, основна маса яких залишається незадіяною і підлягає утилізації. Для піролізу та подальшої фізичної активації з/без додаткового хімічного активатора вихідною сировиною було вибрано качани, стебла і листя кукурудзи та жом із цукрових буряків. Описано методики модифікування за допомогою УЗ опромінення в кавітаційному і докавітаційному режимах. Обробку здійснювали у сферичному реакторі з резонансною частотою 22 кГц, виготовленому з кераміки марки ТБК-3, та промисловому УЗ реакторі ВАКУ 9050.

Описано розроблені під керівництвом автора конструкції електролізерів і методики дослідження електрохімічних процесів у запропонованих апаратах. Для одержання ЕХА водних розчинів вибрано стаціонарний двокамерний діафрагмовий реактор з постійною напругою на електродах. Такий тип електролізера можна використовувати для активації розчинів з різною початковою мінералізацією та хімічним складом, він дозволяє легко змінювати об'єм експериментальних зразків та частоту їх відбору. Використання різних за геометричними розмірами електролізерів уможливило розширення допустимих меж напруженості електричного поля (600–4000 В/м) за незначної зміни густини електричного струму (0,5–1,5 А/дм<sup>2</sup>). У процесі ЕХА вимірювали силу струму, що протікає крізь електролізер за постійної різниці потенціалів між електродами, з використанням комп'ютера і цифрового мультиметра Pro'sKit MT-1820.

Дослідження структури та морфологічних особливостей вугільних матеріалів проводили і адсорбційними, і рентгенівськими методами. Поєднання методів рентгенівської дифракції та малокутового рентгенівського розсіювання дало змогу зробити висновки і про особливості матеріалу на нанорівні, і про його пористу структуру. Питому площу поверхні активованого вугілля визначали за стандартною методикою ізотермічної адсорбції/десорбції азоту за температури кипіння ( $T = 77 \text{ K}$ ) за допомогою автоматизованого аналізатора Quantachrome Autosorb Nova 2200e. Дослідження адсорбції барвників здійснено за спектрофотометричною методикою з використанням однопроменевого спектрофотометра СФ-46 із вбудованою мікропроцесорною системою. Для вимірювань використано кювети з довжиною оптичного ходу 10 мм. Для експериментального вивчення біологічної активності ЕХА розчинів використано модель сироватки крові, отриману шляхом поступового змішування білка альбуміну, натрію хлористого марки ЧДА та води. Дослідження проводили з використанням методу клиновидної дегідратації крапель модельного розчину на скляних підкладках. Висушені краплі – фації, досліджували за допомогою оптичного мікроскопа.

Спектри оптичного пропускання, збудження та люмінесценції активованих водних розчинів та розчинів білків з наночастинками вимірювали спектрофлуориметром Solar CM 2203 у кварцових кюветах КУ-1 з довжиною оптичного ходу 10 мм. Дослідження дезінфікуючих властивостей ЕХА розчинів проводили в умовах спеціалізованої мікробіологічної лабораторії за стандартними методиками.

Для визначення розрядної ємності та внутрішнього опору експериментальних СК використано пряму хронопотенціометрію – електрохімічний метод дослідження, оснований на аналізі зміни електродного потенціалу у часі за контрольованого значення струму в електрохімічній комірці.

Усі вимірювання проводили з використанням сьогоденних методик і на сучасному обладнанні, для представлення результатів використовували методи статистичної обробки багаторазових вимірювань.

У **третьому розділі** описано розроблений спосіб екологічного експрес-моніторингу, оснований на потраплянні НЧ у живий організм та аналізі їхньої взаємодії з білковими молекулами. Результати моніторингу можуть бути дієвим механізмом контролю рівня екологічної безпеки досліджуваних екосистем та

дослідження динаміки зміни параметрів екологічної небезпеки в результаті впровадження технічних та управлінських заходів. Незалежно від шляху надходження НЧ в організм людини, вони на першому етапі потрапляють у кровоносну систему. Відтак НЧ з кров'ю розносяться всім організмом. Якщо НЧ не розпадається, а її розмір понад 5 нм, вона не виводиться через нирки, тому може негативно вплинути на організм (спричинити ушкодження). Потрапивши у кров, лімфу або будь-яку іншу біологічну рідину, НЧ покриваються шаром білків, які весь час перебувають у розчині та адсорбуються на поверхні частинок. Внаслідок цього модифікуються і властивості самих НЧ, і білків. Аналіз взаємодії НЧ з білками може дати багато інформації про токсичність впливу. Для цього використано метод клиновидної дегідратації модельного розчину сироватки крові людини, яка на 90 % складається з води і на 10 % з розчинених речовин, з яких 70 % становлять білки, близько 10 % – неорганічні солі та близько 20 % – низькомолекулярні органічні сполуки.

Відповідно до розуміння поняття норми, яка встановлена практичною лабораторною діагностикою і не свідчить про захворювання, запропоновано та досліджено водно-сольові розчини білка. Модельні розчини (тобто розчини, які моделюють сироватку крові людини в нормі та в разі патології) умовно поділено на дві групи:

1) водно-сольові розчини сироваткового альбуміну людини, які мають вміст білка в нормі (7 %), а солі (NaCl) у концентраціях 0,1–1,5 %;

2) водно-сольові розчини сироваткового альбуміну людини, які мають вміст солі (NaCl) в нормі (0,9 %), білок у нормі (7 %), але вода має змінені властивості.

На рис. 2 а-д наведено фотографії фацій білково-сольових розчинів, які мають у своєму складі 7 % білка, але різну концентрацію солі. Для порівняння на рис. 2а показано фацію розчину білка без солі.

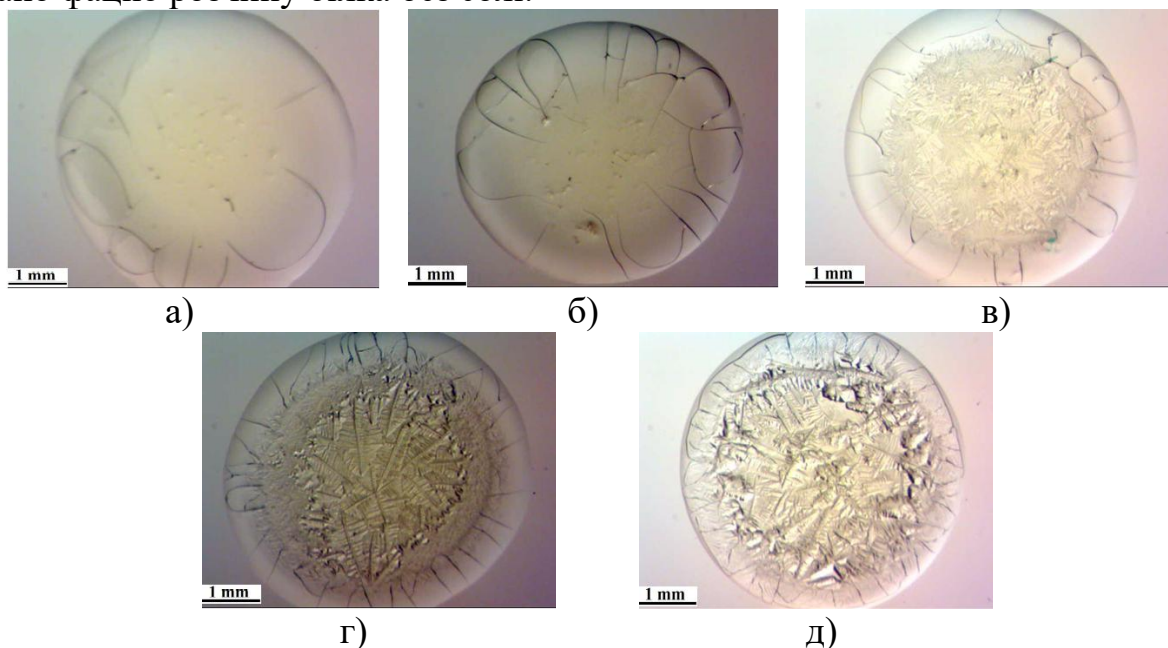


Рисунок 2 – Фотографії фацій водно-сольового розчину білка для різних концентрацій NaCl: а) без NaCl; б) NaCl 0,01 %; в) NaCl 0,5 %; г) NaCl 0,9 %; д) NaCl 1,5 %

Одержані фотографії показують, що в процесі висихання у фації утворюються три зони – білковий валик по зовнішньому краю, білково-сольова проміжна зона та центральна зона сольових структур.

Білки складаються приблизно із 22 різних амінокислот і мають молекулярну вагу понад 15 000. Перебуваючи у водному розчині, білкові молекули набувають квазісферичної форми. За рахунок різниці коефіцієнтів дифузії іонів солі та білка у приблизно 14 разів й отримуємо відповідну картину при висиханні такого колоїдного розчину. Як видно з фотографій на рис. 2, ширина білкового валика практично не змінюється, однак аналіз за допомогою програми Grafula 3 показує, що з ростом концентрації солі усереднена ширина білкового валика зменшується. Отже, на картину фації з білково-сольового розчину має вплив не тільки вміст білка, а й співвідношення концентрацій білок – сіль.

Основою розчинів другої групи була і дистильована вода, і дистильована вода після ЕХА обробки у лабораторному електролізері. Для мінімального впливу іонного перенесення між камерами електролізера тривалість ЕХА становила 20 с. Встановлено, що електричне поле досить сильно змінило властивості води з катодної камери електролізера – католіту, а от суміш католіту та аноліту за своїми показниками в межах похибки є практично однаковою з вихідною дистильованою водою.

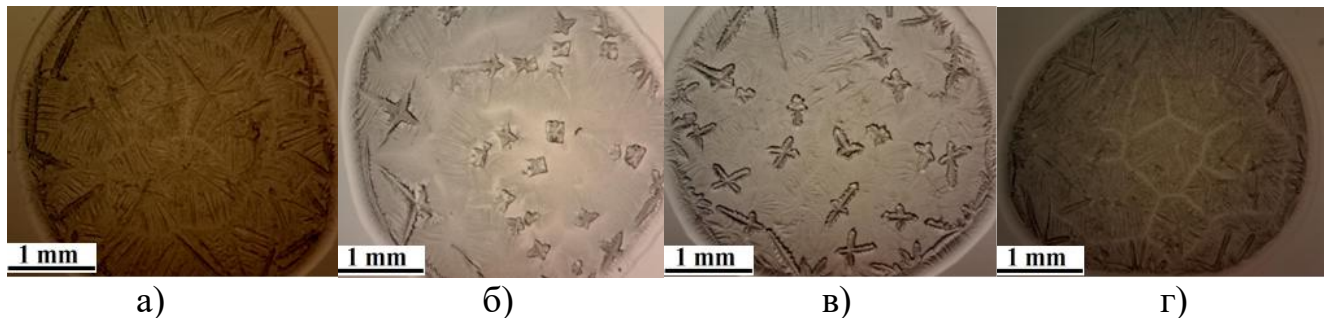


Рисунок 3 – Кристалізовані фації білково-сольових розчинів на основі:  
а) дистильованої води; б) католіту; в) аноліту; г) суміші католіту та аноліту

Проаналізувавши фації модельних розчинів, які наведено на рис. 3, бачимо, що всі вони відповідають типовій картині фації білково-сольового розчину. Але, на відміну від дистильованої води, фації на основі ЕХА води відрізняються білково-сольовою зоною. Рис. 3б і рис. 3в свідчать, що ці фації мають значну кількість кристалів солі правильної форми, а у фацій на рис. 3а та рис. 3г спостерігаємо різний характер «клітин» у білково-сольовій зоні.

У результаті експериментів встановлено, що для фацій з більшим вмістом білка (7 %, що відповідає вмісту білка в сироватці крові людини) перший етап при висиханні є таким самим, як і для фацій з концентрацією білка 1 %, лише ширина білкового валика є більшою. Однак на етапі висихання гелю спостерігається утворення тріщин, що зумовлено механічними напруженнями у плівці фації. Отже, усі подальші експерименти було проведено з концентрацією білка в розчині 1 %, оскільки на етапі гелеутворення та висихання гелю така концентрація не спричиняє утворення додаткових структурних елементів фацій.

При додаванні до розчину білка НЧ Fe та цитрату Fe спостерігаємо зміни не тільки на різних етапах висихання, але й у кінцевому вигляді висохлих фацій. На рис. 4а наведено фацію, отриману з водного розчину білка з НЧ Fe. Спостерігаємо зміну її забарвлення, що може бути зумовлено окисненням НЧ Fe. Часткове або повне окиснення НЧ Fe<sup>0</sup> у водних розчинах призводить до зниження їхньої окисно-відновної активності. Також немає утворення типового білкового валика чи інших елементів фацій, отримуваних з білкових розчинів (як, наприклад, на рис. 3). Із цього можна зробити висновок, що НЧ Fe використаної концентрації майже повністю зв'язали молекули альбуміну, тому білковий валик практично не видно і розділення на білкову складову і гель білок-НЧ не відбувається.

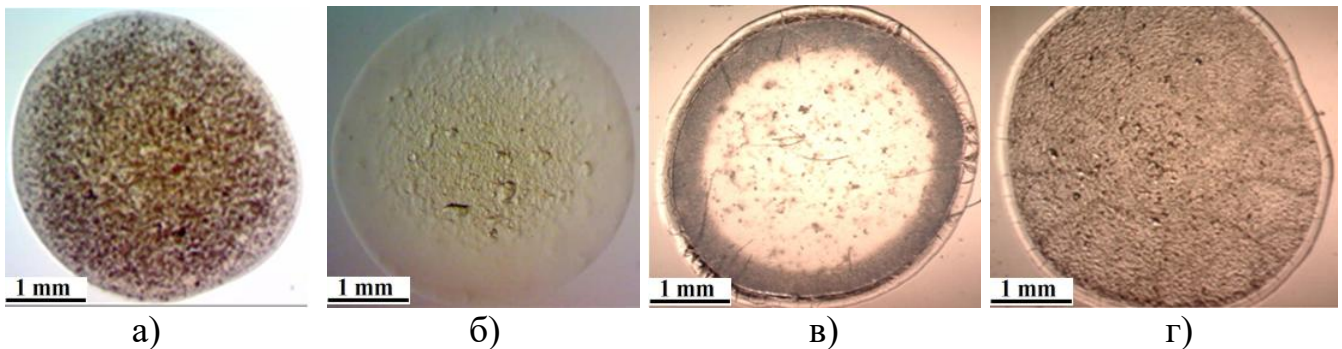


Рисунок 4 – Фації 1 % водного розчину білка з НЧ Fe (а); цитрату Fe (б); НЧ Cu (в); цитрату Cu (г)

При висиханні фацій білкового розчину з частинками цитрату Fe картина вже дещо інша. У водному розчині він завдяки високій розчинності переходить в іонний стан, утворюючи іони Fe<sup>3+</sup> та цитрат-іони C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O(COO)<sub>3</sub><sup>3-</sup>. Іони заліза Fe<sup>3+</sup>, хоч і мають найменший іонний радіус у ряді Fe<sup>0</sup>-Fe<sup>2+</sup>-Fe<sup>3+</sup>, але, як й іони інших важких металів, міцно зв'язуються із зарядами на поверхні білкової молекули, спричинюючи денатурацію частини білка. Решта білка осідає у вигляді білкового валика. Для розчину з НЧ Cu (рис. 4в) маємо дві зони – внутрішню світлу та зовнішню темну, а для розчину з частинками цитрату Cu (рис. 4г) внутрішня зона є однорідною. Причиною такої розбіжності між ними та фаціями розчинів з НЧ на основі Fe може бути те, що НЧ Cu, як найменші з розглядуваних нами (20 нм), у цьому розчині завдяки відцентровим течіям, що виникають у краплині при висиханні, переносяться до краю краплі, адсорбуються там та осідають на поверхню, зумовлюючи темну ділянку всередині фації на рис. 4в.

Таблиця 1 – Відношення площі білкового валика до площі фацій

| Водний розчин           | Відношення площ |
|-------------------------|-----------------|
| 1% білок                | 0,292           |
| 1% білок+ НЧ Fe         | 0,052           |
| 1% білок+ НЧ Cu         | 0,212           |
| 1% білок+ НЧ цитрату Fe | 0,041           |
| 1% білок+ НЧ цитрату Cu | 0,133           |

Аналіз одержаних фацій показує, що взаємодія НЧ з білковими молекулами проявляється у зміні не тільки структурних елементів фацій (табл. 1), а й кінетики висихання краплин. Встановлено, що крапля чистого розчину альбуміну повністю висихає за час, близький до 1100 с, а всі розчини з НЧ висихали за час до 750 с.

Отже, клиновидна дегідратація є оперативним методом якісного аналізу взаємодії НЧ з біоб'єктами. Вдосконалення методики проведення досліджень дасть змогу широко використовувати його для екологічного моніторингу забруднень, спричинених нанотехнологіями. Особливо це стосується НЧ есенціальних металів, які застосовують у фармакології, медицині та сільському господарстві, що сприяє їхньому безпосередньому надходженню в організм людини.

Вищевказані висновки перевірено за допомогою люмінесцентного аналізу, який є одним з найчутливіших методів визначення кількісних і якісних показників у біологічних зразках. Встановлено, що в разі додавання до води білка альбуміну в процесі збудження розчину в ділянці спектру поглинання складових білка спостерігаємо досить інтенсивну власну флуоресценцію, яка відповідає свіченню амінокислоти триптофан. При додаванні до розчину альбуміну досліджуваних НЧ металів спостерігаємо значно слабшу флуоресценцію, ніж у розчині чистого білка. Таке зменшення інтенсивності свічення альбуміну при взаємодії з НЧ зумовлено денатурувальною дією НЧ - порушується система гідروفобних зв'язків у білку, внаслідок чого починає змінюватися третична структура, а триптофан змінює своє положення в білковій глобулі і позбувається того оточення, яке мав у нативному білку. Отже, люмінесцентними дослідженнями підтверджено, що НЧ Fe, а також цитратів Fe і Cu можуть призвести до порушення функціональної активності альбуміну в живих організмах. За результатами досліджень запропоновано метод екологічного моніторингу як дієвого методу спостереження за рівнем екологічної безпеки екосистем.

У **четвертому розділі** висвітлено результати дослідження екологічно безпечних методів одержання, зберігання та застосування багатофункціональних промислових водних розчинів із використанням активації їх електричним полем. Успішне використання активованих водних розчинів у різних виробництвах дасть змогу підвищити рівень екологічної безпеки цих виробництв. У цьому ракурсі важливо визначити способи контролю самого процесу активації, який дозволив би однозначно врахувати вплив початкових параметрів розчину, що активується (наприклад, температури, мінералізації, іонного складу тощо) на кінцевий результат активації, а отже й на максимальний ступінь екологічної безпеки процесів, у яких використовуються активовані водні розчини.

Для зменшення техногенного навантаження на навколишнє середовище та мінімізації енергетичних затрат, а отже й підвищення ефективності використання водних розчинів, отриманих шляхом ЕХА, у промисловості, запропоновано метод контролю активації, застосовний для діафрагмових електролізерів. Суть полягає в тому, що про перебіг процесу ЕХА судять за зміною сили струму, що протікає крізь стаціонарний діафрагмовий електролізер за постійної напруги на електродах. Метод апробовано на дистильованій та водопровідній воді, а також водних розчинах із заданим хімічним складом. Водопровідна, як і природна вода, є основою для

більшості технологічних водних розчинів, а її очищення та безпечне повернення в навколишнє середовище є актуальною науковою проблемою. Зміну сили струму в процесі ЕХА водопровідної води показано на рис. 5.

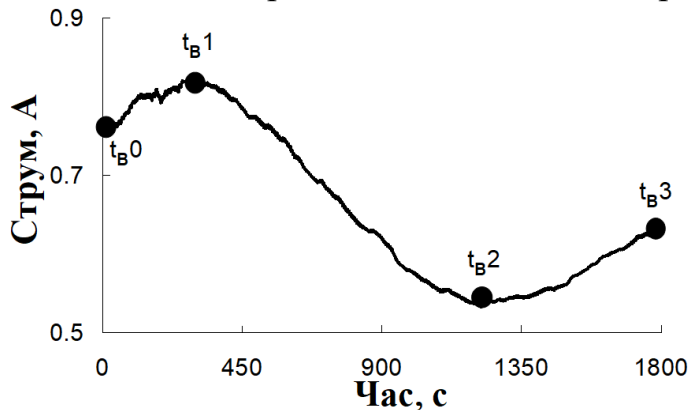


Рисунок 5 – Зміна сили струму в процесі ЕХА водопровідної води

розчин, який потрапляє з анодної камери в катодну через діафрагму, викликає розчинення CaCO<sub>3</sub> у катоді. На рис. 5 позначено ключові моменти активації: t<sub>B1</sub> – момент часу, коли сила струму в електролізері досягає максимального значення, t<sub>B2</sub> – момент часу, коли сила струму досягає мінімального значення, а t<sub>B3</sub> – момент часу, коли сила струму виходить на насичення.

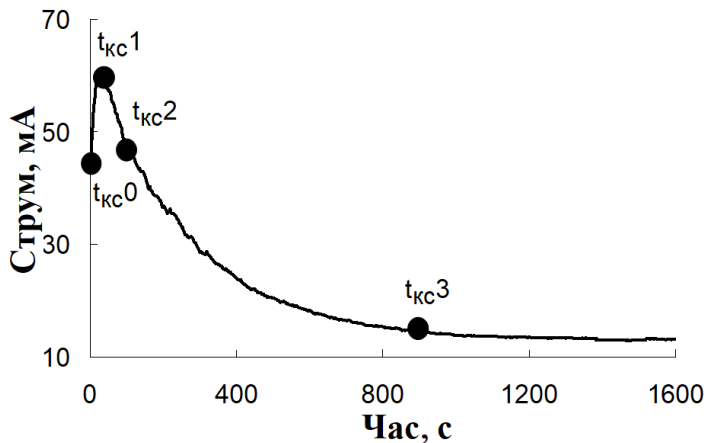


Рисунок 6 – Зміна сили струму під час ЕХА 0,0001 М розчину КСІ

На аноді рН зменшується в результаті реакції  $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- \Rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+$ . Зменшення кількості іонів та структурні перетворення призводять до зменшення провідності аноліту. За рН > 8 майже весь розчинений CO<sub>2</sub> переходить у гідрокарбонатну, а пізніше (за рН > 12) – у карбонатну форми. Зростання сили струму в електролізері (рис. 6) після 1000-ї с ЕХА спричинене тим, що кислий

Залежність зміни сили струму на прикладі 0,0001 М розчину КСІ наведено на рис. 7. Аналогічні залежності отримано і для інших концентрацій, для яких ще проявляються ефекти ЕХА – до 0,1–0,2 М. Вони відрізняються тільки часом досягнення насичення – із збільшенням концентрації цей час зменшується. На рис. 7, як і на рис. 6, відзначено ключові моменти часу активації. Враховуючи, що характер кривих (рис. 5 і рис. 6) є відображенням

перетворень у розчинах, то значення сили струму, який за постійної напруги на електродах стаціонарного діафрагмового електролізера протікає через його об'єм, доцільно застосовувати як метод оцінки глибини активації розчину.

Оскільки критерієм екологічної безпеки технології є відсутність екотоксичних метастабільних продуктів електролізу, то ідентифікацію таких сполук проведено з використанням люмінесцентного методу аналізу, який не потребує хімічних реагентів, безвідходний, тобто його шкідливий вплив на довкілля мінімальний. Окрім цього, люмінесценція є чутливим методом ідентифікації різних домішок у воді, її часто використовують у процесі екологічного моніторингу гідросфери.

Спектри збудження зразків, які відбирались у різні моменти активації дистильованої води для максимуму свічення у 410 нм (рис. 7 і рис. 8) свідчать, що у

спектрах не виникають нові максимуми незалежно від тривалості впливу електричного поля, тільки збільшується їх інтенсивність. Пік із максимумом у 360 нм відповідає раманівському розсіянню.

У катодній та анодній камерах у процесі протікання електричного струму утворюються і додаткові гази (кисень та водень), і пероксид водню та активні радикали, які можуть впливати на зростання інтенсивності люмінесценції. Зокрема, у результаті реакцій розкладу води в аноліті можуть формуватися такі проміжні продукти, як  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{HO}^*$ ,  $\text{HO}_2^*$ ,  $\text{HO}_2^{*-}$ , а в католіті –  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_2$ , а також продукти катодного відновлення кисню  $\text{O}_2^{*-}$ ,  $\text{HO}_2$ ,  $\text{HO}^*$ ,  $\text{HO}_2^{*-}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , і  $\text{H}^*$ . Про вплив цих іонів та радикалів на люмінесценцію також свідчить аналіз даних літератури. Продукти реакції іонів та радикалів, наявних у воді, взаємодіючи із синглетним киснем, можуть переходити у збуджений стан та випромінювати в ділянці спектру з  $\lambda < 400$  нм. Під час одночасної дезактивації димера, утвореного із двох збуджених молекул  $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ , спостерігається випромінювання у смугах з максимумами при 361, 381, 478, 634 та 703 нм.

Дані люмінесцентної спектроскопії свідчать про відсутність вмісту шкідливих метастабільних сполук у досліджених ЕХА водних розчинах. Підтверджено те, що люмінесценція ЕХА розчинів визначається великою мірою синглетним киснем. Це є важлива сполука в окиснювальних природних процесах. Отриманий висновок дозволяє розглядати ЕХА як екобезпечну технологію, яка використовує природні сполуки та процеси.

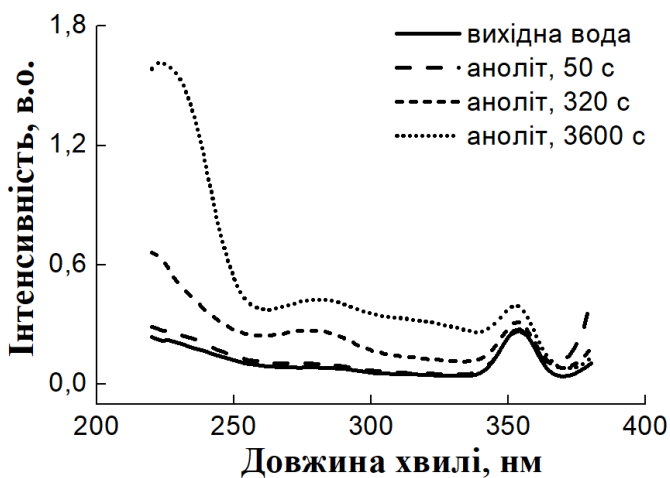


Рисунок 7 – Спектри збудження зразків аноліту, відібраних на різних етапах ЕХА дистильованої води, для максимуму свічення у 410 нм

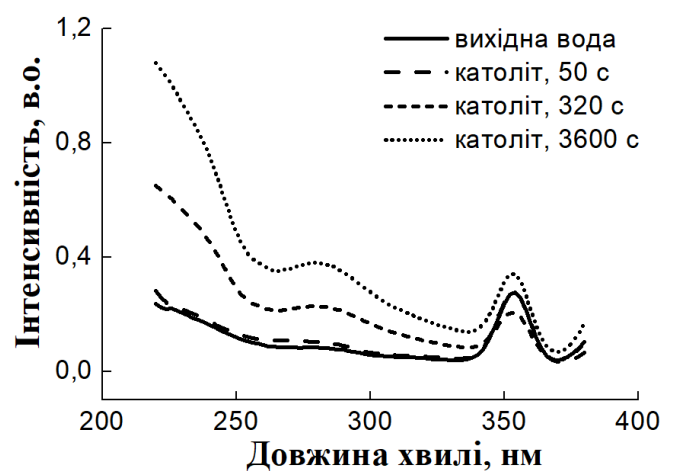


Рисунок 8 – Спектри збудження зразків католіту, відібраних на різних етапах ЕХА дистильованої води, для максимуму свічення у 410 нм

Співвідношення між окисно-відновними парами у процесі ЕХА постійно змінюється. Зміну концентрацій іонів  $\text{H}^+$  та  $\text{OH}^-$ , яку розраховували зі значення рН відібраних проб аноліту та католіту, представлено на рис. 9. Рисунок 9 свідчить, що концентрація іонів  $\text{OH}^-$  перевищує концентрацію іонів  $\text{H}^+$  майже удвічі. Доречно



припустити, що і релаксаційні зміни також проявлятимуться більше в католіті, ніж в аноліті, що підтверджують дані, наведені на рис. 10.

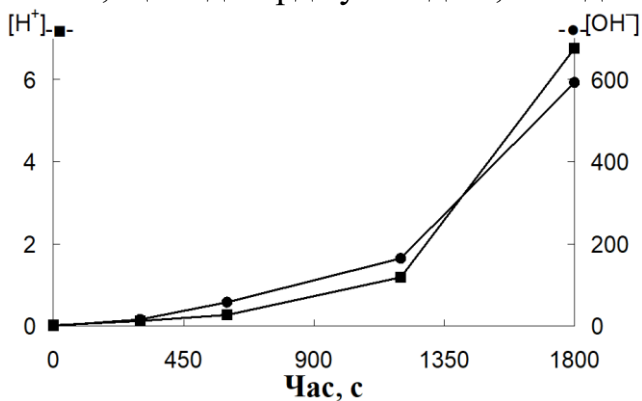
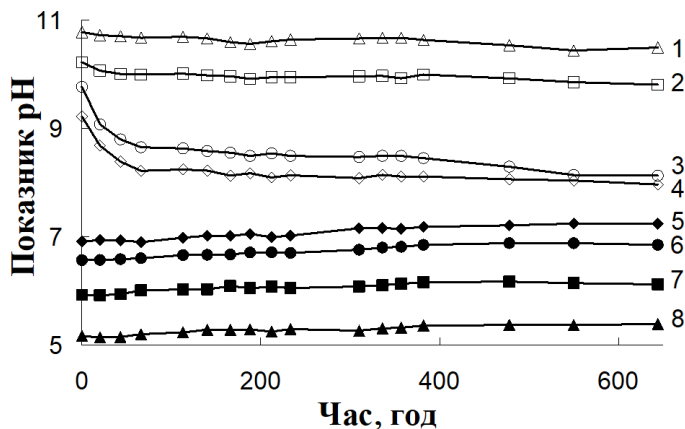


Рисунок 9 – Зміна концентрації (мкмоль/л) іонів Н<sup>+</sup> та ОН<sup>-</sup> під час ЕХА водопровідної води

У процесі ЕХА утворюються окрім метастабільних ще й стабільні продукти електролізу. Їх кількість зростає зі зростанням глибини активації. Зі зростанням часу активації властивості цих речовин зазнають несуттєвих змін, і це може пояснювати незначні релаксаційні зміни, які видно на кривих релаксації рН як в аноліті, так і в католіті, за великих часів впливу електричного поля (рис. 10).

Зміни оптичного пропускання ЕХА розчинів в процесі релаксації

досліджувались із використанням водних розчинів калію хлориду, концентрації якого становили 0,01–1 М. Основні релаксаційні зміни проявляються в перші 50 годин після активації. У подальшому змін спектрів оптичного пропускання практично не спостерігалось. Це узгоджується з результатами, отриманими іншими фізико-хімічними методами.



- 1, 2, 3, 4 – католіт, відібраний у момент часу,  $t_{в3}, t_{в2}, t_{в1} - t_{в2}, t_{в1}$  відповідно;  
5, 6, 7, 8 – аноліт, відібраний у момент часу,  $t_{в1}, t_{в1} - t_{в2}, t_{в2}, t_{в3}$  відповідно

Рисунок 10 – Релаксація значень рН зразків аноліту і католіту, відібраних на різних етапах процесу ЕХА водопровідної води

Тож встановлено, що для отриманої в результаті ЕХА метастабільної води характерні релаксаційні зміни, причому і для аноліту, і для католіту, що не вимагає нейтралізації цих розчинів після використання, а отже зменшує техногенне навантаження на довкілля. Отримані результати дослідження і властивостей ЕХА розчинів, і релаксаційних процесів у них дозволяють ефективно застосовувати такі розчини для розробки екологічно безпечних технологій водопідготовки.

Для початку розглянемо виробництво цукру, який є сировиною для багатьох галузей харчової промисловості.

Мікробіологічні процеси, які супроводжують це виробництво, спричиняють значні втрати сировини та сахарози, негативно впливають на показники якості технологічних продуктів і вихід цукру. Тому обов'язковим для технології є використання дезінфікуючих засобів, зокрема і в дифузійному апараті. Як дезінфектант у дифузійному апараті традиційно використовують формалін, який належить до 2 класу токсичності, що вимагає при його застосуванні дотримуватися

суворих заходів безпеки. Тому для збільшення екобезпечності такої технології потрібно шукати його заміну.

Визначальну роль для дезінфекції в аноліті, утвореному в процесі ЕХА водного розчину хлориду натрію, відіграватиме хлорноватиста кислота  $\text{HClO}$  та гіпохлорит-аніони  $\text{ClO}^-$ . Значну роль відіграють також сполуки на основі гідроген пероксиду  $\text{H}_2\text{O}_2$ , для яких характерна висока антимікробна активність. Люмінесцентними дослідженнями встановлено можливість утворення синглетного кисню  $^1\text{O}_2$ , який володіє високою реакційною здатністю. Такий комплекс антимікробних реакційноздатних речовин забезпечує високу придатність аноліту як дезінфектанта, а концентрація активного хлору  $< 0,05\%$  дозволяє зарахувати його 4 класу небезпеки (речовини малонебезпечні).

Проведено перевірку ефективності дезінфектанта на основі аноліту  $0,01\text{ M}$  розчину натрій хлориду на таких мікроорганізмах: *Eescherichia coli*, *Bacillus subtilis*, *Pseudomonas denitrificans*, *Candida pseudotropicalis*, *Aspergillus niger*, *Geotrichum candidum*. У промислових умовах у 2013/14 МР на Чортківському цукровому заводі (ТЗОВ «Радехівський цукор») випробувано та підтверджено ефективність використання дезінфектантів на основі ЕХА розчинів хлориду натрію для дезінфекції дифузійного соку.

Було розглянуто також можливість використання ЕХА води для модифікування поверхні АВ з метою використання його як матеріалу електродів СК із водним електролітом. Об'єктом цього дослідження було АВ марки БАУ, Norit DLC Supra 30 та Аусфер. Для активації використовувались низькомінералізовані (до  $0,003\text{ M}$ ) розчини  $\text{KCl}$  у дистильованій воді. Дослідження показало, що оптимальним є час витримування 12 год в аноліті при концентрації солі у вихідному розчині  $0,001\text{ M}$ , що дає в підсумку збільшення питомої ємності виготовлених СК на  $\approx 15\%$ .

Забруднення навколишнього середовища вимагає перегляду наявних технологій та підходів до виробництва будівельних виробів у напрямку запровадження «зелених» технологій. Однією з найпродуктивніших у будівельній індустрії є технологія гіпсових в'язучих та виробів із них. Типовим шляхом підвищення економічних показників виробництва гіпсових в'язучих матеріалів є використання модифікаторів та пластифікаторів, які забезпечують підвищення міцності виробів, скорочення термінів її досягнення, зменшення витрати сировини тощо. Для цього найчастіше використовують суміш натрієвих солей продуктів поліконденсації з формальдегідом сульфованих ароматичних вуглеводів, які є екологічно небезпечними.

На рис. 11 наведено результати випробувань гіпсових зразків на згин, а на рис. 12 – на стиск. Максимальна міцність спостерігається у разі застосування як води замішування католіту, відібраного у  $t_{\text{в}2}$ . Якщо порівнювати з контрольним зразком, міцність на згин зросла на  $31\%$ , а міцність на стиск – на  $29\%$ . Дослідження показали, що синергетичний вплив карбонату та гідроксиду кальцію в процесі твердіння гіпсу є причиною зміни тривалості тужавіння та міцнісних характеристик гіпсового каменю. Тому доцільно відмовитись одразу від двох типів модифікаторів: зміцнювачів та регуляторів термінів тужавіння.

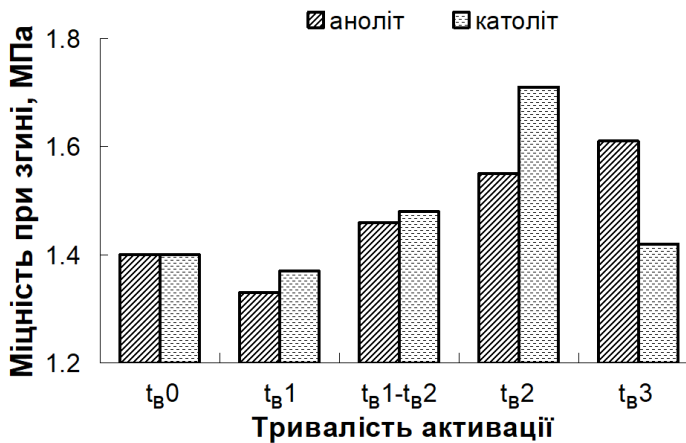


Рисунок 11 – Міцність при згині зразків гіпсового каменю, приготовленого з використанням ЕХА розчинів як води замішування

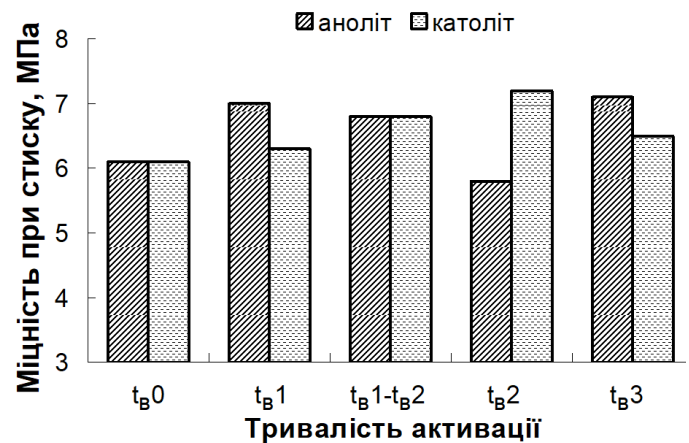


Рисунок 12 – Міцність при стиску зразків гіпсового каменю, приготовленого з використанням ЕХА розчинів як води замішування

**П'ятий розділ** присвячено аналізу методів синтезу біовуглеців із відходів рослинного походження, дослідженню їхньої структури та сорбційних властивостей.

Загальноживаною сировиною для виробництва АВ є деревина, вугілля, нафтові відходи, торф, лігнін та полімери. Уся ця сировина досить дорога, а більшість її ще й належить до невідновлювальних природних ресурсів. Тому активно розвиваються дослідження методів синтезу АВ з використанням дешевої та доступної альтернативної сировини, передусім рослинних відходів. Традиційними методами активації в процесі синтезу АВ у багатьох випадках є фізичні методи активації біовуглецю – за допомогою водяної пари чи вуглекислого газу. Вони дозволяють досягнути значного збільшення питомої поверхні, об'єму пор та поліпшення структури вуглецю.

У дисертаційному дослідженні використано такі сільськогосподарські відходи: відходи переробки кукурудзи (качани, листки, стебла), а також сухий буряковий жом. Вихідна структура цієї сировини є різною. Так, листки та стебла кукурудзи за будовою достатньо однорідні, структура качана, як свідчить рис. 13а, змінюється в міру переходу від зовнішньої твердої оболонки до внутрішньої високопористої частини. Проте після карбонізування та активації водяною парою подрібнене АВ з качана кукурудзи стає однорідним (рис. 13б).

На рис. 14 представлено рентгенівські дифрактограми АВ із досліджуваних матеріалів. Для всіх матеріалів на дифрактограмах з рис. 14 видно широкі дифузні максимуми. Це свідчить про аморфну структуру зразків. Порівняння отриманих результатів, які відображені на рис. 14, із положенням рефлексів полікристалічного графіту, які відповідають тривимірній (002) та двовимірній (100), (110) дифракції від графенових шарів, дає змогу констатувати для дифракційних спектрів низку характерних ознак. Зокрема, для близьких за положенням до рефлексів полікристалічного графіту максимумів спостерігається значне «розмивання», основний максимум зміщується в бік менших кутів розсіяння відносно рефлексу (002), а також інтенсивність фонового розсіювання у ділянці малих кутів розсіяння монотонно підвищується.

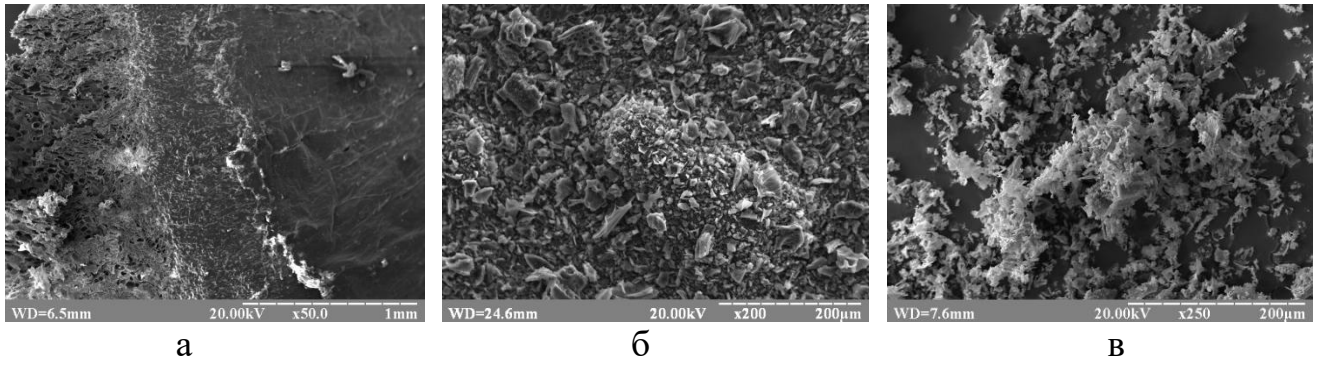


Рисунок 13 – Електронні фотографії зрізу качана кукурудзи (а), нанопористих біовуглеців із качана (б) та з бурякового жому (в)

Інтенсивний дифузний максимум поблизу лінії (002) графіту свідчить про синтез нанокристалів графітоподібного складу, у яких міститься декілька паралельних шарів графену. Послаблення взаємодії Ван-дер-Ваальса, яке спричинене азимутальною розорієнтацією сусідніх шарів один відносно одного, спричинює зсув максимуму в бік менших кутів розсіяння і збільшення відстані між графітовими шарами.

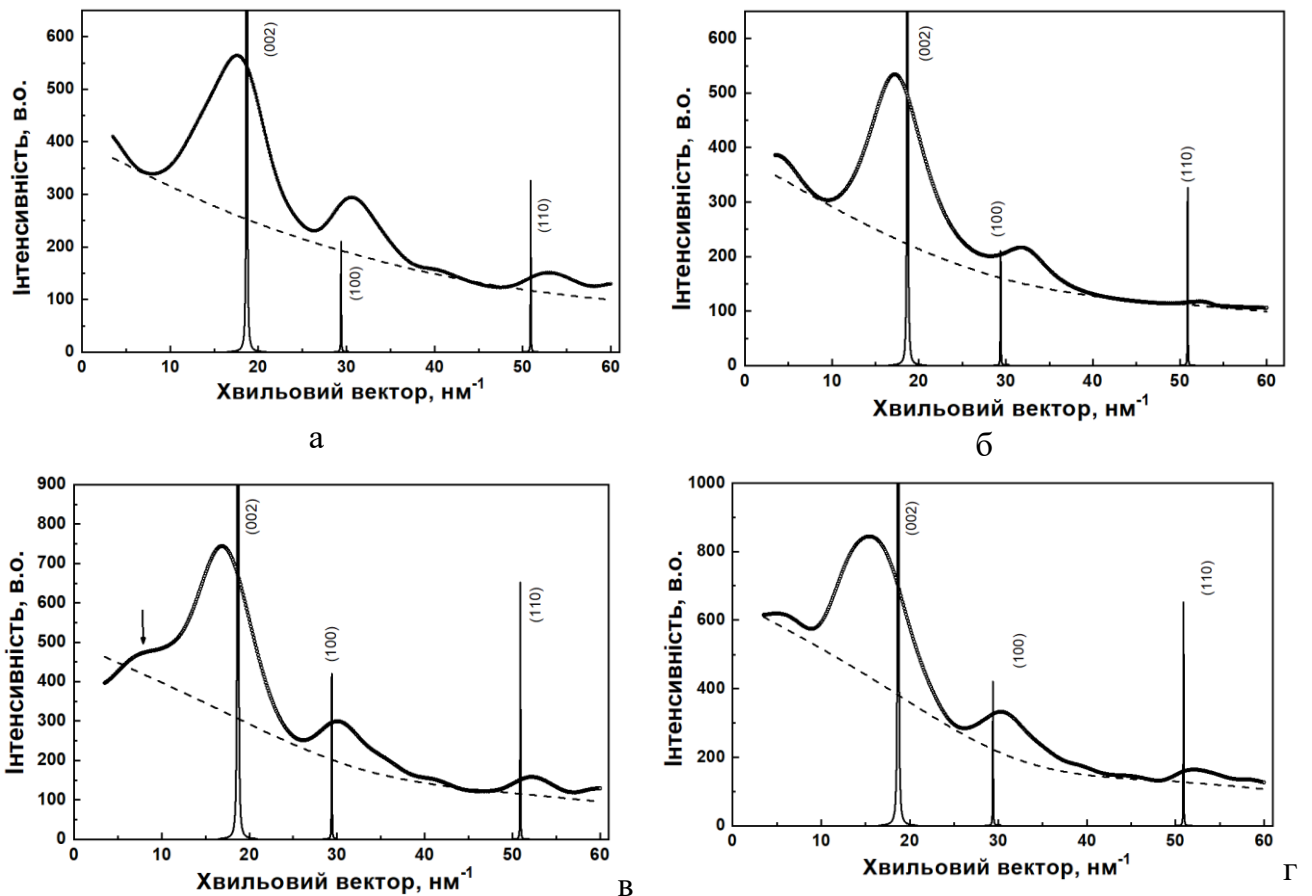


Рисунок 14 – Дифракційні спектри АВ із жому (а), АВ із стебел кукурудзи (б), АВ із листків кукурудзи (в) та АВ із качанів кукурудзи (г) (пунктирна лінія відповідає інтенсивності фонового розсіяння)

Характерні розміри наноструктурних фаз визначали з використанням формули Селякова-Шерера:

$$L = k \cdot \frac{2\pi}{\Delta s_{(002)}}, \quad (1)$$

де  $k = 1$  для умов дифракції на тривимірних частинках (графітоподібні нанокристали) і відноситься до максимуму (002), та  $k = 1,84$  відноситься до максимумів (100) та (110), пов'язаних із двовимірною дифракцією на окремих графенових шарах;  $\Delta s_{(002)}$  – інтегральна півширина максимуму. Кількість паралельних шарів у нанокристалах оцінювали за формулою:

$$n = 1 + \frac{L_{002}}{d_{002}}. \quad (2)$$

Мікронеоднорідність будови синтезованих матеріалів спостерігалась у неоднорідності розподілу графенових та графітоподібних кристалів. Встановлено, що у кристалоподібну складову домінуючу частку (від 75 % до 82 %) вносять графітоподібні тривимірні кристали (табл. 2).

Більш детальну інформацію про структуру пор АВ отримували з використанням результатів МРРП. Саме воно дає змогу оцінити розподіл пор та питому поверхню АВ.

Таблиця 2 – Структурні параметри вуглецевих матеріалів

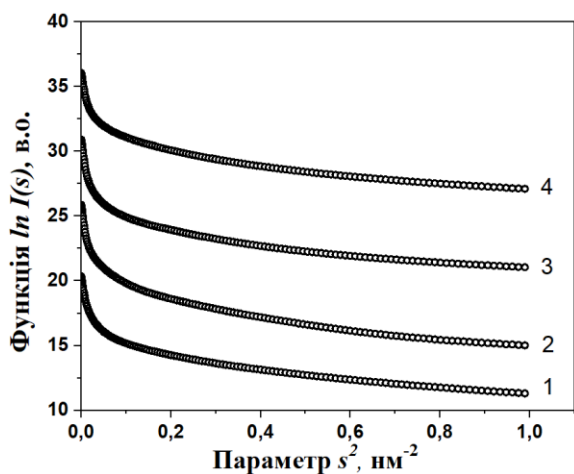
| Зразок                        | (hkl) | d, нм | n | L, нм     | X, в.о. |
|-------------------------------|-------|-------|---|-----------|---------|
| Графіт                        | (002) | 0,337 | - | -         | -       |
|                               | (100) | 0,214 | - | -         | -       |
| АВ із жому (АВЖ)              | (002) | 0,347 | 4 | 1,11±0,03 | 0,75    |
|                               | (100) | 0,205 |   | 2,24±0,02 | 0,25    |
| АВ із стебел кукурудзи (АВС)  | (002) | 0,358 | 4 | 0,97±0,03 | 0,82    |
|                               | (100) | 0,197 |   | 2,15±0,07 | 0,18    |
| АВ із листків кукурудзи (АВЛ) | (002) | 0,350 | 4 | 1,00±0,06 | 0,80    |
|                               | (100) | 0,208 |   | 2,91±0,05 | 0,20    |
| АВ із качанів кукурудзи (АВК) | (002) | 0,388 | 3 | 0,86±0,05 | 0,78    |
|                               | (100) | 0,204 |   | 2,54±0,06 | 0,22    |

Примітка: X – внесок графітових (графенових) частинок у кристалічну складову матеріалу.

Спектри МРРП усіх АВ – монотонно спадні криві впродовж усього досліджуваного інтервалу кутів розсіювання. Це є свідченням хаотичного розподілу розсіювальних пор (неоднорідностей) та відсутності кореляційного зв'язку у їх розміщенні. Для ділянки найменших кутів розсіювання справджується наближення Гінье, яке в логарифмічних координатах має вигляд:

$$\ln I(s) = \ln I(0) - \frac{1}{3} s^2 R_g^2, \quad (3)$$

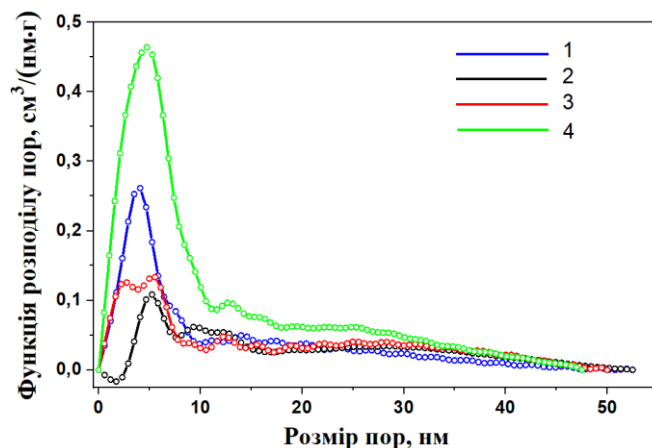
де  $R_g$  – радіус інерції розсіювальних частинок, нм;  $I(0)$  – інтенсивність розсіяння при  $s = 0$ . Залежність (3), побудована у координатах  $\ln I(s) = f(s^2)$ , для монодисперсних систем має лінійний характер. На рис. 15 наведено спектри МРРП для зразків АВ, які досліджувались у цих координатах. Рис. 15 свідчить, що всі криві значно відрізняються від лінійності. Отже, досліджувані системи є полідисперсними, розподіл пор за розмірами в них достатньо широкий.



1 – АВЖ, 2 – АВК, 3 – АВЛ, 4 – АВС

Рисунок 15 – Спектри МРРП, побудовані в координатах  $\ln I(s) = f(s^2)$ 

Кожна із кривих 2–4 зміщена вгору на 5 відн. од. відносно попередньої кривої



1 – АВЖ, 2 – АВК, 3 – АВЛ, 4 – АВС

Рисунок 16 – Функції розподілу пор за розмірами  $D_V(r)$ 

Інтенсивність розсіяння полідисперсною системою пор безпосередньо пов'язана з об'ємною функцією розподілу їхніх розмірів:

$$I(s) = \int_0^{R_{max}} i_o(sr) m^2(r) D_V(r) dr, \quad (4)$$

де  $i_o(sr)$  – фактор розсіяння;  $m(r)$  – функція, що пов'язує ефективний розмір частинки та її об'єм, зокрема для сферичних частинок  $m(r) = \frac{4}{3} \pi r^3$ ,  $m^3$ ;  $D_V(r)$  – об'ємна функція розподілу,  $cm^3/(nm \cdot g)$ ;  $R_{max}$  – максимальний радіус частинки,  $nm$ .

Функцію  $D_V(r)$  визначали з інтегрального рівняння (4) із використанням методу непрямого Фур'є – перетворення. Для реалізації цього методу використовували пакет прикладних програм обробки даних МРРП GNOM. На рис. 16 відображено розраховані функції розподілу пор за розмірами для досліджуваних АВ. Із рис. 16 видно, що для вугілля АВС чітко виражено максимум при  $r = 4,7$   $nm$ . Рівняння (4) свідчить про пропорційну залежність між  $I(s)$  та  $D_V(r)$ , що дає підставу виділити вугілля АВС як АВ з найбільшою концентрацією мезопор.

Таблиця 3 – Параметри пористої структури вуглецевих матеріалів

| Зразок | $w$  | $\rho_m$ ,<br>г/см <sup>3</sup> | $V_p$ ,<br>г/см <sup>3</sup> | $S/m$ ,<br>м <sup>2</sup> /г | $r_p$ ,<br>нм | $R_g$ ,<br>нм | $I(0)$ , $10^{-10}$ |
|--------|------|---------------------------------|------------------------------|------------------------------|---------------|---------------|---------------------|
| АВС    | 0,66 | 0,64                            | 1,56                         | 617                          | 4,7           | 25,7          | 0,14                |
| АВЖ    | 0,52 | 0,91                            | 1,10                         | 342                          | 3,8           | 26,2          | 0,07                |
| АВЛ    | 0,61 | 0,74                            | 1,35                         | 409                          | 2,5<br>5,4    | 27,6          | 0,12                |
| АВК    | 0,57 | 0,81                            | 1,23                         | 165                          | 5,2           | 28,4          | 0,11                |

Примітка:  $V_p$  – питомий об'єм;  $S/m$  – питома площа поверхні пор;  $r_p$  – радіус мезопор;  $R_g$  – радіус інерції;  $I(0)$  – повна довжина розсіяння.

Подібний розподіл розмірів пор характерний і для вугілля АВЖ. Основну частку в об'єм пор вносять пори радіусом 3,8 нм та мезопори з розподілом радіусів у широкому інтервалі 10–50 нм. Більш «розмитий» розподіл радіусів пор спостерігається для вугілля АВК із 4 максимумами:  $r = 5,2$  нм,  $r = 9,4$  нм,  $r = 12,3$  нм та  $r = 30,0$  нм.

Адсорбційні властивості АВ визначають такі характеристики пористої структури, як об'єм пор та питома площа поверхні. Позаяк для  $s \rightarrow \infty$  виконується співвідношення, відоме як закон Порода, для розрахунку цих характеристик використовувалась асимптотична поведінка інтенсивності розсіяння:

$$I(s) = I_\rho + \frac{K_p}{s^4}, \quad (5)$$

де  $I_\rho$  – постійна величина – характеристика внеску атомного розсіяння в інтенсивності малокутового розсіяння. Константа Порода  $K_p$  є пропорційною до повної площі поверхні пор. Результати розрахунків наведено в табл. 3.

Ефективність УЗ впливу на водні системи традиційно пояснюється утворенням ділянок із високою концентрацією механічної енергії, яка викликає зміни в оброблюваному середовищі. УЗ діє дезінфікуюче на питну та стічні води, а руйнування органічних речовин у воді пояснюється хімічними реакціями з вільними радикалами, які утворюються внаслідок УЗ впливу. З іншого боку, УЗ вплив є ефективним безреагентним методом модифікування речовини у твердому стані.

Ми дослідили вплив УЗ на структуру та властивості АВ і промислових видів (Norit DLC Super 30, БАУ, Norit DLC Supra 30), і синтезованих зразків. Доведено, що УЗ вплив в ділянці потужностей «до кавітації» – ефективний метод зміни фракційного складу АВ в результаті подрібнення частинок вугілля. Незалежно від параметрів застосовуваного УЗ дисперсність вуглецевих матеріалів зростає.

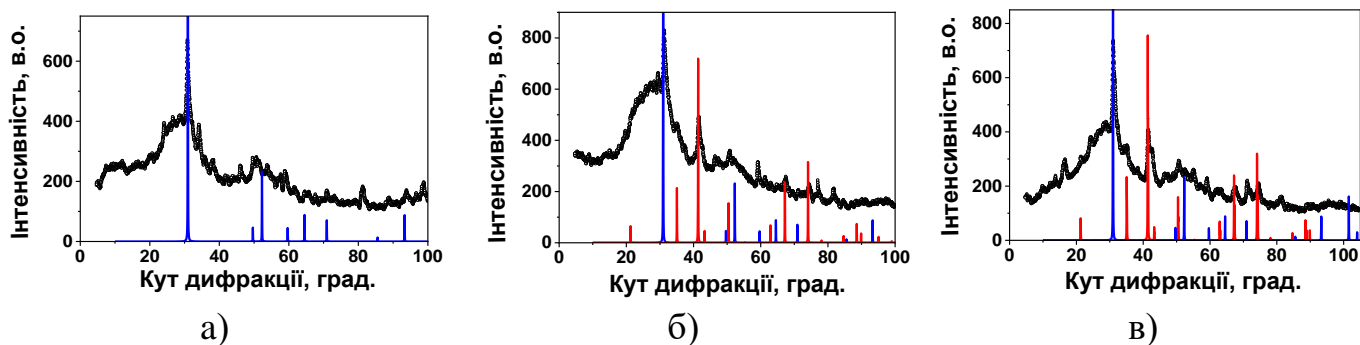
Дослідженнями встановлено, що в докавітаційній ділянці УЗ діє і за механічним, і за хімічним механізмом. Окиснювачі, які утворюються в процесі УЗ дії, змінюють хімічний склад поверхні. Утворені сполуки взаємодіють і з водорозчинними, і з нерозчинними компонентами АВ. Результат взаємодії ідентифікується зміною рН та зольності досліджуваного АВ. Зменшення зольності та зростання кислотності поверхні АВ відбувається незалежно від вибраного режиму дії УЗ. У зв'язку з неполярністю вуглецю, окиснення поверхні АВ не впливає на адсорбцію неполярних речовин, а отже і на змочуваність ними вугілля. А присутність хемосорбованого кисню чи кисневмісних поверхневих груп істотно впливає на характер адсорбції полярних речовин, що робить такий модифікований біовуглець придатним до розв'язання проблем екобезпеки.

УЗ обробка у кавітаційному режимі також спричинює зміни властивостей, насамперед пористої структури матеріалу. Зокрема, збільшується внесок в розсіяння мезопор, що призводить до збільшення середнього діаметра пор. Окрім того, спостерігається збільшення діаметра мікропор і як наслідок - зменшується питома площа поверхні пор. Кавітаційна УЗ обробка призводить до збільшення ступеня графітизації вуглецевого матеріалу і, відповідно, до збільшення його густини. Тож результати проведених досліджень засвідчили вплив УЗ обробки і на атомну, і на пористу структуру всіх матеріалів.

Сучасні промислові адсорбенти найчастіше використовують у двох видах – гранульованому і порошковому. Гранульовані адсорбенти мають ту перевагу, що ними зручно наповнювати адсорбційні колони, у цьому випадку немає потреби відділяти адсорбент від розчину. Але великі розміри частинок спричиняють низькі кінетичні характеристики такого адсорбенту, а процес грануляції ще й збільшує його вартість. У зв'язку із цим перспективнішими видаються порошкові адсорбенти. Але проблемою в цьому випадку є відділити відпрацьований адсорбент від розчину. Одним із варіантів виходу з такої ситуації є синтез магніточутливих адсорбентів, які можна відділити за допомогою магнітного сепаратора від розчину, зберігаючи усі корисні характеристики порошкових адсорбентів.

Для отримання таких адсорбентів як вихідну сировину використано буряковий жом і стебла та листя кукурудзи. Спочатку було синтезовано традиційною парогазовою активацією АВ, яке далі позначено в тексті АВЖ0 (на основі бурякового жому) і АВК0 (на основі стебел і листя кукурудзи). Іншу частину сировини піддавали рге-модифікації з використанням ферум (III) хлориду ( $\text{FeCl}_3$ ). Синтез АВ проводили за температури  $700^\circ\text{C}$  і витримки впродовж 90 хв із парогазовою активацією. Отримане таким способом вугілля позначено АВЖМ1 та АВКМ1. Було здійснено додатковий синтез магніточутливого АВ у два етапи. На першому етапі синтезу відбувалася карбонізація бурякового жому або стебел кукурудзи в інертній атмосфері (аргон) за  $400^\circ\text{C}$  впродовж 90 хв. Карбонізат замочували у водному розчині ферум (III) хлориду, витримували 24 години, а потім висушували. Співвідношення вихідна сировина – ферум (III) хлорид витримувалося, як і в попередньому випадку одностадійного синтезу магнітного АВ. На наступному етапі модифікований  $\text{FeCl}_3$  карбонізат активували в інертній атмосфері за  $700^\circ\text{C}$  також упродовж 90 хв. В результаті синтезу цим способом отримано вугілля, яке позначено АВЖМ2 і АВКМ2.

Рентгенівські дифрактограми досліджуваних зразків біовуглеців на основі бурякового жому наведено на рис. 17. На дифрактограмі вихідного зразка АВЖ0 (рис. 17а) в околі кута дифракції  $2\theta \approx 28,8^\circ$  спостерігається широкий дифузний максимум, що відповідає розсіянню від графітоподібної аморфної вуглецевої фази з відстанню між графеновими шарами  $d_{(002)} \approx 3,60 \text{ \AA}$ . На дифузному гало спостерігається чітко виражений вузький максимум за  $2\theta \approx 30,8^\circ$ , що відповідає відбиванню від площин (002) полікристалічного графіту.



сині лінії – піки полікристалічного графіту, червоні – магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

Рисунок 17 – Дифрактограми вихідного АВЖ0 (а) та оброблених зразків АВЖМ1 (б) та АВЖМ2 (в)



Розглянемо зміни структурно-фазового стану біовуглеців після хіміко-термічної обробки. Так, у зразку АВЖМ2 положення максимуму графітоподібної фази дещо зміщується в бік менших кутів розсіяння, що відповідає збільшенню відстані між графеновими шарами до  $d_{(002)} \approx 3,70 \text{ \AA}$ . Натомість у зразку АВЖМ1 спостерігається незначне зменшення міжграфенової відстані до  $d_{(002)} \approx 3,55 \text{ \AA}$ . Окрім того, у зразках АВЖМ1 та АВЖМ2 появляються додаткові піки, ідентифіковані як фаза оксиду заліза  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (магнетит).

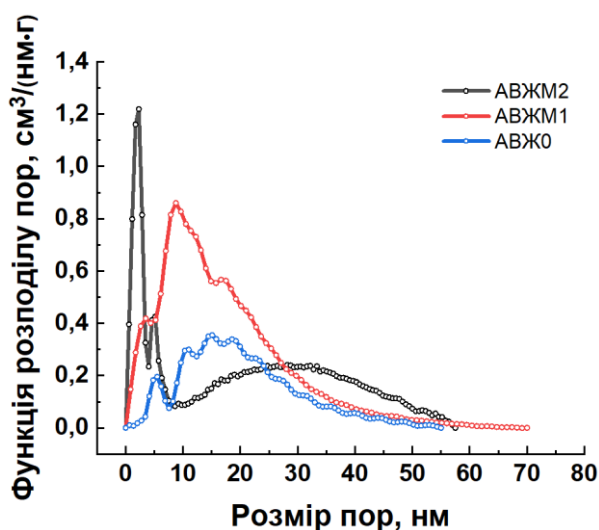


Рисунок 18 – Об’ємні функції розподілу розмірів пор ферромагнітних біовуглеців, синтезованих із жому

спостерігаються суттєві відмінності в розподілі радіусів пор, які підтверджують попередні якісні оцінки. Біовуглець АВЖМ2, отриманий 2-стадійним синтезом, характеризується мікропоруватою структурою, в якій значну об’ємну частку (близько 35 %) становлять пори розмірами 2,2 та 5 нм. У зразку АВЖМ1 виявлено значне збільшення частки пор діаметром від 5 до 30 нм та зменшення частки пор з діаметром понад 30 нм.

Таблиця 4 – Параметри пористої структури ферромагнітних біовуглеців

| Зразок | $\bar{d}$ , нм | $S_p$ , м²/см³ |
|--------|----------------|----------------|
| АВЖ0   | 20,8           | 212            |
| АВЖМ1  | 14,05          | 280            |
| АВЖМ2  | 14,25          | 451            |
| АВК0   | 17,0           | 184            |
| АВКМ2  | 13,5           | 606            |

Як показав аналіз функцій розподілу розмірів пор, середні діаметри у зразках АВЖМ2 та АВЖМ1 практично не відрізняються (14,25 та 14,05 нм відповідно, табл. 4), тимчасом як у зразку АВЖ0 цей параметр досягає 20,8 нм. Відповідно, біовуглець АВЖ0 характеризується найменшим значенням питомої площі поверхні пор (табл. 4). Аналогічні дослідження проведено і для АВ, синтезованого зі стебел кукурудзи. Як і для АВ із жому, у біовуглецях у разі додавання ферромагнітного активатора на рентгенівських дифрактограмах ідентифікується фаза магнетиту  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , однак для АВКМ1 існують додаткові піки. Вони вказують на наявність інших фаз, що спричинює аномально високий коефіцієнт поглинання рентгенівських променів  $K \approx 40$ , а це унеможливило коректне дослідження спектрів МРРП. Тому такі спектри проаналізовано лише для АВК0 і АВКМ2. Результати аналізу також наведено в табл. 4. Бачимо, що середній діаметр пор зменшується від 17 до 13,5 нм. Це є наслідком того, що при

двостадійному синтезі відбувається формування більш розвинутої поруватої поверхні й істотно збільшується питома площа поверхні пор з 184 до 606 м<sup>2</sup>/см<sup>3</sup>.

Магнітними вимірюваннями встановлено, що синтезовані зразки феромагнітного біовуглецю володіють магнітним гістерезисом. За петлями гістерезису обчислено коерцитивну силу ( $H_c$ ), питому намагніченість насичення ( $\sigma_s$ ), залишкову питому намагніченість ( $\sigma_r$ ), відносну залишкову намагніченість ( $\sigma_r/\sigma_s$ ) (табл. 5).

Найширше АВ застосовується для розв'язання екологічних проблем як високоєфективний адсорбент для очищення рідин та газів від різних забруднювальних домішок. Характер та глибина протікання адсорбційних процесів визначаються величиною, хімічним складом та структурними особливостями вуглецевої поверхні.

Таблиця 5 – Магнітні характеристики синтезованих біовуглеців

| Зразок | $\sigma_s$ ,<br>А·м <sup>2</sup> ·кг <sup>-1</sup> | $H_c$ , кА/м | $\sigma_r/\sigma_s$ | Вміст Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ,<br>мас. % |
|--------|--|--------------|---------------------|--|
| АВКМ1  | 1,4  | 6,5          | 0,056               | 1,6  |
| АВКМ2  | 0,43   | 5            | 0,064               | 0,5  |
| АВЖМ1  | 3,0  | 11           | 0,17                | 3,8  |
| АВЖМ2  | 2,4  | 4,5          | 0,04                | 3  |

Адсорбційні процеси досліджено на прикладі метиленового синього (МС), бромтимолового синього (БС) водорозчинного та індигокарміну (ІГ). Різноманіття властивостей цих барвників дозволило забезпечити взаємодію з досить широким спектром кислотно-основних центрів на поверхні активованого вугілля, оскільки МС має  $pK_a = 4,8$ , БС –  $pK_a = 7,1$ , ІГ –  $pK_a = 12,8$ . З усіх барвників готувалися водні розчини з різними концентраціями. Забарвлення розчинів барвників сильно залежить від значення рН, тому здійснювався контроль цього показника. Дослідження адсорбції барвників проведено за спектрофотометричною методикою. Адсорбентами було вугілля з відходів переробки берези (АВБ), феромагнітне вугілля із жому та кукурудзи, для дослідження використовували також АВ промислового виробництва марок БАУ, Norit DLC Super 30 та Norit DLC Supra 30.

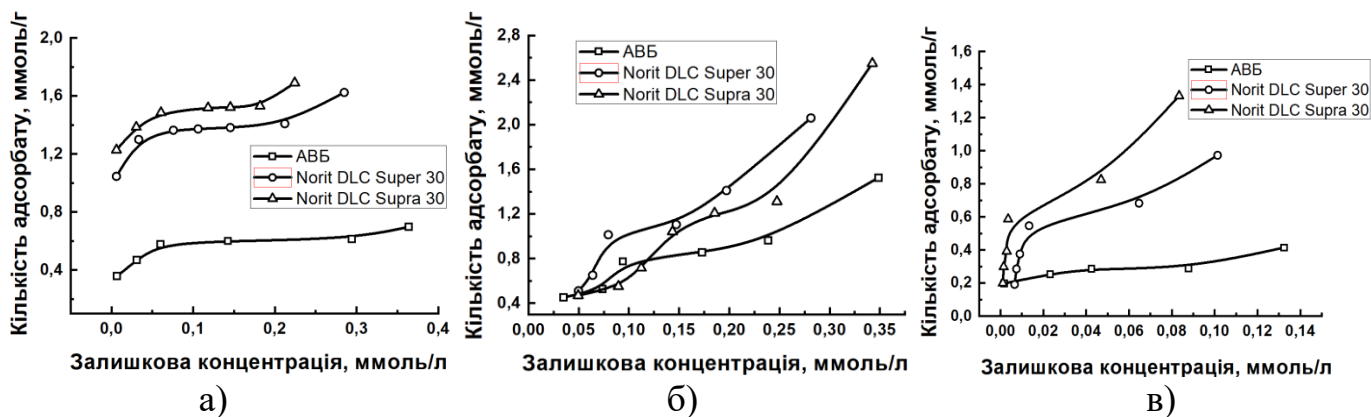


Рисунок 19 – Ізотерми адсорбції МС (а), БС (б), ІГ (в)

На основі отриманих величин адсорбції побудовано ізотерми адсорбції, які наведено на рис. 19. Як видно із цього рисунку, характер зміни адсорбційної ємності істотно залежить від використаного діапазону концентрацій. Тому аналіз цих кривих не дозволяє однозначно встановити матеріал із найкращими адсорбційними властивостями. Раніше вважалось, що площа поверхні за БЕТ для адсорбентів є основним фактором під час визначення адсорбційної здатності. Очевидно, що поряд із площею поверхні за БЕТ адсорбційна здатність визначається і пористістю вуглецю. Адсорбція на АВ буде проходити через послідовність кроків дифузії в мезопорах, а потім у мікропорах. У процесі дифузії в мікропорах блокування пор може відбутися шляхом агрегації молекул адсорбату. Цей процес також залежить від площі поперечного перерізу пори, оскільки вузькі проходи в мікропорах є занадто малими для проникнення адсорбату. Тож довший шлях дифузії у мікропорах підвищує ймовірності блокування пор і, отже, зменшує проникання адсорбату в них. Підтвердженням цього висновку може слугувати рис. 19в, на якому показано ізотерми адсорбції ІГ. Послідовність адсорбційних ємностей досліджуваних матеріалів є такою: Super > Supra > АВБ. Окрім того, отримані значення є значно меншими, якщо порівнювати з адсорбцією МС та БС. Це можна пояснити тим, що молекули ІГ мають найбільші молекулярні розміри серед використовуваних адсорбатів. У цьому випадку мезопори відіграють вагомую роль у полегшенні доступу адсорбатів до внутрішніх мікропор.

Експериментальні дані, наведені на рис. 19, апроксимовано моделлю Ленгмюра. Аналізувати експериментальні ізотерми адсорбції зручно з використанням лінійної форми рівняння Ленгмюра. Після побудови ізотерм адсорбції в координатах  $1/q_e = f(1/C_e)$  одержуємо пряму лінію, яка відсікає відрізок, що дорівнює  $1/q_m$ , на осі ординат. Площу питомої поверхні адсорбенту  $S$  розраховуємо за значенням  $q_m$ , використовуючи формулу:

$$S = \omega q_m N_A, \quad (6)$$

де  $\omega$  – площа на поверхні вуглецевого матеріалу, яку займає одна молекула барвника,  $\text{нм}^2$ ;  $N_A$  – число Авогадро.

Граничну кількість барвника  $q_m$ , який поглинула пориста структура АВ, визначали з аналізу лінійної апроксимації ізотерм адсорбції. Описані параметри рівняння Ленгмюра, разом із коефіцієнтом кореляції ( $r^2$ ), для адсорбції барвників на різних адсорбентах наведено в табл. 6. Ця таблиця показує, що рівняння Ленгмюра досить добре описує ізотерми адсорбції МС ( $r^2 = 0,918\text{--}0,987$ ) та ІГ ( $r^2 = 0,909\text{--}0,935$ ), натомість ситуація з адсорбцією БС зовсім інша. Отже, для опису адсорбції БС вугіллями марки Norit таку модель застосовувати не можна.

Дані адсорбції також можна інтерпретувати рівнянням Дубініна-Радушкевича. Із нього встановлено, що максимальну адсорбційну здатність різних атомів вуглецю для кожного адсорбату можна впорядкувати так: Super > Supra > АВБ. Наведені вище результати не тільки відображають важливу роль мезопор у підвищенні адсорбційної здатності, але й показують, як впливають мезопори на підвищення адсорбційних ємностей зі збільшенням розміру адсорбату, що узгоджується з результатами аналізу за моделлю Ленгмюра.

Таблиця 6 – Параметри адсорбції барвників за моделлю Ленгмюра

| Тип вугілля           | $q_m$ ,<br>ммоль/г | $K_L$ ,<br>л/ммоль | $r^2$ | $S$ , м <sup>2</sup> /г,<br>формула (6) | $S$ , м <sup>2</sup> /г,<br>врах. гідрофільності |
|-----------------------|--------------------|--------------------|-------|---|--|
| <i>Адсорбція МС</i>   |                    |                    |       |   |  |
| АВБ                   | 0,513              | 3,411              | 0,987 | 327                                     | 574  |
| Norit DLC<br>Supra 30 | 1,673              | 7,954              | 0,980 | 1066                                    | 1385   |
| Norit DLC<br>Super 30 | 1,338              | 7,079              | 0,918 | 853                                     | 1053   |
| <i>Адсорбція ІГ</i>   |                    |                    |       |   |  |
| АВБ                   | 0,147              | 1,341              | 0,909 | 167                                     | 293  |
| Norit DLC<br>Supra 30 | 1,099              | 4,417              | 0,935 | 1250                                    | 1623   |
| Norit DLC<br>Super 30 | 1,285              | 8,139              | 0,925 | 1462                                    | 1804   |
| <i>Адсорбція ВС</i>   |                    |                    |       |   |  |
| АВБ                   | 1,123              | 1,634              | 0,991 | 623                                     | 1092   |
| Norit DLC<br>Supra 30 | 9,728              | 7,152              | 0,548 | 5399                                    | 7011   |
| Norit DLC<br>Super 30 | 3,912              | 4,197              | 0,215 | 2171                                    | 2680   |

Дослідженнями також встановлено, що з достатньою точністю з адсорбції МС можна оцінювати значення величини питомої площі поверхні АВ у випадку врахування гідрофільності вугілля. Усі значення, які розраховано таким способом,

Таблиця 7 – Параметри адсорбції МС феромагнітними біовуглецьми за моделлю Ленгмюра

| Зразок | $q_m$ , мг/г | $K$ ,<br>л/ммоль | $r^2$ |
|--------|--------------|------------------|-------|
| АВЖ0   | 25,7         | 0,12             | 0,993 |
| АВЖМ1  | 30,1         | 1,44             | 0,98  |
| АВЖМ2  | 169,3        | 3,61             | 0,988 |
| АВК0   | 67,4         | 0,59             | 0,98  |
| АВКМ1  | 73,5         | 1,90             | 0,99  |
| АВКМ2  | 159          | 3,86             | 0,978 |

близькі до отриманих із використанням моделі БЕТ за стандартною методикою адсорбції газів. Тому метод варто застосовувати для оцінки поверхні АВ, оскільки він є швидким і не потребує спеціального обладнання.

Аналогічні дослідження проведено для феромагнітних вуглеців із використанням барвника МС, щоб встановити вплив способу синтезу на величину адсорбційної ємності. Як і в попередніх дослідженнях, величину адсорбції

МС розраховували за різницею концентрацій до і після контакту його розчину з вугільним адсорбентом.

На рис. 20 наведено ізотерми адсорбції цього барвника, побудовані на основі отриманих величин адсорбції. Для аналізу ізотерм використовували модель Ленгмюра. Значення розрахованих параметрів наведено в табл. 7. У ній же вказано і

коефіцієнт кореляції для моделі Ленгмюра  $r^2$ . Оскільки він для усіх випадків є близьким до одиниці, то це свідчить, що модель Ленгмюра є коректною для цих адсорбентів та адсорбату.

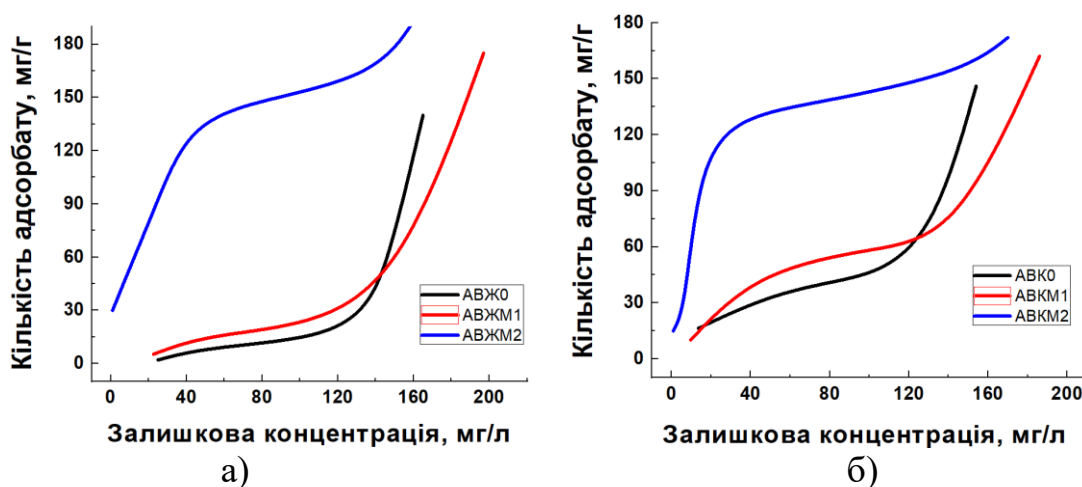


Рисунок 20 – Ізотерми адсорбції МС феромагнітними біовуглецями на основі жому (а) та кукурудзи (б)

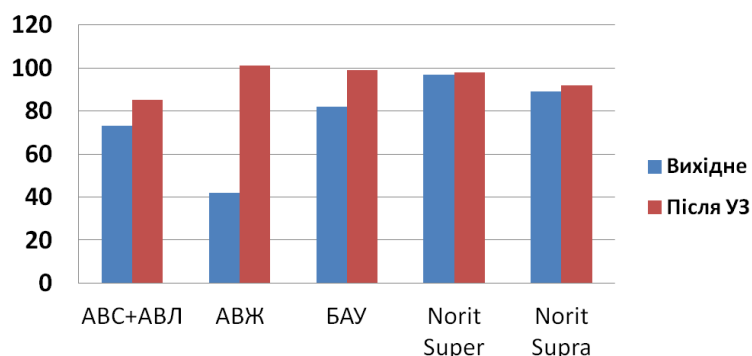
Із табл. 7 видно, що біовуглеці АВКМ2 і АВЖМ2 володіють найбільшою адсорбційною ємністю серед досліджених видів АВ. Якщо порівняти дані щодо різниці питомої площі поверхні  $S_p$  (табл. 4) та різниці величин граничного поглинання  $q_m$  (табл. 7), то різниця  $q_m$  між цими біовуглецями та АВЖ0, АВЖМ1, АВК0 і АВКМ1 буде істотно більшою. Причиною може бути різний вміст сумарної кількості поверхневих кисневмісних груп в АВ.

Ще одним поширеним забрудненням навколишнього середовища є нафтопродукти. Для їхнього видалення часто використовують адсорбенти на основі АВ. Для дослідження використано АВ з бурякового жому АВЖ, суміш вугілля із кукурудзи АВС+АВЛ, а також промислове АВ марок БАУ, Norit DLC Super 30 та Norit DLC Supra 30. Додатково проведено дослідження з кожним видом вугілля після його модифікування УЗ впродовж 10 хв у кавітаційному режимі. Для різних видів нафтопродуктів (сирої нафти, гасу та дизельного палива) досліджено сорбційну здатність вихідного та модифікованого АВ. Її визначали за допомогою циліндричних зразків, які виготовляли з досліджуваного АВ, а розраховували як відношення маси поглинутої речовини до маси АВ, яка входила до складу зразка.

Рисунок 21 свідчить, що сорбційна здатність щодо нафтопродуктів після УЗ обробки впродовж 10 хв для усіх видів АВ з рослинної сировини зростає. Для АВ марки Norit така залежність не спостерігалася. Найбільшим був вплив УЗ на адсорбційну ємність АВ із жому – після УЗ обробки поглинальна здатність щодо нафти зростає на 150 %, щодо гасу – на 100 %, а для вугілля з кукурудзи поглинальна здатність щодо дизпалива зростає на 50 %. Така неоднорідність результатів досліджень пояснюється тим, що характеристики АВ, модифікованих у полі УЗ навіть невеликої інтенсивності, залежить від цілого комплексу чинників: поверхні матеріалу, типу вихідної сировини, складу кисневмісних поверхневих груп та низки інших структурних властивостей.

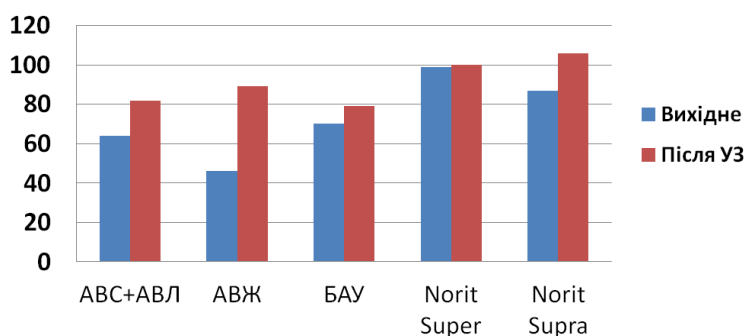
Внаслідок дії УЗ змінюються властивості поверхні АВ, тому використання цих матеріалів як адсорбентів є перспективним для очищення природних об'єктів від забруднень нафтою та нафтопродуктами, наприклад, як наповнювача для бонових

#### Нафтопоглинання, %



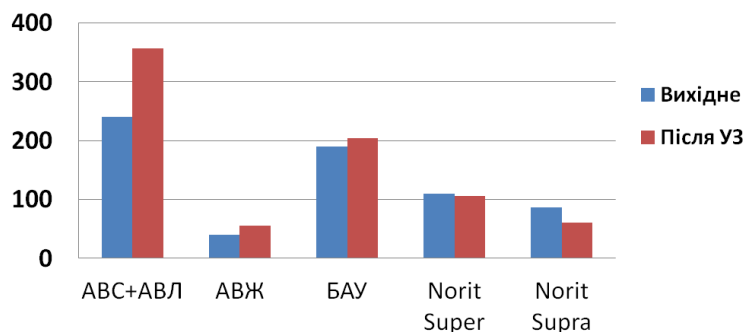
а)

#### Поглинання гасу, %



б)

#### Поглинання дизпалива, %



в)

Рисунок 21 – Поглинання нафтопродуктів вихідним і модифікованим УЗ АВ

ефективність впливу яких на пористу структуру АВ зазначалося в розділі 5.

На рис. 22 наведено залежність зміни питомої електроємності та сумарної кількості поверхневих груп АВ БАУ від часу УЗ впливу в кавітаційному режимі. Рис. 22 свідчить, що з ростом часу оброблення до 10 хв питома ємність істотно зростає. Це може бути спричинено і зміною складу поверхневих груп, і зміною пористої структури. Але подальше збільшення часу впливу викликає зменшення

загород із сорбуючим елементом. Отже, рослинні відходи можуть стати заміниками багатьох традиційних видів сировини для отримання вугільних матеріалів, оскільки за властивостями таке вугілля не поступається синтезованому з невідомої сировини.

У шостому розділі висвітлено результати досліджень біовуглеців як електродних матеріалів для систем накопичення заряду та ємнісної деіонізації води.

Активовані вуглецеві матеріали є найпоширенішими матеріалами для виготовлення електродів СК і з водним, і з неводним електролітом. Це зумовлено добре розвинутою пористою структурою АВ, доброю електропровідністю, екологічністю та дешевизною. Однак традиційні методи отримання АВ не дають можливості синтезувати електродний матеріал потрібної якості. Як альтернативу традиційним хімічним модифікаторам чи термообробці в контрольованій атмосфері, які є енергозатратними та екологічно небезпечними, можна використовувати безреагентні методи впливу на АВ, серед яких провідне місце належить УЗ технологіям, про

питомої ємності АВ, а змін сумарної кількості поверхневих кисневмісних груп практично не спостерігається.

Оптимальна тривалість УЗ обробки АВ для одержання максимальної питомої ємності електродів на його основі, як свідчить рис. 22, становить близько 10 хв.

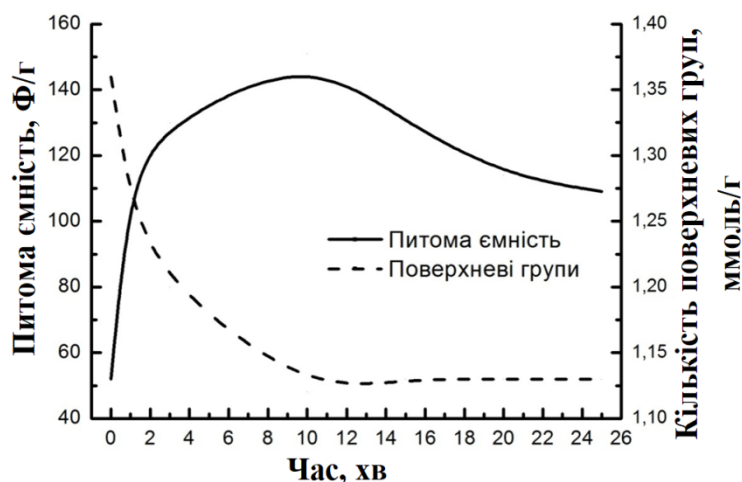


Рисунок 22 – Зміна питомої ємності та сумарної кількості поверхневих груп АВ БАУ і питомої ємності від часу УЗ впливу.

Таблиця 8 – Питомі ємності досліджуваних видів АВ

| Вид АВ  | Питомі ємності, Ф/г |                |
|---------|---------------------|----------------|
|         | вихідне             | після УЗ 10 хв |
| БАУ     | 52                  | 151            |
| АВЖ     | 72                  | 88             |
| АВК     | 85                  | -              |
| АВС+АВЛ | 120                 | 179            |

15–25 %. Це значно менше від змін питомої ємності вугілля БАУ після УЗ обробки (табл. 8). Отже, тільки зміною властивостей поверхні неможливо досягти впливу на питому електричну ємність АВ, аналогічного УЗ обробці.

Для з'ясування інших причин, які могли б вплинути на ємнісні характеристики СК, ми проаналізували особливості подвійного електричного шару (ПЕШ) на межі розділу неметалічної твердої фази електрода з електролітом (рис. 23 а).

Передбачається існування в найпростішій еквівалентній електричній схемі ємності області просторового заряду (ОПЗ) у твердій фазі –  $C_{SC}$  (рис. 23б). Вона може блокувати гельмгольцеву ємність  $C_H$ . Згідно зі схемою, зображеною на рис. 23б, загальну ємність ПЕШ можна визначити за формулою:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{SC}} + \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_G} \quad (7),$$

де  $C_H$  – ємність Гельмгольца, Ф. Ємність Гуї-Чепмена дифузійного шару в електроліті  $C_G$  практично завжди значно перевищує ємність щільної частини ПЕШ – шару Гельмгольца.

Тому це значення періоду обробки АВ вибрано для адсорбентів, синтезованих з іншої сировини. Отримані значення питомої ємності в лужному електроліті для кожного досліджуваного виду АВ представлено в табл. 8. Наведені дані свідчать, що для матеріалів електродів СК, які виготовлено на основі вугілля після УЗ обробки в кавітаційному режимі, питома ємність вища, ніж у вихідного АВ.

Параметрами, які можуть вплинути на зміну питомої ємності, можуть бути розподіл пор за розмірами та питома площа поверхні. Однак результати наших досліджень, які наведені у розділі 5,

свідчать, що кількісно величина цих змін не сумірна зі значенням зміни питомої ємності АВ. Дослідження, проведені в розділі 4 з вивчення впливу зміни складу поверхневих груп, показали, що параметри СК, які сформовані на основі модифікованого ЕХА розчинами АВ, перевищують аналогічні, отримані для немодифікованого АВ, на

Враховуючи вищезазначений факт, загальну ємність ПЕШ визначаємо із співвідношення:

$$C = \frac{C_H \cdot C_{SC}}{C_H + C_{SC}} \quad (8)$$

Деблокуванню ємності  $C_H$  сприяє збільшення ємності  $C_{SC}$ , яка зв'язана з

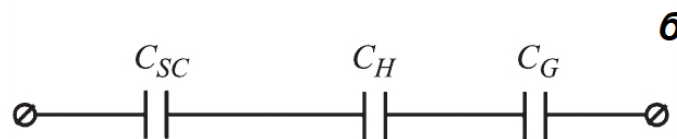
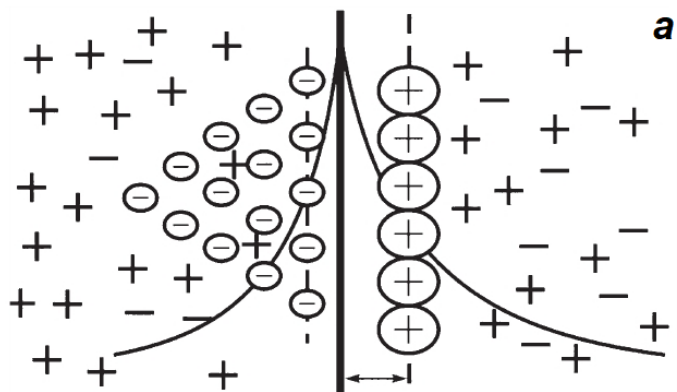


Рисунок 23 – Модель ПЕШ для неметалічних електродів (а) та відповідна їй електрична схема (б)

густиною електронних станів на рівні Фермі:

$$C_{SC} = e\sqrt{\varepsilon\varepsilon_0 D(F)}, \quad (9)$$

де  $e$  – елементарний заряд, Кл;  $\varepsilon$  – діелектрична проникність середовища;  $\varepsilon_0$  – електрична стала, Ф/м;  $D(F)$  – густина електронних станів на рівні Фермі,  $1/eV$ .

Отже, синтезуючи АВ та плануючи використання його як матеріалу СК, варто забезпечити можливість росту густини станів делокалізованих носіїв заряду на рівні Фермі. Паралельна електропровідність, якою може бути шунтована велика ємність  $C_{SC}$ , пропорційна і до концентрації

делокалізованих носіїв, і рухливості цих носіїв. Оскільки провідність нанопористого вуглецю має перколяційну природу, то саме фрактальна геометрія визначає рухливість носіїв заряду в ньому.

Метод МРПП, окрім визначення характеристик розсіювальних центрів та пористої структури (розділ 5), ми застосовували і для вивчення фрактальної будови різних АВ. Для всіх видів досліджуваного АВ, яке піддавалось дії УЗ обробки, аналіз залежностей МРПП у координатах  $(\ln I(s), \ln s)$  свідчить про існування фрактальної структури. Для АВ БАУ ідентифіковано три ділянки зі степеневою фрактальною залежністю. Це відповідає моделі масово-фрактального агрегату, що складається з поверхнево-фрактальних частинок – частинок із шорсткуватою поверхнею. У процесі впливу УЗ відбувається руйнація масових фрактальних кластерів, але незмінними залишаються поверхнево-фрактальні. Для АВ типу АВС+АВЛ характерне існування тільки поверхнево-фрактальних агрегатів двох типів, один з яких руйнується в процесі дії УЗ. Інша ситуація для АВ типу АВЖ. Фрактальний аналіз вихідного АВ свідчить про існування розмитої (дифузної) поверхні розділу фаз. Різний хімічний склад мікронеоднорідностей на межі розділу фаз може бути однією з причин цього, оскільки для АВ типу АВЖ характерна найбільша гідрофільність. У процесі обробки УЗ відбувається очищення поверхні – як і в інших видах АВ, спостерігається поява поверхневих фракталів. Відбувається перерозподіл хімічних груп на поверхні, а ділянка «розмитої» поверхні розділу фаз мігрує в напрямку менших значень хвильового вектора. Тож і для вихідної



структури АВ, і для структури після УЗ не характерна чітко визначена кореляція зі зміною питомої ємності АВ – усі види АВ показують різні результати.

Наступна можлива причина впливу УЗ на питому ємність АВ – зміна ємності ОПЗ  $C_{SC}$ . Для знаходження величини  $C_{SC}$  використано моделювання імпедансних залежностей. Типові діаграми Найквіста як для вихідного АВ, так і для АВ, обробленого у полі УЗ, наведено на рис. 24. Враховуючи те, що діаграми Найквіста на рис. 24 подібні, еквівалентна схема для їх моделювання відрізнятиметься значенням відповідних компонентів – складових ємностей ПЕШ. Характер годографів імпедансу, показаних на рис. 24, дозволяє використати при моделюванні схему де Леві, яка модифікується послідовним під'єднанням паралельної  $R_{SC}C_{SC}$ -ланки (рис. 25).

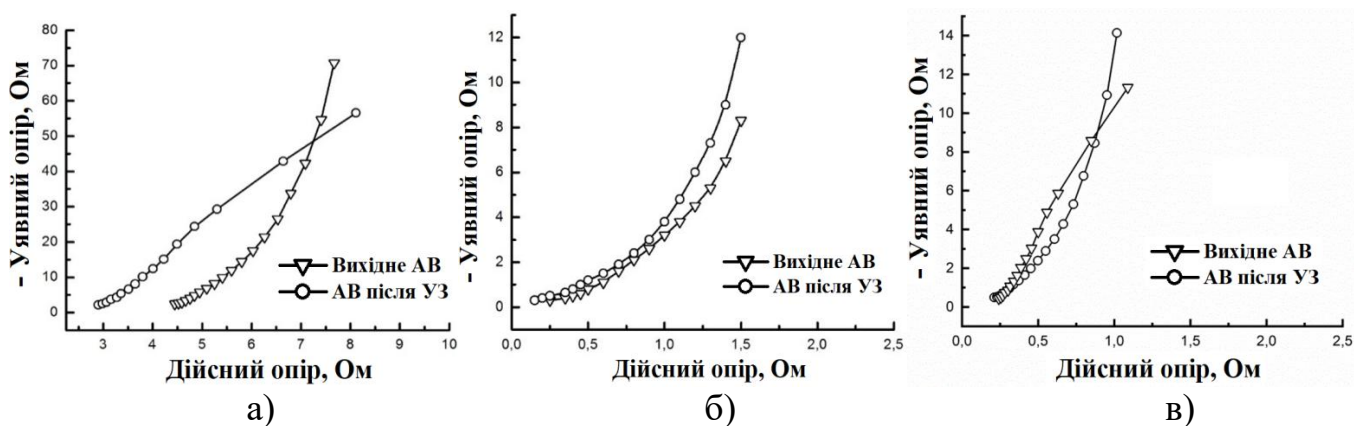


Рисунок 24 – Типові діаграми Найквіста для вихідного і модифікованого 10 хв УЗ АВ БАУ (а); АВС+АВЛ (б); АВЖ (в)

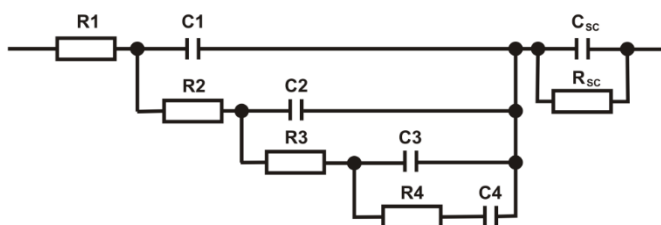


Рисунок 25 – Еквівалентна електрична схема, яка моделює годографи імпедансу для вихідного і модифікованого АВ

Накладання постійної напруги зміщення в процесі вимірювання імпедансних залежностей є причиною зміни значення  $C_{SC}$ . Залежність питомого значення  $C_{SC}$  від величини прикладеної постійної напруги зміщення наведена на рис. 26. Як видно з нього, значення ємності ОПЗ  $C_{SC}$  для усіх видів дослідженого АВ залежить від дії УЗ, що може бути викликане

зміною і густини станів на рівні Фермі, і самого його положення. Збільшення густини електронних станів зумовлено зростанням значення  $C_{SC}$  в процесі УЗ, що ілюструє співвідношення (9). Друге допущення – щодо зміщення положення рівня Фермі, має підтвердження зсувом положень мінімумів на вольт-фарадних залежностях в результаті дії УЗ (рис. 26). Цей зсув для всіх досліджуваних видів біовуглеців направлений у додатну сторону. На таких залежностях мінімум визначає хімічний потенціал кожного з матеріалів в електроліті  $\mu_E$ :

$$\mu_E = F - e\phi_S \quad (10),$$

де  $e$  – заряд електрона, Кл;  $F$  – відповідне положення рівня Фермі, еВ;  $\phi_S$  – значення потенціалу, яке відповідає мінімуму на  $C(U)$  залежності, В.

Враховуючи, що електроліт залишається незмінним:

$$\begin{aligned} \mu_{E1} &= \mu_{E2}, \\ F_1 - e\phi_{S1} &= F_2 - e\phi_{S2}. \end{aligned} \quad (11)$$

Отже, формула для розрахунку зміщення рівня Фермі матиме вигляд:

$$F_2 - F_1 = e(\phi_{S2} - \phi_{S1}) \quad (12)$$

Тут індекси 1 та 2 вказують на вихідне та модифіковане АВ.

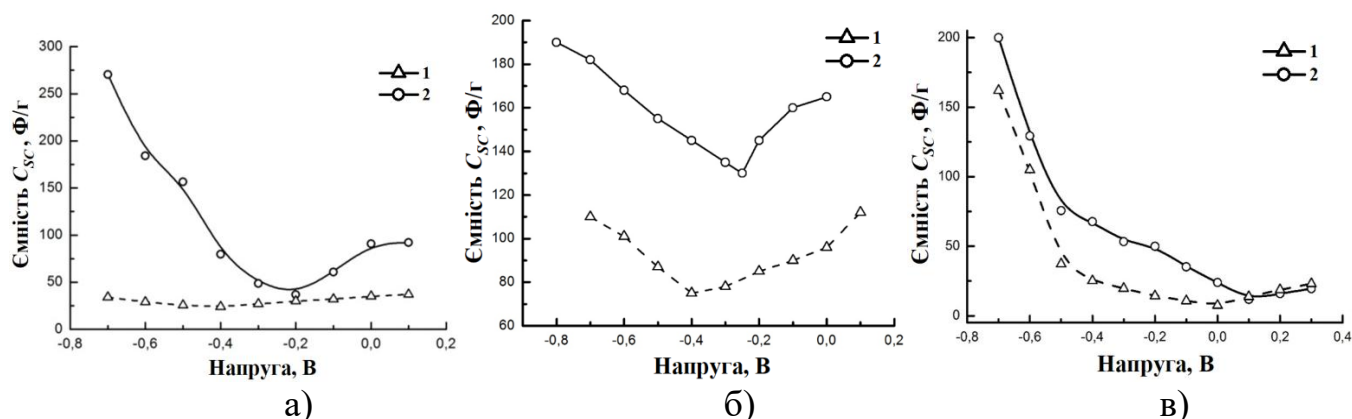


Рисунок 26 – Залежність питомого значення  $C_{CS}$  від величини постійної напруги зміщення для вихідного АВ (1) та для АВ після 10 хв УЗ впливу (2) для БАУ (а), АВС+АВЛ (б) і АВЖ (в)

Таблиця 9 – Зміщення положення рівня Фермі, зміна ємності ОПЗ та питомої ємності АВ у результаті дії УЗ

| Вид біовуглецю | $\Delta F$ , eВ | $\Delta C_{SC}$ , $\Phi/\text{г}$<br>( $U_{\text{зм}} = 0 \text{ В}$ ) | $\Delta C$ , $\Phi/\text{г}$ |
|----------------|-----------------|--|------------------------------|
| БАУ            | 0,2             | 56   | 99                           |
| АВС+АВЛ        | 0,15            | 69   | 59                           |
| АВЖ            | 0,1             | 17   | 16                           |

Розраховані з використанням формули (12) та даних з рис. 26 величини зміщення рівня Фермі, зміни  $C_{SC}$  та питомої ємності матеріалу наведено в табл. 9. Аналіз даних цієї таблиці показує кореляцію між зростанням питомої ємності АВ та зміною їх енергетичного стану. Отже, дія УЗ викликає зміщення рівня Фермі в енергетичну ділянку, де густина електронних станів більша. Внаслідок цього збільшується питома електроємність матеріалу і зменшується його внутрішній опір.

Важливим моментом дослідження є встановлення залежності ємнісних характеристик синтезованого АВ від додатної та від'ємної поляризації. Дослідження різних видів АВ, які застосовувались у несиметричних СК, засвідчили, що у випадку використання АВ, яке перебувало під дією УЗ впродовж 10 хв, як матеріалу катода, отримано меншу питому ємність, ніж у випадку використання цього матеріалу як анода (табл. 10). Отже, для синтезованого АВ, модифікованого впливом УЗ, характерна асиметризація вольт-фарадних характеристик для додатної та від'ємної поляризації.

Значне збільшення в анодній ділянці потенціалів питомої ємності (до 163 Ф/г, 172 Ф/г і 214 Ф/г відповідно для БАУ, АВЖ та АВС+АВЛ) підтверджує ефективність використання цих матеріалів як від'ємного електрода несиметричного СК.

Таблиця 10 – Питома ємність досліджуваних видів АВ (УЗ вплив 10 хв)

| Вид АВ  | Питома ємність, Ф/г |                |
|---------|---------------------|----------------|
|         | катодна ділянка     | анодна ділянка |
| БАУ-А   | 127                 | 172            |
| АВЖ     | 42                  | 163            |
| АВС+АВЛ | 76                  | 214            |

Однак для ефективної роботи електродів СК потрібно відібрати певний фракційний склад АВ для їх виготовлення. Для цього було проаналізовано технології, засновані на силевій дії електричного поля на заряджені частинки матеріалів, розроблено конструкцію та виготовлено установку трибоадгезійної аеросепарації з барабанним сепаратором

(рис. 27). Подрібнений та просіяний через сито 40 мкм порошок АВ засипали в лійку, з якої він через шибер надходив на вібралоток 1. Частота обертання барабана 2 становила 60-70 об/хв. Швидкість руху поверхні барабана  $\approx 1$  м/с. Для збільшення ефективності сепарування встановлено додатковий електрод 3, на який подається від'ємний потенціал з високовольтного блоку живлення 6. Лотки для збору фракцій 4 дозволяли отримувати три фракції сепарованого матеріалу – 1-10 мкм (4d), 10-20 мкм (4c), 20-40 мкм (4b) – за напруженості поля електрод-барабан 38 кВ/м. Для очищення барабана використовували щітку 5.

Показано, що термообробка порошоків істотно впливає на величину їхніх трибозарядів - для доброго розділення вуглецевих матеріалів потрібно проводити попередню підготовку шляхом висушування за температури 100–120 °С до встановлення сталої маси вугілля.

З отриманих фракцій АВ виготовлено електроди для дослідних зразків СК та визначено питому ємність матеріалів. Встановлено, що найбільшу питому ємність має матеріал з розмірами частинок 1–10 мкм. Для такого АВ, як порівняти з вихідним вугіллям, характерне збільшення цього параметра на  $\approx 25\%$ , при цьому опір електродів стає на  $\approx 30\%$  меншим.

Отже, аеросепарація в електричному полі довела свою високу ефективність для розділення на фракції біовуглеців. З погляду екологічної безпеки наведеного рішення важливим є те, що суха електросепарація не вимагає використання води з подальшим очищенням стічних вод та характеризується найменшою запиленістю повітря, оскільки пил затримується всередині сепаратора електричним полем.

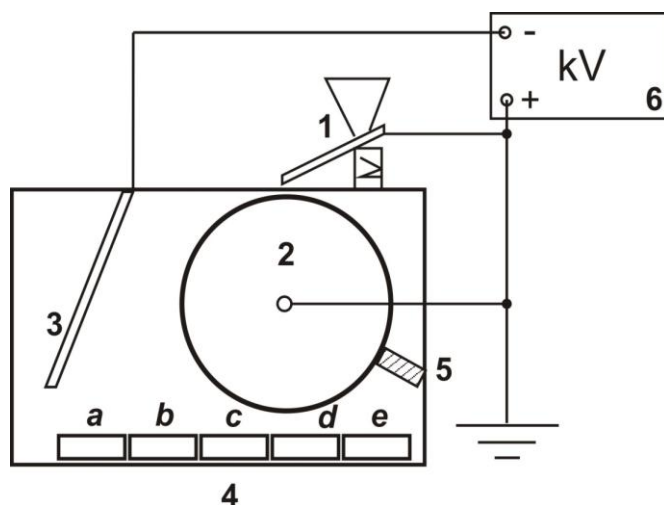


Рисунок 27 – Схема установки для фракціонування порошкового вугільного матеріалу

## ВИСНОВКИ

У дисертації розв'язано важливу науково-прикладну проблему – розроблено екологічно безпечні технології водопідготовки із застосуванням фізико-хімічних методів для забезпечення раціонального використання водних ресурсів, переробки відходів сільського господарства та харчової промисловості, а також зменшення обсягів скидання шкідливих речовин у навколишнє середовище. Отримано такі наукові та практичні результати:

1. Проведено теоретичний аналіз і підтверджено за допомогою методів клиновидної дегідратації і люмінесцентної спектроскопії потенційну небезпеку для довкілля загалом та живих організмів зокрема забруднень у вигляді НЧ, які розосереджені у водному середовищі. Показано, що клиновидна дегідратація може бути використана як метод якісного аналізу взаємодії НЧ з біооб'єктами та метод екологічного моніторингу стану екологічної безпеки екосистем. Показано, що НЧ Заліза, а також цитратів Заліза та Міді, володіючи великою поверхневою енергією і спричинюючи конформаційні зміни альбуміну, можуть призвести до порушення функціональної активності цього білка в живих організмах.

2. Встановлено закономірності зміни сили струму в процесі ЕХА від хімічного складу водного розчину, процесів гідролізу в ньому та утворення стійких хімічних сполук із розчинених у воді аніонів та катіонів, що дає змогу використовувати ці зміни в часовому проміжку як оперативний метод контролю процесу ЕХА водних розчинів. Розроблений метод зменшує енергозатратність процесу ЕХА у порівнянні з іншими методами контролю, а також дає змогу оптимізувати і стабілізувати характеристики отриманих промислових водних розчинів, які можуть успішно використовуватись для підвищення рівня екологічної безпеки низки виробництв.

3. На основі оптимізованої методики ЕХА водних розчинів розроблено низку екологічно безпечних технологій водопідготовки для різних технологічних процесів. Зокрема, встановлено значення оптимального співвідношення продуктів ЕХА водопровідної води ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ), що забезпечує регулювання і термінів тужавіння гіпсового тіста, і процесів кристалізації двоводного гіпсу для одержання гіпсового каменю з підвищеною міцністю. Розроблено принципову схему використання католіту як води замішування, що забезпечує зростання міцності гіпсового каменю на згин на 31 %, а на стиск – на 29 %. Розроблено технологію одержання екологічно безпечного дезінфектанту на основі активованих розчинів натрію хлориду та успішно перевірено ефективність дезінфектанту в лабораторії Чортківського цукрового заводу ТзОВ «Радехівський цукор», яким запропоновано замінити формалін, що подається в дифузійний апарат.

4. Проаналізовано обсяги біовідходів сільського господарства і харчової промисловості та встановлено, що відходи кукурудзи і бурякового жому є перспективними прекурсорами для синтезу активованого біовуглецю як за традиційною методикою фізичної активації водяною парою, так і з використанням додатково хімічних активаторів для одержання біовуглецю з магнітними властивостями.

5. Проведені дослідження ізотерм адсорбції барвників різними видами АВ показали, що існування мезопор має важливе значення для підвищення адсорбційної

здатності активованого вугілля у водних розчинах, особливо у процесі адсорбції великих молекул, що підтверджується високими значеннями і константи рівноваги, і адсорбційної енергії, визначеними з рівняння Ленгмюра та рівняння Дубініна-Радушкевича відповідно. Встановлено, що вплив мезопор на адсорбційну здатність є більшим для великих молекул адсорбатів.

6. Показано, що УЗ опромінення підвищує адсорбційну здатність біовуглеців до різних видів нафтопродуктів. Зокрема, для вугілля з жому після УЗ обробки поглинальна здатність щодо нафти зростає на 150 %, а щодо гасу – на 100 %, а для вугілля з кукурудзи поглинальна здатність щодо дизпалива зростає на 50 %. Доведено, що використання біовуглеців як адсорбентів є перспективним для очищення природних об'єктів від забруднень нафтопродуктами, наприклад, як сорбентного наповнювача для бонових загород.

7. Встановлено, що адсорбція метиленового синього з водних розчинів у досліджуваному діапазоні концентрацій для усіх видів АВ описується ізотермами II типу. Із використанням моделі Ленгмюра розраховано питомі площі поверхні за величиною граничної кількості поглинутого барвника. Обґрунтовано, що пропонуваній метод визначення питомої площі поверхні різних видів вугілля добре узгоджується з результатами, отриманими за допомогою стандартної методики адсорбції азоту, при врахуванні величини гідрофільності поверхні АВ. Метод можна пропонувати для оцінки площі поверхні вуглецевих сорбентів.

8. УЗ опромінення АВ у докавітаційному режимі показало ефективність методу для здійснення зміни фракційного складу досліджуваного вугілля. Встановлено, що УЗ опромінення на частоті 22 кГц спричиняє, крім механічної, і хімічну дію. Незалежно від вибраного режиму УЗ опромінення, спостерігається зменшення зольності та зростання кислотності поверхні обробленого АВ. Отримані дані свідчать, що частка гідрофільних пор збільшується зі зменшенням відсоткового вмісту АВ та тривалості опромінення в досліджуваних дисперсіях. Збільшення вмісту АВ у водній дисперсії при УЗ обробці призводить до збільшення загального об'єму пор.

9. Досліджено асиметризацію вольт-фарадних характеристик синтезованих біовуглеців, викликану УЗ, за додатної та від'ємної поляризації. Зростання питомої ємності в анодній ділянці потенціалів до 163 Ф/г, 172 Ф/г та 214 Ф/г відповідно для АВ з берези, кукурудзи та бурякового жому, обумовлює перспективу застосування синтезованого за екологічно безпечною технологією АВ як від'ємного електрода несиметричного суперконденсатора.

10. Розроблено конструкцію та виготовлено установку трибоадгезійної аеросепарації АВ для використання їх у природоохоронних технологіях. Для збільшення ефективності сепарування встановлено додатковий електрод, на який подається від'ємний потенціал із високовольтного блоку живлення. Експериментально встановлено, що на величину трибозарядів істотно впливає застосування вібрації, вид матеріалу лотка та попередня термообробка АВ. Показано, що відібрана оптимальна за розмірами частинок фракція АВ, як порівняти з вихідним вугіллям, характеризується збільшеною питомою електричною ємністю на  $\approx 25\%$ , при цьому опір електродів стає на  $\approx 30\%$  меншим.

## СПИСОК НАУКОВИХ ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

### Статті у фахових наукових виданнях із переліку МОН України

1. Венгрин Б. Я., Бахматюк Б. П., Григорчак І. І., Бордун І. М. Пориста структура, розмірні ефекти та асиметрія катодно-анодної поляризації вуглецевих матеріалів в конденсаторах з подвійним електричним шаром. *Вісник НУ «Львівська політехніка»*. Сер. «Електроніка». 2004. № 513. С. 8–15.

*Здобувач здійснив дослідження асиметрії поляризаційних властивостей вуглецевих матеріалів.*

2. Бахматюк Б. П., Бордун І. М., Григорчак І. І., Дорош Л. А., Міцов М. М., Підлужна А. Ю. Особливості термодинаміки та кінетики інтеркалювання природного шаруватого тальку. *Вісник НУ «Львівська політехніка»*. Сер. «Елементи теорії та прилади твердотілої електроніки». 2004. № 512. С. 49–55.

*Здобувач провів імпедансні дослідження зразків і здійснив моделювання електронних властивостей еквівалентними схемами.*

3. Каліцінський В. З., Григорчак І. І., Бордун І. М., Матулка Д. В., Чекайло М., Кулик Ю. О. «Pre»-«Post» спряжена модифікація пористої і електронної будови активованого вугілля, отриманого з лляного волокна. *Вісник НУ «Львівська політехніка»*. Сер. «Електроніка». 2009. № 646. С. 77–85.

*Здобувач здійснив аналіз отриманих результатів структурних вимірювань.*

4. Бордун І. М., Пташник В. В. Вплив умов зберігання на процеси релаксації у електрохімічно активованій воді. *Східно-Європейський журнал передових технологій*. 2012. № 1/6 (55). С. 27–30.

*Здобувач здійснив постановку задачі дослідження й аналіз отриманих результатів релаксаційних вимірювань.*

5. Бордун І. М., Пташник В. В., Велигорська М. В. Роль води у морфології фацій модельних біологічних рідин. *Збірник наукових праць МГІ НАНУ «Системи контролю навколишнього середовища»*. 2012. Вип. 17. С. 192–195.

*Здобувач здійснив постановку задачі дослідження й аналіз отриманих результатів.*

6. Бордун І. М., Пташник В. В. Вплив глибини активації на релаксаційні процеси у електрохімічно активованій воді. *Вісник Черкаського державного технологічного університету*. 2013. № 1. С. 92–95.

*Здобувач провів дослідження й аналіз залежності параметрів водних розчинів від часу.*

7. Бордун І. М., Пташник В. В. Вплив розчинених газів на люмінесценцію води. *Вісник НУ «Львівська політехніка»*. Сер. «Електроніка». 2013. № 764. С. 149–157.

*Здобувач провів вимірювання і здійснив аналіз спектрів збудження і люмінесценції водних розчинів.*

8. Бордун І. М., Пташник В. В. Контроль струму як метод визначення глибини електрохімічної активації водних розчинів. *Енерготехнології і ресурсозбереження*. 2013. № 5. С. 49–53.

*Здобувач здійснив аналіз результатів вимірювання часових залежностей струму, що протікає через електролізер.*

9. Бордун І. М., Пташник В. В., Новосад П. В. Вплив електрохімічної активації води затворення на властивості будівельного гіпсу. *Східно-Європейський журнал передових технологій*. 2013. № 6/5 (66). С. 32–35.

*Здобувач провів випробування на міцність зразків та аналіз отриманих результатів вимірювань міцності.*

10. Бордун І. М., Пташник В. В., Наконечна О. М. Люмінесценція води як характеристика впливу електричного поля на водне середовище. *Збірник наукових праць МГІ НАНУ «Системи контролю навколишнього середовища»*. 2013. № 19. С. 283–288.

*Здобувач здійснив постановку задачі дослідження і провів аналіз отриманих спектрів люмінесценції.*

11. Бордун І. М., Пташник В. В., Чаповська Р. Б., Барига А. Електрохімічно активовані розчини як екобезпечні дезінфектанти цукрового виробництва. *Цукор України*. 2014. № 3 (99). С. 25–28.

*Здобувач розрахував режими роботи електролізера для отримання електрохімічно активованого розчину хлориду натрію і здійснив аналіз отриманих результатів впливу на модельні мікроорганізми.*

12. Бордун І. М., Корецький Р. М., Пташник В. В., Садова М. М. Зміна гранулометричного складу та гідрофільності активованого вугілля після УЗ опромінення у докавітаційному режимі. *Фізична інженерія поверхні*. 2014. Т. 12, № 2. С. 246–252.

*Здобувач здійснив постановку задачі дослідження, розрахував режими роботи установки УЗ опромінення активованого вугілля та провів аналіз отриманих результатів.*

13. Бордун І. М., Пташник В. В., Сардига М. В., Дмитруха Н. М., Короленко Т. К. Флуоресценція розчинів альбуміну з наночастинками сполук металів. *Екологічні науки*. 2016. № 1-2 (12-13). С. 153–158.

*Здобувач здійснив підготовку зразків для дослідження та аналіз отриманих фотографій фацій.*

14. Пташник В. В., Садова М. М., Бордун І. М., Борисюк А. К., Ткач О. В. Дослідження електрохімічних характеристик активованого вугілля з відходів переробки кукурудзи. *Збірник наукових праць Подільського державного аграрно-технічного університету. Сер. «Технічні науки»*. 2016. Вип. 24, ч. 2. С. 218–226.

*Здобувач здійснив підготовку зразків до дослідження і провів аналіз отриманих результатів гальваностатичних вимірювань.*

15. Бордун І. М., Пташник В. В., Садова М. М., Чаповська Р. Б. Новий спосіб утилізації бурякового жому. *Цукор України*. 2016. № 6-7 (126-127). С. 39–41.

*Здобувач брав участь у синтезі активованого вугілля і здійснив аналіз отриманих СЕМ зображень синтезованих зразків.*

16. Пташник В. В., Бордун І. М., Садова М. М., Борисюк А. К. Перспективи використання відходів переробки кукурудзи як матеріалу для одержання

активованого вугілля для суперконденсаторів. *Вісник Львівського національного аграрного університету. Сер. «Агроінженерні дослідження»*. 2016. Вип. 19. С. 90–96.

*Здобувач здійснив постановку задачі дослідження, брав участь у синтезі активованого вугілля й аналізі результатів вимірювань параметрів суперконденсаторів.*

17. Бордун І. М., Пташник В. В., Чумакевич В. О., Машков О. А. Дослідження адсорбції органічних барвників активованим вугіллям. *Екологічні науки*. 2018. № 3 (22). С. 77–83.

*Здобувач здійснив підготовку зразків вугілля і розчинів барвників, провів аналіз ізотерм адсорбції.*

### **Статті у виданнях, які індексуються наукометричними базами даних Scopus та Web of Science**

18. Cherpak V., Stakhira P., Hotra Z., Aksimentyeva O., Tsizh B., Volynyuk D., Bordun I. Vacuum-deposited poly(*o*-methoxyaniline) thin films: Structure and electronic properties. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2008. Vol. 354. P. 4282–4286. (Scopus).

*Здобувач провів імпедансні дослідження зразків і здійснив моделювання електронних властивостей еквівалентними схемами.*

19. Ivashchyshyn F., Grygorchak I., Sudakova O., Bordun I., Mikov M. Influence of magnetic field and lighting during the creation process of nanohybrid semiconductor-nematic structures on their impedance and photo response. *Journal of materials science & technology*. 2011. Vol. 27 (11). P. 973–978. (Scopus).

*Здобувач провів дослідження впливу зовнішніх полів на імпедансні характеристики досліджуваних структур.*

20. Janich K., Bordun I. M., Ptashnyk V. V., Pogrebennyk V. D. Role of Ionic Transport in the Electrochemical Activation of Water Solutions. *Przegląd Elektrotechniczny*. 2014. Vol. 90 (1). P. 80–83. (Scopus).

*Здобувач здійснив постановку задачі дослідження і провів аналіз і моделювання результатів вимірювань електропровідності водних розчинів.*

21. Bordun I., Ptashnyk V., Sardyga M., Chapovska R., Baryga A. Perspectives of wedge-shaped dehydration method for evaluation of physical and chemical properties of multicomponent aqueous solutions. *Ukrainian Food Journal*. 2015. Vol. 4, iss. 2. P. 261–270. (Web of Science).

*Здобувач брав участь у підготовці зразків для досліджень і здійснив аналіз отриманих фотографій фацій білкових розчинів.*

22. Бордун І. М., Садова М. М., Борисюк А. К., Кулик Ю. О. Дослідження структури активованого вугілля з рослинної сировини методами рентгенівської дифрактометрії та малокутового розсіяння. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 2017. Т. 15, вип. 3. С. 517–533. (Scopus).

*Здобувач здійснив підготовку зразків для досліджень і провів аналіз отриманих результатів малокутового розсіяння рентгенівських променів.*

23. Ptashnyk V. V., Bordun I. M., Sadova M. M. The influence of ultrasonic modification on structure of activated carbon and characteristics of supercapacitors on its basis. *Functional Materials*. 2018. Vol. 25, № 1. P. 110–115. (Scopus).



*Здобувач здійснив постановку задачі дослідження і провів аналіз отриманих результатів гальваностатичних вимірювань.*

24. Ptashnyk V., Bordun I., Pohrebennyk V., Takosoglu J., Sadova M. Impedance investigation of activated carbon material modified by ultrasound treatment. *Przegląd Elektrotechniczny*. 2018. Vol. 94, № 5. P. 186–189. (Scopus).

*Здобувач змодельовав еквівалентними електричними схемами годографу імпедансу суперконденсаторів, виготовлених з активованого вугілля.*

25. Chabecki P., Bordun I., Ivashchyshyn F., Separacja proszków węglowych o dużym stopniu rozproszenia za pomocą metody tryboelektrycznej. *Przegląd Elektrotechniczny*. 2019. Vol. 95, № 1. P. 81–84. (Scopus).

*Здобувач змодельовав роботу сепаратора, виготовив зразки суперконденсаторів і провів аналіз отриманих результатів гальваностатичних вимірювань.*

26. Malovanyu M., Zhuk V., Nykyforov V., Bordun I., Balandiukh I., Leskiv G. Experimental investigation of *Microcystis aeruginosa* cyanobacteria thickening to obtain a biomass for the energy production. *Journal of Water and Land Development*. 2019. № 43. P. 113–119. (Scopus).

*Здобувач здійснив дослідження впливу електричного поля на водний розчин з ціанобактеріями і проаналізував отримані результати такого впливу.*

27. Bordun I., Chabecki P., Malovanyu M., Pieshkov T., Chwastek K. Changes in the Electrical Charge Accumulation Ability of Nanoporous Activated Carbon under Ultrasonic Radiation Exposure. *Israel Journal of Chemistry*. 2020. Vol. 60, iss. 5-6. P. 615–623. (Scopus).

*Здобувач здійснив постановку задачі дослідження і провів аналіз отриманих результатів імпедансних вимірювань.*

28. Ptashnyk V., Bordun I., Malovanyu M., Chabecki P., Pieshkov T. The change of structural parameters of nanoporous activated carbons under the influence of ultrasonic radiation. *Applied Nanoscience*. 2020. Published on-line 20 April 2020. URL: <https://doi.org/10.1007/s13204-020-01393-z>. (Scopus).

*Здобувач здійснив аналіз отриманих результатів рентгеноструктурних вимірювань і спектрів малокутового розсіяння рентгенівських променів.*

### **Статті в інших наукових виданнях**

29. Бордун І. М., Пташник В. В., Черновол Н. М. Дослідження зміни спектрів пропускання електрохімічно активованої води у процесі релаксації. *Вісник Львівського університету. Сер. фізична*. 2010. Вип. 45. С. 100–106.

*Здобувач здійснив постановку задачі дослідження і провів розрахунки часів релаксації на основі отриманих спектрів пропускання активованих розчинів.*

30. Бордун І. М., Пташник В. В. Окислительно-восстановительный потенциал как показатель неравновесного состояния электрохимически активированных растворов. *Вода: химия и экология*. 2014. № 6. С. 89–94.

*Здобувач провів вимірювання залежності окисно-відновного потенціалу водних розчинів від часу й обґрунтував отримані висновки.*

31. Bordun I., Ptashnyk V., Sardyga M. Wedge dehydration as an integral method of indication of nanoparticles interaction with biological objects. *Acta facultatis Studiorum humanitatis et naturae universitatis presovientis. Natural sciences.* 2016. Vol. XLIII. P. 154–160.

*Здобувач здійснив підготовку розчинів білків з наночастинками і провів аналіз отриманих фацій білкових розчинів.*

32. Bordun I., Ptashnyk V., Sadova M., Chapovska R. Utilization of sugar beet pulp by getting activated carbon. *Environmental problems.* 2017. Vol. 2, № 1. P. 29–32.

*Здобувач провів синтез активованого вугілля і здійснив аналіз отриманих СЕМ зображень синтезованих зразків.*

33. Бордун І. М., Садова М. М., Городня Т. М. Визначення питомої площі поверхні активованих вуглецевих матеріалів на основі адсорбції метиленового синього. *Slovak international scientific journal.* 2017. Vol. 1, № 11. P. 17–21.

*Здобувач провів підготовку зразків для дослідження, здійснив аналіз отриманих ізотерм адсорбції та обґрунтував висновки з результатів вимірювань.*

### **Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації**

34. Бордун І. М., Пташник В. В. Дослідження електрохімічно активованих водних розчинів контрольованого хімічного складу. *Ресурси природних вод Карпатського регіону: зб. наук. ст. Десятої наук.-практ. конф. (Львів, 19–20 трав. 2011 р.).* Львів, 2011. С. 108–111.

35. Бордун І. М., Пташник В. В., Садова М. М., Велигорська М. В. Вивчення ефекту зміни температури в камерах електролізера в процесі електрохімічної активації води. *Ресурси природних вод Карпатського регіону: зб. наук. ст. Одинадцятої наук.-практ. конф. (Львів, 23–24 трав. 2012 р.).* Львів, 2012. С. 142–145.

36. Бордун І. М., Пташник В. В., Велигорська М. В., Садова М. М. Вплив температури на провідність електрохімічно активованої води. *Вода: проблеми і рішення: матер. X Міжнарод. науч.-практ. конф., посвящ. 90-літтю Днепропетров. гос. аграрного ун-та (Дніпропетровськ, 20 верес. 2012 р.).* Дніпропетровськ: Гамалія, 2012. С. 158–159.

37. Пташник В. В., Новосад П. В., Бордун І. М., Челядин Л. І. Вплив електрохімічно активованої води на процеси твердіння гіпсу. *Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування: зб. матер. II Міжнар. конгресу (Львів, 19–22 верес. 2012 р.).* Львів: ЗУКЦ, 2012. С. 110.

38. Пташник В. В., Бордун І. М., Велигорська М. В., Садова М. М. Вплив напруженості поля на зміну характеристик водного розчину під час електрохімічної активації. *Вода і довкілля: тези Міжнарод. науч.-практ. конф. (Київ, 6–9 листоп. 2012 р.).* Київ, 2012. С. 77.

39. Бордун І. М., Пташник В. В., Чаповська Р. Б. Перспективи використання електрохімічно активованих розчинів у виробництві цукру. *Новітні науково-технічні рішення в цукровій промисловості: матер. Міжнарод. науч.-практ. конф. (Львів-Варшава, 11–15 берез. 2013 р.).* Львів, 2013. С. 111–115.

40. Бордун І. М., Пташник В. В., Велигорська М. В., Чаповська Р. Б. Вплив глибини електрохімічної активації водних розчинів на їх взаємодію з молекулами білка. *Биологически активные вещества и материалы: фундаментальные и*

*прикладные вопросы получения и применения*: матер. Междунар. междисциплинар. науч. конф. (Новый Свет, 27 мая – 1 июня 2013 р.). Киев, 2013. Т. 1. С. 167.

41. Пташник В. В., Бордун І. М., Погребенник В. Д. Метод контроля глубины электрохимической активации для ресурсосберегающих технологий водоподготовки. *Малоотходные, ресурсосберегающие химические технологии и экологическая безопасность*: сб. матер. Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием (Стерлитамак, 21–22 нояб. 2013 г.). Стерлитамак (Россия), 2013. С. 31–32.

42. Бордун І. М., Пташник В. В., Чаповська Р. Б., Барига А. Електрохімічно активовані розчини як екобезпечні дезінфектанти цукрового виробництва. *Новітні науково-технічні рішення в цукровій промисловості*: матер. IV Міжнар. наук.-практ. конф. (Львів, 10–15 берез. 2014 р.). Львів, 2014. С. 53–60.

43. Погребенник В. Д., Бордун І. М., Пташник В. В., Наконечна О. М. Дослідження водних середовищ різного іонного складу імпедансним методом. *Ресурси природних вод Карпатського регіону*: зб. наук. ст. Чотирнадцятої міжнар. наук.-практ. конф. (Львів, 28–29 трав. 2015 р.). Львів, 2015. С. 165–168.

44. Бордун І., Пташник В., Садова М. Ультразвукова модифікація вуглецевих матеріалів для суперконденсаторів. *Електроніка та інформаційні технології*: матер. VII Укр.-пол. наук.-практ. конф. (Львів-Чинадієво, 27–30 серп. 2015 р.). Львів, 2015. С. 173.

45. Sardyga M., Ptashnyk V., Bordun I. Wedge-shaped dehydration as an integral method of indication of nanoparticles interaction with biological objects. *New trends in the ecological and biological research: book of abstracts International scientific conference* (Presov, 9–11 September 2015). Presov (Slovak republic), 2015. P. 112.

46. Садова М. М., Бордун І. М., Пташник В. В. Застосування ультразвуку для модифікації нанопористих вуглецевих матеріалів. *Мікро- і нанонеоднорідні матеріали: моделі та експеримент*: зб. матер. Наук.-техн. конф. (Львів, 22–24 верес. 2015 р.). Львів, 2015. С. 112–113.

47. Бордун І. М., Садова М. М. Нові способи утилізації відходів цукрового виробництва. *Новітні науково-технічні рішення в цукровій промисловості*: матер. VI Міжнар. наук.-техн. конф. (Львів-Крушвіца, 12–15 квіт. 2016 р.). Львів, 2016. С. 218–221.

48. Bordun I., Pohrebennyk V., Ptashnyk V., Sadova M., Cygnar M. Ultrasound effect on the capacitive characteristics of bio-carbonic materials. *Ecology, economics, education and legislation. SGEM 2016: proceedings of 16th International Multidisciplinary Scientific Geoconference* (Albena, 30 June – 6 July 2016). Albena (Bulgaria), 2016. Vol. II. P. 879–886. (Scopus).

49. Бордун І., Пташник В., Садова М. Вплив ультразвукової модифікації на пористу структуру активованого вугілля. *Електроніка та інформаційні технології*: матер. VIII Укр.-пол. наук.-практ. конф. (Львів-Чинадієво, 27–30 серп. 2016 р.). Львів, 2016. С. 189–190.

50. Bordun I., Pohrebennyk V., Ptashnyk V., Kochanek A. Biocarbon as an electrode material of asymmetric supercapacitors. *Energy and Clean Technology. SGEM 2018: proceedings of 18th International Multidisciplinary Scientific Geoconference* (Albena, 2–8 July 2018). Albena (Bulgaria), 2018. Vol. 18, iss. 4.1. P. 157–162. (Scopus).

51. Chabecki P., Ivashchyshyn F., Bordun I. Study of efficiency of tribo-electrostatic separation of finely dispersed carbon powders. *Applications of Electromagnetics in Modern Techniques and Medicine: proceedings of symposium* (Račlawice, 9–12 September 2018). Račlawice (Poland), 2018. P. 25–28. (Scopus).

52. Пташник В. В., Бордун І. М., Іващишин Ф. О., Поплавські Т., Хабецькі П. Застосування адсорбційних моделей для опису адсорбції барвників активованим вугіллям. *Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування: зб. матер. V Міжнар. конгресу* (Львів, 26–29 верес. 2018 р.). Львів, 2018. С. 127.

53. Бордун І., Мальований М. Проблеми забруднення гідросфери наночастинками. *Сталий розвиток – стан та перспективи: матер. II Міжнар. наук. симпозиуму SDEV'2020* (Львів-Славське, 12–15 лют. 2020 р.). Львів, 2020. С. 9–12.

### **Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації**

54. Бордун І. М., Пташник В. В. Дослідження релаксаційних процесів у електрохімічно активованій воді оптичними методами. *Фізичні методи в екології, біології та медицині: зб. тез II Міжнар. конф.* (Львів-Ворохта, 2–6 верес. 2009 р.). Львів, 2009. С. 24–25.

55. Бордун І. М., Пташник В. В. Дослідження іонного перенесення при безреагентній модифікації води. *Фізичні методи в екології, біології та медицині: матер. III Міжнар. конф.* (Львів-Шацьк, 9–12 верес. 2010 р.). Львів, 2010. С. 58–60.

56. Бордун І. М., Велигорська М. В., Пташник В. В., Дмитруха Н. М., Короленко Т. К. Дослідження взаємодії наночастинок з молекулами білка методом клиновидної дегідратації. *Фізичні методи в екології, біології та медицині: матер. V конф.* (Львів-Ворохта, 18–21 верес. 2014 р.). Львів, 2014. С. 56–58.

57. Бордун І. М., Мальований М. С., Іващишин Ф. О., Хабецькі П., Борисюк А. К. Структурні та адсорбційні характеристики магнітних вуглецевих адсорбентів на основі природної сировини. *Актуальні проблеми фундаментальних наук: матер. III Міжнар. наук. конф.* (Луцьк-Світязь, 1–5 черв. 2019 р.). Луцьк: Вежа-Друк, 2019. С. 22–24.

58. Ptashnyk V. V., Bordun I. M., Malovanyu M. S., Chabecki P., Pieshkov T. S. The Change of Structural Parameters of Nanoporous Activated Carbons under the Influence of Ultrasonic Radiation. *Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2019): book of abstracts International research and practice conference* (Lviv, 27–30 August 2019). Lviv, 2019. P. 419.

59. Пат. 78472 Україна, МПК H01G 4/008 (2006.1). Спосіб модифікації нанопористого вугільного матеріалу для суперконденсаторів: патент України на корисну модель / Бордун І. М., Пташник В. В., Велигорська М. В., Садова М. М., Швець Р. Я.; заявник і патентовласник Національний університет «Львівська політехніка». – № u201208726; заявл. 16.07.2012, опубл. 25.03.2013, Бюл. № 6.

*Здобувач провів гальваностатичні дослідження суперконденсаторів й аналіз отриманих результатів.*

60. Пат. 73616 Україна, МПК C02F 1/46 (2006.1). Спосіб оперативного контролю завершення процесу електрохімічної активації: патент України на

корисну модель / Бордун І. М., Пташник В. В.; заявник і патентовласник Національний університет «Львівська політехніка». – № u2012051284; заявл. 25.04.2012, опубл. 25.09.2012, Бюл. № 18.

*Здобувач здійснив постановку задачі дослідження й аналіз отриманих результатів.*

### АНОТАЦІЯ

**Бордун І. М. Науково-методичні основи екологічно безпечних технологій водопідготовки з використанням фізико-хімічних методів.** – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 21.06.01 «Екологічна безпека». – Сумський державний університет, Суми, 2020. Спеціалізована вчена рада Д 55.051.04.

Дисертаційна робота присвячена розв'язанню актуальної науково-прикладної проблеми в галузі екологічної безпеки – розробленню екологічно безпечних технологій водопідготовки із застосуванням фізико-хімічних методів для забезпечення раціонального використання водних ресурсів, утилізації відходів сільського господарства і харчової промисловості та зменшення обсягів скидання шкідливих речовин у навколишнє середовище.

Теоретично обґрунтовано та експериментально доведено ефективність нових способів дезінфекції у цукровому виробництві на основі електрохімічно активованих розчинів хлориду натрію, що уможливило підвищення рівня екологічної безпеки такого виробництва. Досліджено електронну структуру та фрактальну будову нанопористого біовуглецю, синтезованого з бадилля кукурудзи та бурякового жому. Встановлено придатність до ультразвукової модифікації такого біовуглецю, що дає можливість значно підвищити його функціональну гібридизацію та сорбційну ємність відносно забруднень водних середовищ. Синтезовано з рослинних відходів й успішно апробовано новий тип сорбенту – модифікований біовуглець із магнітними властивостями. Отриманий сорбент володіє високою адсорбційною ємністю відносно забруднень у поєднанні зі зручністю сепарації з водних розчинів, що дає змогу використовувати його для очищення водних середовищ та підвищення екологічної безпеки гідросфери. Встановлено теоретичні основи моніторингу дії розосереджених у водному середовищі наночастинок на живі організми.

Практична цінність роботи підтверджена результатами промислових випробувань розроблених екологічно безпечних технологій, двома патентами України на корисну модель та актами впровадження у виробничий і навчальний процеси.

**Ключові слова:** гідросфера, екологічно безпечні технології, електрохімічна активація, рослинні відходи, вуглецевий сорбент.

### АННОТАЦИЯ

**Бордун И. М. Научно-методические основы экологически безопасных технологий водоподготовки с использованием физико-химических методов.** – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 21.06.01 «Экологическая безопасность». – Сумский государственный университет, Сумы, 2020. Специализированный ученый совет Д 55.051.04.

Диссертация посвящена решению актуальной научно-прикладной проблемы в области экологической безопасности – разработке экологически безопасных технологий водоподготовки с применением физико-химических методов для обеспечения рационального использования водных ресурсов, утилизации отходов сельского хозяйства и пищевой промышленности и уменьшения объемов сброса вредных веществ в окружающую среду.

Теоретически обоснована и экспериментально доказана эффективность новых способов дезинфекции в сахарном производстве на основе электрохимически активированных растворов хлорида натрия, что позволило повысить уровень экологической безопасности такого производства. Исследована электронная структура и фрактальное строение нанопористого активированного угля, синтезированного из ботвы кукурузы и свекольного жома. Установлена пригодность к ультразвуковой модификации такого активированного угля, что дает возможность значительно повысить его функциональную гибридизацию и сорбционную емкость относительно загрязнений водных сред. Синтезирован из растительных отходов и успешно апробирован новый тип сорбента – модифицированный активированный уголь с магнитными свойствами. Полученный сорбент обладает высокой адсорбционной емкостью относительно загрязнений в сочетании с удобством сепарации из водных растворов, что дает возможность использовать его для очистки водной среды и повышения экологической безопасности гидросферы. Установлены теоретические основы мониторинга действия рассредоточенных в водной среде наночастиц на живые организмы.

Практическая ценность работы подтверждена результатами промышленных испытаний разработанных экологически безопасных технологий, двумя патентами Украины на полезную модель и актами внедрения в производственный и учебный процессы.

**Ключевые слова:** гидросфера, экологически безопасные технологии, электрохимическая активация, растительные отходы, углеродный сорбент.

#### ABSTRACT

**Bordun I. M. Scientific and methodical bases of environmentally safe technologies of water treatment with the use of physical and chemical methods. – Manuscript.**

Thesis for a Doctor of Engineering Sciences Degree by specialty 21.06.01 – ecological safety. Sumy State University, 2020. Specialized Academic Council D 55.051.04.

The thesis is devoted to the decision of an actual scientific and applied problem in the field of ecological safety – development of environmentally safe technologies of water treatment with the use of physical and chemical methods for maintenance of rational use of water resources, utilization of wastes of agriculture and the food industry and reducing the release of harmful substances into the environment.

The efficiency of new methods of disinfection in sugar production on the basis of electrochemically activated solutions of sodium chloride is theoretically substantiated and experimentally proved, which allowed to increase the level of ecological safety of such production. The electronic and fractal structure of nanoporous biocarbon synthesized from corn stalks and beet pulp were studied. The suitability for ultrasonic modification of such biocarbon has been established, which makes it possible to significantly increase its functional hybridization and sorption capacity with respect to water pollution. A new type of sorbent, a modified biocarbon with magnetic properties, was synthesized from plant waste and successfully tested. The obtained sorbent has a high adsorption capacity against pollutants in combination with the convenience of its separation from aqueous solutions, which makes it possible to use it for purification of aquatic environments and increase the environmental safety of the hydrosphere. Theoretical bases of monitoring the effect of nanoparticles dispersed in the aquatic environment on living organisms have been established.

The practical value of the thesis is confirmed by the results of industrial tests of developed environmentally safe technologies, two patents of Ukraine for utility models and acts of implementation in production and learning processes.

**Key words:** hydrosphere, environmentally safe technologies, electrochemical activation, vegetable waste, carbon sorbent.

Підписано до друку 14.09.2020 р.  
Формат 60×84/16.  
Папір друкарський. Ум. друк. арк. 1,9.  
Зам. № 69. Наклад 100 прим.

ФОП Костенко С. Б.  
вул. Гребінки 5, оф. 1, м. Львів, 79007  
тел.: (032) 261-24-15  
e-mail: kost.svit@gmail.com