

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова

праця на правах рукопису

**БОРДУН ІГОР МИХАЙЛОВИЧ**

УДК 504:556.1:543.5:628.1.038(043.5)

**ДИСЕРТАЦІЯ**


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

Спеціальність 21.06.01 – екологічна безпека

Галузь знань – технічні науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

—  — І.М. Бордун

Науковий консультант Мальований Мирослав Степанович, доктор технічних наук, професор

Львів – 2020

## АНОТАЦІЯ

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

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук (доктора наук) за спеціальністю 21.06.01 – екологічна безпека. – Національний університет «Львівська політехніка» Міністерства освіти і науки України, Львів, 2020.

Захист відбудеться на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 55.051.04. Сумський державний університет Міністерства освіти і науки України, Суми, 2020.

Дисертаційна робота присвячена розв'язанню актуальної науково-прикладної проблеми в галузі екологічної безпеки, яка полягає у розробленні екологічно безпечних технологій водопідготовки із використанням 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.

Розглянуто концепційні підходи до забезпечення екологічної безпеки держави, яка ґрунтується у першу чергу на раціональному використанні природних ресурсів, тобто комплексному, економічно ефективному їх використанні у поєднанні із вимогами охорони навколишнього природного середовища. Одним із найперспективніших шляхів для цього є застосування різного типу фізичних впливів як в процесі синтезу нових матеріалів, так і на технологічні водні розчини з метою їх активації. Таким чином, водопідготовка може здійснюватися із використанням як прямого впливу на водний розчин, так і з використанням допоміжних речовин, які будуть взаємодіяти з водним розчином.

Показано, що для вирішення проблем водопідготовки, водоочистки чи енергетики важливим є така складова відходів, як відходи рослинного походження. Проаналізовано сучасний стан досліджень, пов'язаних із

одержанням, модифікацією та застосуванням активованих вуглецевих матеріалів на основі відходів рослинної сировини. Особлива увага приділена методам модифікації структури вуглецевих матеріалів, детально описано процеси у твердому тілі під дією ультразвуку (УЗ) та технічне застосування УЗ опромінення. Відзначено, що методи модифікації дозволяють контрольовано змінювати структуру біовуглеців, однак не до кінця з'ясованим залишається вплив УЗ обробки на стан поверхні пор вуглецевого матеріалу, а також на зміну його електронної будови. Адсорбційні властивості вуглецевих матеріалів розглянуто з точки зору вирішення завдань екологічної безпеки, у першу чергу – для очистки водних розчинів від барвників та нафтопродуктів.

Поляризаційні властивості біовуглецевих матеріалів розглянуто із позицій використання їх як матеріалів для електродів суперконденсаторів. Показано, що біовуглеці мають перспективу заміни традиційних вугільних матеріалів з невідомої сировини, однак вони потребують додаткового модифікування. Визначено напрями пошуку безреагентних методів модифікування біовуглеців, які би покращували їхні параметри та ефективність для вирішення широкого спектру задач як водопідготовки, так і енергетики.

Проаналізовано вплив наночастинок (НЧ) на навколишнє середовище, у першу чергу – на гідросферу, і показано особливості їх взаємодії із білковими молекулами. Показано, що аналіз взаємодії НЧ з білками може дати багато інформації про токсичність впливу НЧ на живі організми. Запропоновано порівняти характеристики модельного розчину білка із умовним поняттям «норма» та розчину білка із додатковими «патологіями». Для цього використано метод клиновидної дегідратації. Дослідження проведено із сироватковим людським альбуміном та НЧ Феруму, Купруму, цитрату Феруму і цитрату Купруму. На основі аналізу кінетики висихання крапель розчину білка із НЧ та кінцевих фацій встановлено, що усі НЧ, особливо НЧ на основі Феруму, активно взаємодіють із білковими молекулами, спричинюючи їх денатурацію. Цей висновок підтверджено люмінесцентними дослідженнями. Показано, що клиновидна дегідратація є оперативним методом якісного аналізу

взаємодії НЧ із біооб'єктами. Вдосконалення розробленої методики дозволить широко використовувати її для екологічного моніторингу як дієвого методу спостереження за рівнем екологічної безпеки екосистем. Особливо це стосується моніторингу НЧ есенціальних металів, які застосовуються у фармакології, медицині та сільському господарстві, що сприяє їхньому безпосередньому надходженню в організм людини.

Розроблено метод контролю процесу електрохімічної активації (ЕХА) водних розчинів у діафрагмових електролізерах із постійною напругою на електродах. Це дає можливість розробляти екологічно безпечні технології одержання промислових водних розчинів без використання хімічних реагентів та сприятиме зменшенню техногенного навантаження на довкілля та споживання енергоресурсів. Оптимізація процесу ЕХА забезпечує високу відтворюваність результатів і підвищення ефективності використання активованих промислових водних розчинів. Запропонований спосіб полягає у тому, що під час процесу ЕХА за постійної напруги на електродах відбувається зміна сили струму, що протікає через електролізер, і характер зміни сили струму свідчить про завершення певних етапів активації. Запропонований спосіб дозволяє здійснювати оперативний контроль за роботою діафрагмового електролізера та можливість завершити процес активації у конкретний момент часу, необхідний для отримання оптимального за своїми властивостями для певної екологічно безпечної технології водного розчину. Запропонований метод є неруйнівним, має добру повторюваність і може використовуватись у широкому діапазоні мінералізацій та температур вихідного розчину.

Розроблено методику модифікування поверхні активованого вугілля (АВ) за допомогою ЕХА розчинів хлориду калію, що сприяє зростанню гідрофільного об'єму вуглецевого матеріалу у 1,3–2,1 рази. На основі цього запропоновано екологічно безпечну технологію виготовлення суперконденсаторів із водним електролітом зі збільшеною на 15–25 % електричною ємністю.

Визначено оптимальну глибину ЕХА водопровідної води, що дає таке співвідношення продуктів активації – гідроксиду кальцію та вуглекислого кальцію, яке дозволяє регулювати і терміни тужавіння гіпсового тіста, і процеси кристалізації двоводного гіпсу для одержання гіпсового каменю з підвищеною міцністю. Такий підхід дає змогу ефективно замінити пластифікатори та модифікатори гіпсових в'язучих хімічного походження. Запропонована екологічно безпечна технологія базується на використанні католіту як води замішування, що забезпечує збільшення міцності отриманого гіпсового каменю при згині на 31 %, а при стиску – на 29 %.

Запропоновано технологію виготовлення екологічно безпечного дезінфектанту на основі ЕХА розчинів *NaCl*. Дію дезінфектанта перевірено на модельних мікроорганізмах *Escherichia coli*, *Candida pseudotropicalis*, *Aspergillus niger*, *Geotrichum candidum*. Оцінку ефективності розробленого дезінфектанта проведено у лабораторії Чортківського цукрового заводу ТЗОВ «Радехівський цукор», на основі чого запропоновано внести зміни у технологічну схему дезінфікування дифузійного апарату, замінивши формалін розробленим дезінфектантом.

Розроблено методики синтезу як звичайного АВ, так і феромагнітного АВ з відходів рослинного походження, зокрема з бадилля кукурудзи і бурякового жому. З рентгеноструктурних досліджень встановлено, що усі види АВ мають аморфну структуру і збільшену порівняно із графітом відстань між графеновими шарами. Окрім того, у обох зразках, синтезованих із використанням як активатора  $FeCl_3$ , спостерігається поява ряду додаткових піків, ідентифікованих, як фаза оксиду заліза  $Fe_3O_4$  (магнетит). Встановлено, що феромагнітне АВ, синтезоване за двостадійною методикою з використанням  $FeCl_3$ , характеризується мікропористою структурою і має більшу питому площу поверхні, ніж синтезоване за одностадійною методикою. Дослідження ізотерм адсорбції метиленового синього показало, що біовуглеці, синтезовані за двостадійною методикою, володіють і суттєво кращими адсорбційними властивостями.

Проведені дослідження ізотерм адсорбції барвників метиленового синього, бромтимолового синього та індигокарміну синтезованими АВ якісно показали, що існування мезопор поряд із розвиненою мікропористою структурою відіграє важливе значення в підвищенні адсорбційної здатності АВ у водних розчинах. Існування мезопор дозволяє адсорбатам отримати доступ всередину мікропор, які містять адсорбційні центри з вищою енергією адсорбції. Це припущення додатково підтверджується великими значеннями як константи рівноваги, так і значенням адсорбційної енергії, визначеними з рівняння Ленгмюра та рівняння Дубініна-Радушкевича відповідно. Встановлено, що вплив мезопор на адсорбційну здатність є більшим для великих молекул адсорбатів. Цей факт пов'язано з тим, що мезопори полегшують дифузійний шлях в мікропори, а довжина цього шляху, як правило, має значний вплив на дифузію великих молекул.

Ізотерми адсорбції метиленового синього з водних розчинів у досліджуваному діапазоні концентрацій для усіх синтезованих біовуглеців промодельовано моделлю Ленгмюра. На основі результатів моделювання розраховано питомі площі поверхні за величиною граничної кількості поглинутого барвника. Встановлено, що якщо враховувати гідрофільні властивості поверхні АВ, запропонована методика визначення питомої площі поверхні різних видів вугілля за допомогою поглинання із водних розчинів метиленового синього добре узгоджується з результатами, отриманими за допомогою методики адсорбції азоту. Розроблену методику можна використовувати для оцінки площі поверхні вуглецевих сорбентів, оскільки вона не потребує складного обладнання, є енергоощадною та не створює відходів, які забруднюють довкілля.

Проведено аналіз сорбційної здатності вихідного та модифікованого за допомогою УЗ АВ для різних видів нафтопродуктів – нафти, гасу та дизельного пального. Зокрема, для вугілля з жому АВЖ після УЗ обробки поглинальна здатність щодо нафти зростає на 150 %, а до гасу – на 100 %, а для вугілля АВС+АВЛ поглинальна здатність щодо дизпалива зростає на 50 %. Доведено,

що використання біовуглеців є перспективним для очищення природних об'єктів від забруднень нафтопродуктами, наприклад, як сорбентного наповнювача для бонових загород.

Досліджено поляризаційні властивості синтезованих біовуглеців до та після УЗ модифікування. Встановлено на основі аналізу вольт-фарадних залежностей, отриманих на основі моделювання годографів імпедансу, що наслідком дії УЗ є зсув рівня Фермі в енергетичну область з більшою густиною делокалізованих електронних станів. Це спричиняє збільшення ємності шару області просторового заряду у вуглецевому матеріалі і як наслідок – деблокування ємності шару Гельмгольца на межі електрод/електроліт. На основі такого перерозподілу ємностей, що формують подвійний електричний шар, відбувається зростання його сумарної ємності, а отже, і ємності суперконденсаторів (СК), виготовлених з модифікованого біовуглецю. Встановлено, що після УЗ впливу спостерігається асиметризація поляризаційних властивостей при додатній і від'ємній поляризації. Відбувається також значне збільшення питомої ємності у анодній області потенціалів, що дає можливість застосування такого АВ у екологічно безпечних технологіях виготовлення від'ємних електродів несиметричних СК.

Запропоновано механізм УЗ модифікації, основна ідея якого полягає в зміні атомної та пористої структури, збільшення графітизації, що впливають на електронну структуру вуглецевих матеріалів, що виникає внаслідок підвищення тиску всередині пор вуглецю відносно тиску ззовні вуглецевої частинки, а також процесів кавітації та прямого впливу УЗ на домішкову підсистему.

Розроблено конструкцію та виготовлено установку трибоадгезійної аеросепарації біовуглеців для використання певних фракцій у природоохоронних технологіях. Для збільшення ефективності сепарування встановлено додатковий електрод, на який подається від'ємний потенціал із високовольтного блоку живлення. З отриманих фракцій АВ виготовлено дослідні зразки СК та визначено їх характеристики. Встановлено, що найбільшу питому ємність має матеріал із розмірами частинок 1–10 мкм. Таке вугілля

порівняно із вихідним вугіллям має збільшення цього параметру на  $\approx 25\%$ , при цьому опір електродів стає на  $\approx 30\%$  меншим.

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, екологічна безпека, електрохімічна активація, глибина активації, дезінфектант, рослинні відходи, вуглецевий сорбент, барвник, суперконденсатор, рівень Фермі.

### Список публікацій здобувача

#### 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 таі 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 суперкоденсаторів. *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., Aksimientyeva 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 годографи 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 universitas 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 и решения*: матер. X Междунар. науч.-практ. конф., посвящ. 90-летию 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 Міжнар. наук.-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. Міжнар. наук.-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. междисциплин. 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 контролю глибини електрохімічної активації для ресурсозберігаючих технологій водоподготовки. *Малоотходные, ресурсозберігающие 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* (Račławice, 9–12 September 2018). Račławice (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. симпозіуму 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., Івацішин 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.*

## ABSTRACT

***Bordun I.M. Scientific and methodical bases of environmentally sound technologies of water treatment with the use of physical and chemical methods.*** – Qualifying scientific work on the manuscript.

Thesis for a Doctor of Engineering Sciences Degree by specialty 21.06.01 – ecological safety. - Sumy State University, Ministry of Education and Science of Ukraine, 2020.

The defense of the thesis will be held at the Specialized Academic Council D 55.051.04 meeting. Sumy State University of the Ministry of Education and Science of Ukraine, Sumy, 2020.

The thesis is devoted to the decision of an actual scientific and applied problem in the field of ecological safety - development of environmentally sound 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.

Conceptual approaches to ensuring the ecological safety of the state are considered, which is based primarily on the rational use of natural resources, i.e. comprehensive, cost-effective use in combination with the requirements of environmental protection. One of the most promising ways to do this is the use of various types of physical influences in the synthesis of new materials and technological aqueous solutions to activate them. Therefore, water treatment can be carried out using both a direct effect on the aqueous solution and using auxiliary materials that will interact with the aqueous solution.

It has been shown that vegetable waste can be used to solve water purification, water treatment and energy problems. The current state of research related to the production, modification and use of activated carbon materials based on vegetable waste is analyzed. Particular attention is paid to methods of modifying the structure of carbon materials, the processes in the solid under the action of ultrasound (US) and the technical application of US irradiation are described in detail. Modification

methods which allow to change the structure of biocarbons in a controlled way are described. However, the effect of US treatment on the surface condition of the pores of carbon material, as well as on changes in its electronic structure, is not fully understood. The adsorption properties of carbon materials are considered in terms of solving environmental problems, primarily for the purification of aqueous solutions from dyes and petroleum products.

The polarization properties of biocarbon materials are considered in terms of their use as materials for supercapacitor electrodes. It is shown that biocarbons have the prospect of replacing traditional coal materials, but they need additional modification. The search directions of reagent-free methods for modification of biocarbons which would improve their parameters and efficiency for the decision of a wide range of problems both water treatment, and energetics are defined.

The influence of nanoparticles (NP) on the environment, first of all on the hydrosphere, is analyzed, and the peculiarities of their interaction with protein molecules are shown. It is shown that the analysis of the interaction of NP with proteins can give a lot of information about the toxicity of the effects of NP on living organisms. It is proposed to compare the characteristics of the model protein solution with the conditional concept of "norm" and the protein solution with "pathologies". The wedge-shaped dehydration method was used for this purpose. The study was performed with serum albumin and NP of Iron, Copper, Iron Citrate and Copper Citrate. Based on the analysis of the drying kinetics of droplets of protein solution from NP and final facies, it was found that all NP, especially Iron-based NP, actively interact with protein molecules, causing their denaturation. This conclusion was confirmed by luminescent studies. It has been shown that wedge-shaped dehydration is an operative method of qualitative analysis of the interaction of NP with biological objects. Improving research methods will allow its widespread use for environmental monitoring of pollution caused by nanotechnology. This is especially true of NP essential metals used in pharmacology, medicine and agriculture, which contributes to their direct entry into the human body.

The method for controlling the process of electrochemical activation (ECA) of aqueous solutions in diaphragm electrolyzers with a constant voltage at the electrodes

has been developed. The method makes it possible to develop environmentally sound technologies for the production of industrial aqueous solutions without the use of chemical reagents and helps to reduce the man-made load on the environment and energy consumption. Optimization of the ECA process provides increase the efficiency of the use of activated industrial aqueous solutions. The point of proposed method is that during the process of ECA at a constant voltage on the electrodes there is a change in the current flowing through the electrolyzer, and the nature of the change in current indicates the completion of certain stages of activation. The proposed method allows for operational control over the operation of the diaphragm electrolyzer and the ability to complete the activation process at a specific point in time, necessary to obtain the optimal properties for a particular technology of aqueous solution. The proposed method is non-destructive, has good repeatability and can be used in a wide range of mineralizations and temperatures of the initial solution.

The technique for modifying the surface of activated carbon (AC) using ECA solutions of potassium chloride has been developed, which contributes to an increase in the hydrophilic volume of carbon material by 1.3 to 2.1 times. Based on this, an environmentally sound technology for the manufacture of supercapacitors (SC) with an aqueous electrolyte with an increased by 15-25 % electrical capacity is proposed.

The optimal depth of ECA of tap water was determined, which gives such a ratio of activation products – calcium hydroxide and calcium carbonate, which allows to regulate the hardening time of gypsum dough and crystallization processes of gypsum to obtain gypsum stone with increased strength. This technology makes it possible to effectively replace plasticizers and modifiers of gypsum of chemical origin. The proposed technology is based on the use of catholyte as mixing water, which increases the strength of the obtained gypsum stone in bending by 31 %, and in compression – by 29 %.

The technology of production of ecologically safe disinfectant on the basis of ECA NaCl solutions is offered. The action of the disinfectant was tested on model

microorganisms *Escherichia coli*, *Candida pseudotropicalis*, *Aspergillus niger*, *Geotrichum candidum*. The evaluation of the effectiveness of the developed disinfectant was carried out in the laboratory of the Chortkiv Sugar Plant of “Radekhiv Sugar” LLC, on the basis of which it was proposed to make changes in the technological scheme of disinfection of the diffuser device, replacing formalin with the developed disinfectant.

Methods of synthesis of conventional AC and ferromagnetic AC from vegetable waste, in particular from corn stalks and beet pulp are developed. From X-ray diffraction studies, it was found that all types of AC have an amorphous structure and an increased distance between graphene layers compared to graphite. In addition, a number of additional peaks identified as the iron oxide phase of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnetite) were observed in both samples synthesized using  $\text{FeCl}_3$  as an activator. It was found that ferromagnetic AC, synthesized by the two-stage method using  $\text{FeCl}_3$ , is characterized by a microporous structure and has a larger specific surface area than synthesized by the one-stage method. The study of methylene blue adsorption isotherms showed that biocarbons synthesized by the two-stage method also have significantly better adsorption properties.

Studies of adsorption isotherms of methylene blue, bromothymol blue and indigo carmine dyes by synthesized AC have qualitatively shown that the existence of mesopores along with the developed microporous structure plays an important role in increasing the adsorption capacity of AC in aqueous solutions. The existence of mesopores allows adsorbates to access micropores that contain adsorption centers with higher adsorption energy. This assumption is further confirmed by the large values of both the equilibrium constant and the value of the adsorption energy determined from the Langmuir equation and the Dubinin-Radushkevich equation, respectively. It is established that the influence of mesopores on the adsorption capacity is greater for large molecules of adsorbates. This is due to the fact that mesopores facilitate the diffusion pathway into micropores, and the length of this pathway usually has a significant effect on the diffusion of large molecules.

The adsorption isotherms of methylene blue from aqueous solutions for all synthesized biocarbons are modeled by the Langmuir model. Based on the simulation results, the specific surface areas by the value of the limiting amount of absorbed dye are calculated. It is established that if we take into account the hydrophilic properties of the activated carbon surface, the proposed method of determining the specific surface area of different types of carbon by absorbing aqueous solutions of methylene blue is in good agreement with the results obtained by nitrogen gas adsorption. The developed technique can be used as a simple method for estimating the surface area of carbon sorbents, which does not require complex equipment.

The analysis of sorption capacity of the original and modified with the help of US AC has been carried out for different types of petroleum products - oil, kerosene and diesel fuel. In particular, for carbon from beet pulp after ultrasonic treatment the absorption capacity relative to oil increases by 150%, and to kerosene - by 100%, and for carbon from corn the absorption capacity relative to diesel fuel increases by 50%. The use of these materials as adsorbents is promising for the purification of natural objects from contamination by oil and petroleum products.

The polarization properties of the synthesized biocarbons before and after US modification have been studied. It is established on the basis of the analysis of volt-farad dependences, which obtained on the basis of modeling of impedance hodographs, that the consequence of the action of ultrasound is a shift of the Fermi level in the energy region with a higher density of delocalized electronic states. This causes an increase in the capacitance of the space charge region layer in the carbon material and, as a consequence, unlocks the capacitance of the Helmholtz layer at the electrode/electrolyte interface. On the basis of such redistribution of capacities forming a double electric layer, there is an increase in its total capacity, and hence the capacity of SC made of modified biocarbon. It is established that after US exposure there is an asymmetry of polarization properties with positive and negative polarization. There is also a significant increase in the specific capacitance in the



anode potential range, which makes it possible to use such an AC as a negative electrode of asymmetric SC.

The mechanism of US modification is proposed, the main idea of which is to change the atomic and porous structure, increase graphitization, affecting the electronic structure of carbon materials, resulting from increased pressure inside carbon pores relative to the pressure outside the carbon particle, as well as US cavitation processes impurity subsystem.

The design and installation of triboadhesion aeroseparation of biocarbons for the use of certain fractions in environmental technologies has been developed. To increase the separation efficiency, an additional electrode is installed, to which a negative potential is applied from the high-voltage power supply. From the obtained AC fractions, experimental samples of SC were made and their characteristics were determined. It is established that the material with particle sizes of 1-10  $\mu\text{m}$  has the largest specific capacity. This carbon has an increase in this parameter by  $\approx 25\%$  compared to the original carbon, while the resistance of the electrodes becomes  $\approx 30\%$  lower.

The practical significance of the work is confirmed by the results of industrial tests of developed environmentally sound technologies, two patents of Ukraine for utility models and acts of implementation in production and training processes.

**Key words:** hydrosphere, ecological safety, electrochemical activation, activation depth, disinfectant, vegetable waste, carbon sorbent, dye, supercapacitor, Fermi level.

## List of publications

*Scientific works, in which the main scientific results of the dissertation are published*

### Articles in professional scientific publications from the list of the Ministry of Education and Science of Ukraine

1. Vengryn B.Ya., Bakhmatyuk B.P., Grigorchak I.I., Bordun I.M. Porous structure, dimensional effects and asymmetry of cathodic-anode polarization of carbon materials in capacitors with a double electric layer. *Bulletin of Lviv Polytechnic National University. Electronics series*. 2004. № 513. P. 8–15.

*The applicant studied the asymmetry of the polarization properties of carbon materials.*

2. Bakhmatyuk B.P., Bordun I.M., Grigorchak I.I., Dorosh L.A., Mitsov M.M., Pidluzhna A.Yu. Features of thermodynamics and kinetics of intercalation of natural layered talc. *Bulletin of Lviv Polytechnic National University. Series "Elements of the theory and devices of solid-state electronics"*. 2004. № 512. P. 49–55.

*The applicant conducted impedance studies of the samples and simulated the electronic properties by equivalent circuits.*

3. Kalitsinsky V.Z., Grigorchak I.I., Bordun I.M., Matulka D.V., Chekaylo M., Kulik Y.O. "Pre"- "Post" modification of the porous and electronic structure of activated carbon obtained from flax fiber. *Bulletin of Lviv Polytechnic National University. Electronics series*. 2009. № 646. P. 77–85.

*The applicant analyzed the obtained results of structural measurements.*

4. Bordun I.M., Ptashnyk V.V. Influence of storage conditions on relaxation processes in electrochemically activated water. *Eastern European Journal of Advanced Technology*. 2012. № 1/6 (55). P. 27–30.

*The applicant carried out the problem of research and analysis of the results of relaxation measurements.*

5. Bordun I.M., Ptashnyk V.V., Velygorska M.V. The role of water in the morphology of facies of model biological fluids. *Collection of scientific works of MHI NASU "Environmental control systems"*. 2012. Issue 17. P. 192–195.

*The applicant carried out the problem of research and analysis of the results.*

6. Bordun I.M., Ptashnyk V.V. Influence of activation depth on relaxation processes in electrochemically activated water. *Bulletin of Cherkasy State Technological University*. 2013. № 1. P. 92–95.

*The applicant conducted research and analysis of the dependence of the parameters of aqueous solutions on time.*

7. Bordun I.M., Ptashnyk V.V. Influence of dissolved gases on water luminescence. *Bulletin of Lviv Polytechnic National University. Electronics series*. 2013. № 764. P. 149–157.

*The applicant measured and analyzed the excitation and luminescence spectra of aqueous solutions.*

8. Bordun I.M., Ptashnyk V.V. Current control as a method of determining the depth of electrochemical activation of aqueous solutions. *Energy technologies and resource saving*. 2013. № 5. P. 49–53.

*The applicant analyzed the results of measuring the time dependences of the current flowing through the cell.*

9. Bordun I.M., Ptashnyk V.V., Novosad P.V. Influence of electrochemical activation of sealing water on the properties of gypsum. *Eastern European Journal of Advanced Technology*. 2013. № 6/5 (66). P. 32–35.

*The applicant conducted tests on the strength of the samples and analysis of the results of strength measurements.*

10. Bordun I.M., Ptashnyk V.V., Nakonechna O.M. Water luminescence as a characteristic of the influence of an electric field on the aquatic environment. *Collection of scientific works of MHI NASU "Environmental control systems"*. 2013. № 19. P. 283–288.

*The applicant performed the problem of the study and analyzed the obtained luminescence spectra.*

11. Bordun I.M., Ptashnyk V.V., Chapovska R.B., Baryga A. Electrochemically activated solutions as environmentally friendly disinfectants of sugar production. *Sugar of Ukraine*. 2014. № 3 (99). P. 25–28.

*The applicant calculated the modes of operation of the cell to obtain an electrochemically activated solution of sodium chloride and analyzed the results of exposure to model microorganisms.*

12. Bordun I.M., Koretsky R.M., Ptashnyk V.V., Sadova M.M. Change in particle size distribution and hydrophilicity of activated carbon after ultrasonic irradiation in pre-cavitation mode. *Physical surface engineering*. 2014. Vol. 12, № 2. P. 246–252.

*The applicant set the task of the study, calculated the modes of operation of the UZ installation of activated carbon irradiation and analyzed the results.*

13. Bordun I.M., Ptashnyk V.V., Sardyga M.V., Dmytrukha N.M., Korolenko T.K. Fluorescence of albumin solutions with nanoparticles of metal compounds. *Environmental sciences*. 2016. № 1–2 (12–13). P. 153–158.

*The applicant prepared samples for research and analysis of the obtained photographs of facies.*

14. Ptashnyk V.V., Sadova M.M., Bordun I.M., Borysyuk A.K., Tkach O.V. Investigation of electrochemical characteristics of activated carbon from corn processing waste. *Collection of scientific works of Podolsk State Agrarian and Technical University. Technical Sciences Series*. 2016. Issue 24, Ch. 2. P. 218–226.

*The applicant prepared the samples for the study and analyzed the results of galvanostatic measurements.*

15. Bordun I.M., Ptashnyk V.V., Sadova M.M., Chapovska R.B. A new way to dispose of beet pulp. *Sugar of Ukraine*. 2016. № 6–7 (126–127). P. 39–41.

*The applicant participated in the synthesis of activated carbon and analyzed the SEM images of the synthesized samples.*

16. Ptashnik V.V., Bordun I.M., Sadova M.M., Borysyuk A.K. Prospects for the use of corn processing waste as a material for the production of activated carbon

for supercapacitors. *Bulletin of Lviv National Agrarian University. Series "Agroengineering research"*. 2016. Issue 19. P. 90–96.

*The applicant carried out the problem of the study, participated in the synthesis of activated carbon and analysis of the results of measurements of the parameters of supercapacitors.*

17. Bordun I.M., Ptashnyk V.V., Chumakevych V.O., Mashkov O.A. Investigation of adsorption of organic dyes by activated carbon. *Environmental sciences*. 2018. № 3 (22). P. 77–83.

*The applicant prepared samples of coal and dye solutions, analyzed adsorption isotherms.*

**Articles in scientific periodicals of other states and publications, which are indexed by databases of Scopus and Web of Science**

18. Cherpak V., Stakhira P., Hotra Z., Aksimientyeva 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).

*The applicant conducted impedance studies of the samples and simulated the electronic properties by equivalent circuits.*

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).

*The applicant conducted a study of the influence of external fields on the impedance characteristics of the studied structures.*

20. Janich K., Bordun IM, Ptashnyk VV, Pogrebennyk VD Role of Ionic Transport in the Electrochemical Activation of Water Solutions. *Electrical overview*. 2014. Vol. 90 (1). P. 80–83. (Scopus).

*The applicant set the task of the study and analyzed and simulated the results of measurements of electrical conductivity of aqueous solutions.*

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. Issue 2. P. 261–270. (Web of Science).

*The applicant participated in the preparation of samples for research and analyzed the obtained photographs of the facies of protein solutions.*

22. Bordun I.M., Sadova M.M., Borysyuk A.K., Kulyk Y.O. Investigation of the structure of activated carbon from vegetable raw materials by X-ray diffractometry and low-angle scattering. *Nanosystems, nanomaterials, nanotechnologies*. 2017. Vol. 15, Issue 3. P. 517–533. (Scopus).

*The applicant prepared samples for research and analyzed the results of low-angle X-ray scattering.*

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

*The applicant set the task of the study and analyzed the results of galvanostatic measurements.*

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

*The applicant modeled the impedance hodographs of supercapacitors made of activated carbon with equivalent electrical circuits.*

25. Chabecki P., Bordun I., Ivashchyshyn F., Separation of carbon probes on a long rate of distribution by means of the tryboelectric method. *Electrical overview*. 2019. Vol. 95, № 1. P. 81–84. (Scopus).

*The applicant simulated the operation of the separator, made samples of supercapacitors and analyzed the results of galvanostatic measurements.*

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

*The applicant studied the effect of electric field on an aqueous solution with cyanobacteria and analyzed the results of such exposure.*

27. Bordun I., Chabecki P., Malovanyy 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, Issue 5–6. P. 615–623. (Scopus).

*The applicant carried out the problem of the study and analyzed the results of impedance measurements.*

28. Ptashnyk V., Bordun I., Malovanyy 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. <https://doi.org/10.1007/s13204-020-01393-z>. (Scopus).

*The applicant analyzed the obtained results of X-ray structural measurements and spectra of small-angle X-ray scattering.*

### **Articles in other scientific journals**

29. Bordun I.M., Ptashnyk V.V., Chernovol N.M. Investigation of changes in the transmission spectra of electrochemically activated water during relaxation. *Bulletin of Lviv University, physical series*. 2010. Issue 45. P. 100–106.

*The applicant set the task of the study and calculated the relaxation times on the basis of the obtained transmission spectra of activated solutions.*

30. Bordun I.M., Ptashnyk V.V. Redox potential as an indicator of the nonequilibrium state of electrochemically activated solutions. *Water: chemistry and ecology*. 2014. № 6. P. 89–94.

*The applicant measured the dependence of the redox potential of aqueous solutions on time and substantiated the conclusions.*

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.

*The applicant prepared protein solutions with nanoparticles and analyzed the obtained facies of protein solutions.*

32. Bordun I., Ptashnyk V., Sadova M., Chapovska R. Utilization of sugar beet pulp by getting activated carbon. *Environmental problems*. 2017. Vol. 2, Number 1. P. 29–32.

*The applicant performed the synthesis of activated carbon and analyzed the SEM images of the synthesized samples.*

33. Bordun I.M., Sadova M.M., Gorodnya T.M. Determination of the specific surface area of activated carbon materials based on the adsorption of methylene blue. *Slovak international scientific journal*. 2017. Vol. 1, № 11. P. 17–21.

*The applicant prepared samples for research, analyzed the obtained adsorption isotherms and substantiated the conclusions from the measurement results.*

### ***Scientific works, testifying the approbation of dissertation materials***

34. Bordun I.M., Ptashnyk V.V. Investigation of electrochemically activated aqueous solutions of controlled chemical composition. *Natural water resources of the Carpathian region: coll. scientific articles of the Tenth scientific-practical conference (Lviv, May 19–20, 2011)*. Lviv, 2011. P. 108–111.

35. Bordun I.M., Ptashnyk V.V., Sadova M.M., Velygorska M.V. Study of the effect of temperature change in the cells of the cell in the process of electrochemical activation of water. *Natural water resources of the Carpathian region: coll. scientific*



articles of the Eleventh scientific-practical conference (Lviv, May 23–24, 2012). Lviv, 2012. P. 142–145.

36. Bordun I.M., Ptashnyk V.V., Velygorska M.V., Sadova M.M. Influence of temperature on the conductivity of electrochemically activated water. *Water: problems and solutions: materials of the X International scientific-practical conference devoted to 90th anniversary of Dnipropetrovsk State Agrarian University* (Dnipropetrovsk, September 20, 2012). Dnepropetrovsk: Gamalia, 2012. P. 158–159.

37. Ptashnyk V.V., Novosad P.V., Bordun I.M., Chelyadin L.I. Influence of electrochemically activated water on gypsum hardening processes. *Environmental Protection. Energy saving. Balanced nature management: coll. proceedings of the 2nd International Congress* (Lviv, September 19–22, 2012). Lviv: ZUKC, 2012. P. 110.

38. Ptashnyk V.V., Bordun I.M., Velygorska M.V., Sadova MM. Influence of field strength on the change of characteristics of aqueous solution during electrochemical activation. *Water and Environment: Abstracts of the International Scientific and Practical Conference* (Kyiv, November 6–9, 2012). Kyiv, 2012. P. 77.

39. Bordun I.M., Ptashnyk V.V., Chapovska R.B. Prospects for the use of electrochemically activated solutions in sugar production. *The latest scientific and technical solutions in the sugar industry: materials of the International scientific-practical conference* (Lviv-Warsaw, March 11–15, 2013). Lviv, 2013. P. 111–115.

40. Bordun I.M., Ptashnyk V.V., Velygorska M.V., Chapovska R.B. Influence of depth of electrochemical activation of aqueous solutions on their interaction with protein molecules. *Biologically active substances and materials: fundamental and applied issues of production and application: materials of the International Interdisciplinary Scientific Conference* (Novyj Svit, May 27 – June 1, 2013). Kiev, 2013. Vol. 1. P. 167.

41. Ptashnyk V.V., Bordun I.M., Pogrebennik V.D. Method of control of depth of electrochemical activation for resource-saving technologies of water treatment. *Low-waste, resource-saving chemical technologies and environmental safety: materials of the All-Russian scientific-practical conference with international*

participation (Sterlitamak, November 21–22, 2013). Sterlitamak (Russia), 2013. P. 31–32.

42. Bordun I.M., Ptashnyk V.V., Chapovska R.B., Baryga A. Electrochemically activated solutions as environmentally friendly disinfectants of sugar production. *The latest scientific and technical solutions in the sugar industry: materials of the IV International scientific-practical conference* (Lviv, March 10–15, 2014). Lviv, 2014. P. 53–60.

43. Pogrebennyk V.D., Bordun I.M., Ptashnyk V.V., Nakonechna O.M. Investigation of aqueous media of different ionic composition by the impedance method. *Natural water resources of the Carpathian region: coll. scientific articles of the Fourteenth International Scientific and Practical Conference* (Lviv, May 28–29, 2015). Lviv, 2015. P. 165–168.

44. Bordun I., Ptashnyk V., Sadova M. Ultrasonic modification of carbon materials for supercapacitors. *Electronics and information technologies: materials of the VII Ukrainian-Polish scientific-practical conference* (Lviv-Chinadiyevo, August 27–30, 2015). Lviv, 2015. P. 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. Sadova M.M., Bordun I.M., Ptashnyk V.V. Application of ultrasound for modification of nanoporous carbon materials. *Micro- and nanohomogeneous materials: models and experiment: coll. materials of the Scientific and Technical Conference* (Lviv, September 22–24, 2015). Lviv, 2015. P. 112–113.

47. Bordun I.M., Sadova M.M. New ways of utilization of sugar production waste. *The latest scientific and technical solutions in the sugar industry: materials of the VI International Scientific and Technical Conference* (Lviv-Krushvitsa, April 12–15, 2016). Lviv, 2016. P. 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. SGEM2016: proceedings of 16th International Multidisciplinary Scientific Geoconference* (Albena, 30 June – 6 July 2016). Albena (Bulgaria), 2016. Vol.II. P. 879–886. (Scopus).

49. Bordun I., Ptashnyk V., Sadova M. Influence of ultrasonic modification on the porous structure of activated carbon. *Electronics and information technologies: materials of the VIII Ukrainian-Polish scientific-practical conference* (Lviv-Chinadiyevo, August 27–30, 2016). Lviv, 2016. P. 189–190.

50. Bordun Igor, Pohrebennyk Volodymyr, Ptashnyk Vadym, Kochanek Anna. Biocarbon as an electrode material of asymmetric supercapacitors. *Energy and Clean Technology. SGEM2018: proceedings of 18th International Multidisciplinary Scientific Geoconference* (Albena, 2–8 July 2018). Albena (Bulgaria), 2018. Vol. 18, Issue 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* (Račławice, 9–12 September 2018). Račławice (Poland), 2018. P. 25–28. (Scopus).

52. Ptashnyk V.V., Bordun I.M., Ivashchyshyn F.O., Poplavski T., Chabecki P. Application of adsorption models to describe the adsorption of dyes by activated carbon. *Environmental Protection. Energy saving. Balanced nature management: coll. materials of the 5th International Congress* (Lviv, September 26–29, 2018). Lviv, 2018. P. 127.

53. Bordun I., Malovanyy M. Problems of pollution of the hydrosphere by nanoparticles. *Sustainable development - state and prospects: materials of the II International Scientific Symposium SDEV'2020* (Lviv-Slavske, February 12–15, 2020). Lviv, 2020. P. 9–12.

***Scientific works, which additionally reflect the scientific results of the  
dissertation***

54. Bordun I.M., Ptashnyk V.V. Investigation of relaxation processes in electrochemically activated water by optical methods. *Physical methods in ecology, biology and medicine: coll. abstracts of the II International Conference (Lviv-Vorokhta, September 2–6, 2009)*. Lviv, 2009. P. 24–25.

55. Bordun I.M., Ptashnik V.V. Investigation of ion transfer in reagent-free water modification. *Physical methods in ecology, biology and medicine: materials of the III international conference (Lviv-Shatsk, September 9–12, 2010)*. Lviv, 2010. P. 58–60.

56. Bordun I.M., Velygorska M.V., Ptashnyk V.V., Dmytrukha N.M., Korolenko T.K. Investigation of the interaction of nanoparticles with protein molecules by the method of wedge-shaped dehydration. *Physical methods in ecology, biology and medicine: materials of the V conference (Lviv-Vorokhta, September 18–21, 2014)*. Lviv, 2014. P. 56–58.

57. Bordun I.M., Malovanyy M.S., Ivashchyshyn F.O., Chabecki P., Borysyuk A.K. Structural and adsorption characteristics of magnetic carbon adsorbents based on natural raw materials. *Actual problems of basic sciences: materials of the III international scientific conference (Lutsk-Svityaz, June 1–5, 2019)*. Lutsk: Vezha-Druk, 2019. P. 22–24.

58. Ptashnyk V.V., Bordun I.M., Malovanyy 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. Pat. 78472 Ukraine, IPC H01G 4/008 (2006.1). Method of modification of nanoporous carbon material for supercapacitors: patent of Ukraine for utility model / Bordun I.M., Ptashnyk V.V., Velygorska M.V., Sadova M.M., Shvets R.Ya.;

applicant and patent owner National University "Lviv Polytechnic". - № u201208726; declared 16.07.2012, publ. 25.03.2013, Bull. №6.

*The applicant conducted galvanostatic studies of supercapacitors and analysis of the results.*

60. Pat. 73616 Ukraine, IPC C02F 1/46 (2006.1). Method of operative control of electrochemical activation process completion: patent of Ukraine for utility model / Bordun I.M., Ptashnyk V.V.; applicant and patent owner National University "Lviv Polytechnic". – № u2012051284; declared 25.04.2012, publ. 25.09.2012, Bull. №18.

*The applicant carried out the problem of research and analysis of the results.*

## З М І С Т

Скорочення та умовні позначення.....	43
Вступ.....	45
<b>Розділ 1 Сучасний стан, проблеми та тенденції розвитку екологічної безпеки при раціональному використанні природних ресурсів.....</b>	<b>55</b>
1.1. Концепційні підходи до раціонального використання природних ресурсів.....	55
1.2 Екологічно безпечні технології водопідготовки як шлях раціоналізації використання водних ресурсів.....	59
1.2.1 Електрохімічна активація – основні принципи технології, екологічна безпека і галузі застосування .....	59
1.2.2 Конструктивні особливості обладнання для ЕХА та контроль їхньої роботи.....	64
1.3 Утилізація відходів біосировини для вирішення проблем водопідготовки та енергетики.....	70
1.3.1 Оцінка стану екологічної безпеки у сфері поводження з відходами	70
1.3.2 Біовуглецеві матеріали – синтез, основні властивості та методи модифікації.....	75
1.3.3 Застосування біовуглецевих матеріалів для очищення водних розчинів і електродних технологій.....	82
1.4 Оцінка екологічної небезпеки від вод, недостатньо очищених від наночастинок.....	90
1.4.1 Аналіз темпів розвитку світового ринку наноматеріалів.....	91
1.4.2 Основні джерела наночастинок, аналіз шляхів їх потрапляння та перетворень у водному середовищі.....	94
1.4.3 Фізико-хімічні властивості наночастинок.....	97
1.4.4 Процеси перетворення наночастинок у водному середовищі.....	100
1.4.5 Токсична дія наночастинок у водному середовищі.....	104
Постановка завдань дослідження.....	107

<b>Розділ 2 Методи синтезу, аналізу та характеристики матеріалів, які використовувалися у дослідженні</b>	<b>110</b>
2.1 Методика вибору сировини рослинного походження та синтезу активованого вугілля.....	110
2.2 Застосування ультразвукового випромінювання докавітаційного і кавітаційного режимів для модифікування вуглецевих матеріалів.....	115
2.3 Встановлення структурних характеристик біовуглецевих матеріалів...	118
2.3.1 Ідентифікація структури і фрактальної організації біовуглеців методами рентгенівської дифракції та малокутового розсіювання рентгенівських променів.....	118
2.3.2 Методика визначення характеристик пористої структури та питомої поверхні методом ізотермічної адсорбції/десорбції азоту.....	124
2.4 Методика визначення сорбційних властивостей активованих біовуглеців з водних розчинів.....	128
2.5 Комплексна методика визначення поляризаційних властивостей активованих вуглеців методами імпедансної спектроскопії, циклічної вольтамперометрії та хронопотенціометрії.....	131
2.6 Умови і режими електрохімічної активації води і водних розчинів та обладнання для його реалізації.....	137
2.7 Методика проведення досліджень клиновидної дегідратації розчинів..	141
2.8 Методики оптичних досліджень активованих водних розчинів та розчинів білків з наночастинками.....	147
Висновки до розділу 2.....	149
<b>Розділ 3 Науково-методичні засади екологічного моніторингу впливу водних розчинів з наночастинками на біооб'єкти.....</b>	<b>151</b>
3.1 Токсичний вплив наночастинок на здоров'я людини.....	151
3.2 Аналіз модельного розчину сироватки крові при порушенні її складу.	153
3.2.1 Дослідження модельного розчину сироватки крові при зміні вмісту солі.....	154
3.2.2 Аналіз модельного розчину сироватки крові при зміні властивостей	

водного середовища внаслідок дії електричного поля .....	157
3.3 Використання методу клиновидної дегідратації як інтегрального методу індикації взаємодії наночастинок з біоб'єктами .....	165
3.4 Дослідження спектрів поглинання водних розчинів білок-наночастинки .....	171
3.5 Дослідження спектрів люмінесценції водних розчинів білок-наночастинки .....	175
Висновки до розділу 3 .....	180
<b>Розділ 4 Екологічно безпечні методи одержання, зберігання і застосування багатофункціональних промислових водних розчинів з використанням активації електричним полем.....</b>	<b>182</b>
4.1 Розробка методу контролю процесу електрохімічної активації .....	182
4.1.1 Контроль процесу активації дистильованої та водопровідної води...	183
4.1.2 Контроль процесу активації для розчинів із заданим хімічним складом .....	189
4.2 Дослідження розчинів після електрохімічної активації методами люмінесцентної спектроскопії .....	195
4.3 Зміна оптичного пропускання електрохімічно активованих розчинів...	204
4.4 Аналіз процесів релаксації у електрохімічно активованих розчинах...	209
4.5 Електрохімічно активовані водні розчини як екологічно безпечні дезінфектанти .....	216
4.6 Використання активованих водних розчинів як екологічно безпечних модифікаторів сировини у промислових технологіях .....	222
4.6.1 Екологічно безпечна технологія модифікації поверхні активованих вугільних матеріалів .....	222
4.6.2 Екологічно безпечна технологія підготовки води замішування будівельного гіпсу .....	226
Висновки до розділу 4 .....	233
<b>Розділ 5 Нанобіовуглеці – синтез, структура і сорбційні властивості...</b>	<b>236</b>
5.1 Дослідження структурних характеристик і властивостей поверхні	



нанопористих біовуглеців .....	238
5.1.1 Дослідження структури біовуглеців, синтезованих з використанням фізичної активації, методом ширококутової рентгенівської дифракції та малокутового розсіяння рентгенівських променів .....	238
5.1.2 Дослідження методом ширококутової рентгенівської дифракції та малокутового розсіяння рентгенівських променів зміни структури високопористих вуглеців після УЗ обробки .....	251
5.1.3 Дослідження малокутового розсіяння рентгенівських променів біовуглецем до і після ультразвукової обробки у різних режимах .....	259
5.1.4 Дослідження зміни гранулометричного складу, зольності та водневого показника активованого вугілля після ультразвукової обробки у різних режимах .....	266
5.1.5 Вплив ультразвукового модифікування на гідрофільні властивості активованого вугілля .....	269
5.1.6 Структурні та магнітні характеристики феромагнітних вуглецевих сорбентів на основі природньої сировини .....	272
5.2 Дослідження адсорбційних властивостей нанопористих біовуглеців...	287
5.2.1 Дослідження адсорбції органічних барвників активованим вугіллям	287
5.2.2 Адсорбція метиленового синього феромагнітним вугіллям, синтезованим за одно- і двохстадійною методиками .....	300
5.2.3 Дослідження адсорбції нанопористим активованим вугіллям нафтопродуктів .....	302
5.2.4 Розробка методики оцінки питомої площі поверхні активованого вугілля за адсорбцією метиленового синього .....	304
Висновки до розділу 5 .....	308
<b>Розділ 6 Нановуглеці – електродні матеріали для систем накопичення заряду та ємнісної деіонізації води.....</b>	<b>311</b>
6.1 Хронопотенціометричні та вольтамперометричні дослідження електродів з нанопористого активованого вугілля .....	311
6.2 Модифікування електронної та фрактальної будови різних видів	

активованого вугілля ультразвуковою обробкою .....	317
6.2.1 Вплив ультразвукового модифікування на фрактальну та електронну будову біовуглеців .....	317
6.2.2 Вплив ультразвукового модифікування на здатність до накопичення заряду і електронну будову високопористих вуглеців .....	327
6.2.3 Вплив ультразвукового модифікування на здатність до накопичення заряду біовуглецями при катодній та анодній поляризації .....	334
6.2.4 Дослідження ефективності використання трибоадгезійної сепарації дрібнодисперсних вугільних порошків .....	338
Висновки до розділу 6 .....	350
Висновки .....	353
Список використаних джерел .....	357
Додатки .....	413

**СКОРОЧЕННЯ ТА УМОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ**

ЕКБ	– екологічна безпека;
НС	– навколишнє середовище;
РВВ	– розширена відповідальність виробника;
ЕХА	– електрохімічна активація;
ПЕШ	– подвійний електричний шар;
КПЕШ	– конденсатор з подвійним електричним шаром;
СК	– суперконденсатор;
ГВ	– гіпсове в'язуче;
ПФГ	– поверхневі функціональні групи;
НЧ	– наночастинки;
ШНЧ	– штучно виготовлені наночастинки;
ОВП	– окисно-відновний потенціал;
pH	– водневий показник;
ХСЕ	– хлорсрібний електрод порівняння;
УЗ	– ультразвук;
в.о.	– відносні одиниці;
МС	– метиленовий синій;
БС	– бромтимоловий синій;
ІГ	– індигокармін;
МРРП	– малокутове розсіяння рентгенівських променів;
ЦВА	– циклічна вольтамперограма;
АВ	– активоване вугілля;
АВБ	– активоване вугілля з березової стружки;
АВК	– активоване вугілля з качанів кукурудзи;
АВЛ	– активоване вугілля з листя кукурудзи;
АВС	– активоване вугілля зі стебел кукурудзи;
АВЖ	– активоване вугілля з бурякового жому;
АВК0	– активоване вугілля зі стебел і листя кукурудзи;

АВКМ1 – феромагнітне активоване вугілля зі стебел і листя курурудзи, одностадійний синтез;

АВКМ2 – феромагнітне активоване вугілля зі стебел і листя курурудзи, двостадійний синтез;

АВЖ0 – активоване вугілля з бурякового жому;

АВЖМ1 – феромагнітне активоване вугілля з бурякового жому, одностадійний синтез;

АВЖМ2 – феромагнітне активоване вугілля з бурякового жому, двостадійний синтез.

## ВСТУП

**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 проекту 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 госпдогвірною темою «Пошук нових підходів до створення літєвих джерел живлення нового покоління» (договір № 0012, код «Фаетон»), 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 методику 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;

– для очищення водних середовищ та підвищення екологічної безпеки гідросфери 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 уможливорює 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. Сардигною, 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 (Raclawice, 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 Scopus та/або Web of Science, 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.

# РОЗДІЛ 1

## СУЧАСНИЙ СТАН, ПРОБЛЕМИ ТА ТЕНДЕНЦІЇ РОЗВИТКУ ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ ПРИ РАЦІОНАЛЬНОМУ ВИКОРИСТАННІ ПРИРОДНИХ РЕСУРСІВ

### 1.1. Концепційні підходи до раціонального використання природних ресурсів

Екологічні проблеми останніх років спричинили небезпеку для існування людства. Ця небезпека не має локалізації та проявляється на всіх рівнях – як локальному, так і глобальному. Наша держава також стикається з цим викликом часу, оскільки має і небезпечні виробництва, і генерує велику кількість відходів різного типу, а природні ресурси використовуються неефективно. Все це впливає на стан довкілля і життєдіяльність людини, а отже, обумовлює нагальну потребу комплексного вивчення і розв’язання питань, які охоплюються екологічною безпекою (ЕКБ) [1, 2].

Найпоширенішими технологіями, якими користується людина, є технології, основані на використанні води. У середньому за 1 добу світове споживання води досягає обсягів, співмірних з обсягами видобутку усіх корисних копалин за рік. А це вимагає особливої уваги до гідросфери при розробці нових ЕКБ технологій.

За даними ЮНЕСКО у посушливих районах вже сьогодні проживає більше 1 млрд. чоловік, а дефіцит води відчуває третина населення Землі. Сучасні прогнози показують, що в 2050 році населення світу виросте з нинішніх 7 млрд чол. до більш ніж 9 млрд. Крім того економічний прогрес, особливо в країнах, що розвиваються, сприяє зростанню попиту на продовольство. В результаті виробництво продовольства в світі збільшиться на 70 %, а в країнах, що розвиваються – на 100 %. Однак і земельні, і водні ресурси, які є основою для виробництва продуктів харчування, не безмежні і вже зараз відчувають важкий стрес [3]. За даними ВООЗ Україна також належить до країн, малозабезпечених водою [4]. Якщо характеризувати

сучасний стан української річкової мережі – водоймищ, верхніх горизонтів підземних вод, прибережних вод Азовського і Чорного морів, – його без перебільшення потрібно визнати критичним. Водні об'єкти суші надмірно забруднені промисловими, сільськогосподарськими й побутовими стічними водами, виснажені, мають суттєво порушену динаміку стоку й водообміну. Саме це й актуалізує перехід на всіх рівнях природокористування (локальному, регіональному, глобальному) до ефективної охорони й відновлення водних ресурсів і водних екосистем, створення та реалізації відповідних систем екологічного контролю абсолютно всіх складників гідросфери підземних вод, поверхневих водотоків і водних басейнів, вод морів і океанів [5].

Отже, одним із способів реалізації ЕКБ на різних рівнях є раціональне використання природних ресурсів – комплексне, економічно ефективне використання природних ресурсів у поєднанні з вимогами охорони навколишнього природного середовища [6]. Функціональний або комплексний підхід до класифікації природокористування передбачає виділення п'яти основних блоків найважливіших напрямів природокористування: ресурсоспоживання, конструктивного перетворення, відтворення природних ресурсів, охорони природних ресурсів, управління і моніторингу (рис. 1.1).

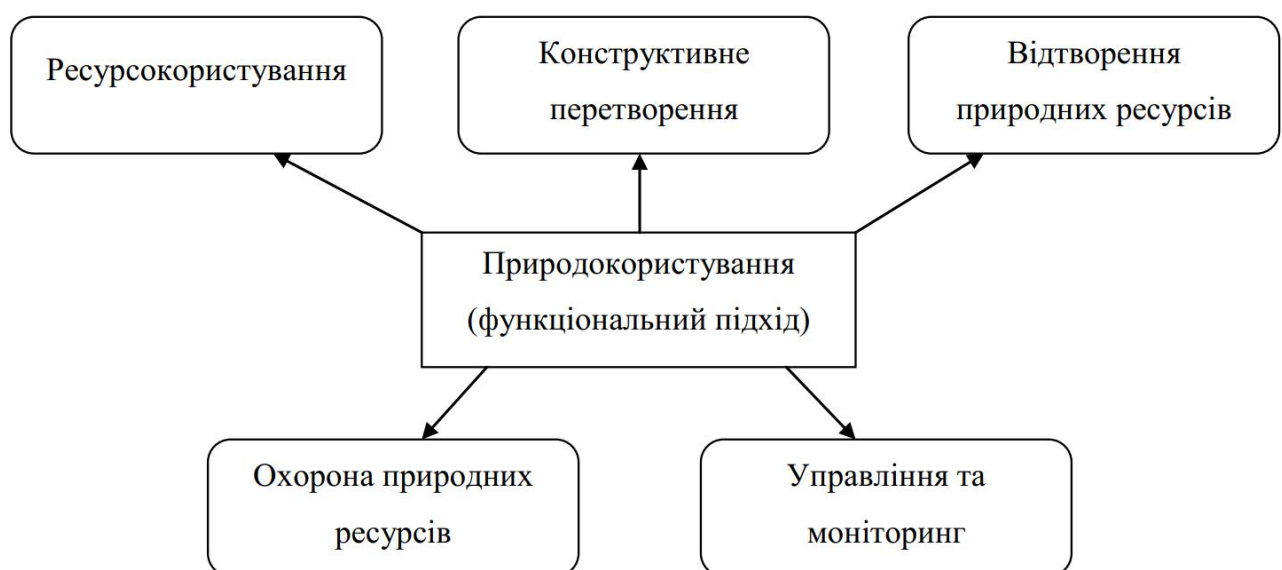


Рисунок 1.1 – Функціональний підхід до природокористування [6]



Звичайно, всі ці блоки мають отримувати певне фінансування. Згідно даних [7], в Україні на більшість заходів природоохоронної діяльності обсяги державного фінансування за роками зростають практично за усіма видами природоохоронних заходів, крім поводження із відходами (рис. 1.2).

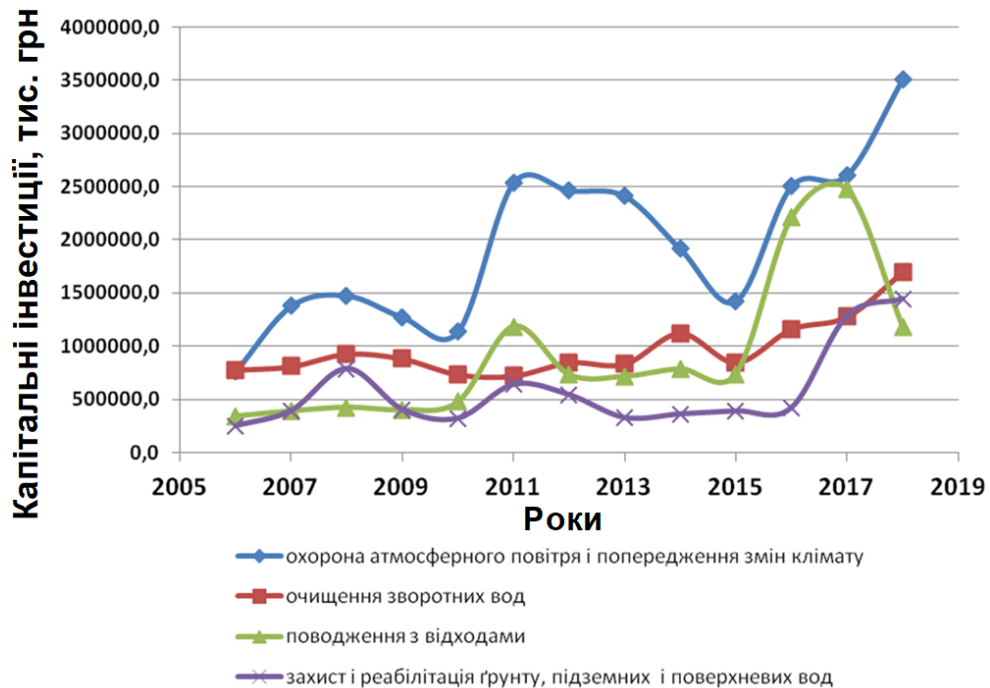


Рисунок 1.2 – Капітальні інвестиції на охорону НС за видами заходів [7]

Забезпечення ЕКБ має відбуватися конкретною роботою у всіх напрямках природокористування. Однак на даному етапі розвитку промисловості необхідно впроваджувати нову технологічну стратегію. Згідно традиційної стратегії основним обов'язком інженерів у промисловості було виробництво продукції, затребуваної на ринку. У більшості випадків питання того, що при цьому попадає у атмосферу, воду, ґрунт взагалі не розглядалося. У функції інженерних досліджень не входило дослідження того, що у кінцевому підсумку відбувається за межами виробництва [8]. Вважалося, що немає жодних прямих взаємозв'язків між застосуваннями технології перетворення сировини і енергії з використанням технологічних новинок для запобігання викидів у НС. Виробництво і екологія розглядалися як різні поняття. Але не слід забувати, що

життєвий рівень людства, економіки і культури, які безперервно розвиваються, невідривно пов'язані зі способами, якими ми використовуємо, обробляємо, розподіляємо, відновлюємо чи утилізуємо матеріали, ресурси, енергію і продукуємо численну продукцію. Оскільки планета з її населенням далека від досягнення стійкого розвитку, то необхідно впроваджувати нову парадигму неперервного розвитку, яка би припинила бездумну трату матеріалів, ресурсів і енергії (рис. 1.3) [8].



Рисунок 1.3 – Нова парадигма неперервного розвитку [8]

У цій парадигмі концепція енергії символізує одночасно ефективне і раціональне перетворення і використання відновлювальної та невідновлювальної енергій, а також перетворення матеріалів, яке призначене для відповідального і продуманого промислового розвитку не лише споживачів енергії, але й НС і суспільства, невід'ємною частиною якого є промисловість. Технологічні новинки повинні підтримувати промисловий і екологічний розвиток. Основою всього має бути освіта як концепція формування людських ресурсів, яке враховує етичне використання енергії, ресурсів, бережне відношення до екології і поширення найновіших досягнень на усі країни світу [8].

Таким чином, у рамках нового підходу технічні інновації у галузі водопідготовки повинні бути багатовекторними, тобто розробка ЕКБ технологій може йти у різних напрямках [9]. Одним із найперспективніших

шляхів заміни токсичних чи непридатних до подальшої утилізації хімічних реагентів є використання різного типу зовнішніх фізичних впливів при синтезі нових матеріалів чи на технологічні водні розчини [10].

## **1.2 Екологічно безпечні технології водопідготовки як шлях раціоналізації використання водних ресурсів**

### **1.2.1 Електрохімічна активація – основні принципи технології, екологічна безпека і області застосування**

Водні розчини, які виведені певним впливом – електричним чи магнітним полем, механічною дією, іонізуючим випромінюванням – із термодинамічної рівноваги, є активованими і їх властивості є функціями часу [10]. Технічне використання таких розчинів є багатоплановим – очищення та пом'якшення питної чи технічної води, зміна властивостей технологічних водних розчинів, очищення стічних вод тощо [11–16]. Якщо оцінювати глибину кожного такого фізичного впливу, то за оцінками [17], найбільший вплив на водний розчин матиме ЕХА, де поєднуються електрохімічні перетворення, поляризаційні процеси і перебудова міжіонних зв'язків у розчині. З другого боку, серед усіх фізичних методів впливу на розчин найглибші зміни у ньому відбуваються саме внаслідок протікання через розчин електричного струму [10]. Додатково у роботі [17] встановлено, що найбільш ефективно ЕХА може бути застосована при врахуванні особливостей самого електролізера, технологічної схеми отримання активованого розчину, а також технологія подальшого застосування ЕХА розчину для вирішення задач конкретної технології.

На практиці технологія ЕХА застосовується у численних електрохімічних установках – від побутових пристроїв для виробництва аноліту та католіту до промислового обладнання, яке працює на різних виробництвах чи у різних закладах у багатьох країнах світу. При цьому це обладнання продукує ЕХА розчини для буріння, миття, дезінфекції, стерилізації, екстракції, розчинення, консервації, відбілювання, промивання тощо [18].

Визначальною причиною поширення таких технологій і широке використання ЕХА розчинів є саме їх ЕКБ. Адже ЕХА – це не лише високоефективна технологія очищення, знезараження, перетворення води у технологічні розчини різноманітного призначення, але і нова філософія збереження природи та здоров'я людини, за принципом «чим менше хімічних агентів людина додає у воду, тим чистішою буде Земля» [18]. Саме цій – екологічній – складовій застосування ЕХА розчинів присвячено багато робіт [17–22]. Основна ідея, яку можна вибрати з їх аналізу – це повна відмова або максимальне скорочення використання хімічних реагентів у технологічних процесах з використанням водних розчинів. Наслідком буде не лише зменшення технологічного навантаження на довкілля за рахунок цього, але і відчутне здешевлення виробництва за рахунок скорочення витрат на подальше очищення стічних вод.

Додатково це означає, що такі ЕКБ технології сприятимуть покращенню стану НС. А якщо врахувати, що близько 80 % захворювань людей зумовлені несприятливим екологічним станом довкілля, то матимемо опосередкований вплив таких розробок на покращення здоров'я людини. Звичайно, якість НС – це поняття динамічне, воно змінюється не лише під впливом людини, але і під впливом сезонних змін чи неконтрольованих чинників. Але наявність у ЕХА розчинів такої властивості, як релаксація до вихідного, неактивованого стану, робить їх екологічно привабливими і такого погляду – активовані розчини втрачають свою активність з часом і можуть бути повторно активованими або повернутими у НС без шкоди останньому.

У роботі [19] показано, що активовані розчини володіють універсальним спектром дезінфікуючої дії та пошкоджують усі систематичні групи мікроорганізмів (бактерії, мікобактерії, віруси, гриби, спори), водночас не завдаючи шкоди клітинам тканин людини та інших вищих організмів. Причиною цього є принципова відмінність будови і функціонування живих організмів різного ступеня складності. Вищі організми, до яких відноситься і людина, активно продукують і використовують для свого функціонування

різноманітні антиоксиданти. Внаслідок цього соматичні клітини цих організмів мають систему антиоксидантного захисту, яка відсутня у мікроорганізмів. У роботах [23, 24] наведено результати біотестування ЕХА католіту за допущеними для екологічного контролю токсичності поверхневих вод методиками на таких тест-об'єктах: планктонні ракоподібні *Daphnia magna Straus* і два види водоростей *Scenedesmus quadricauda (Turpin) Brebisson* та *Chlorella vulgaris Beijer*. Також показано, що католіт не спричиняє гострої токсичної дії на багатоклітинні організми незалежно від його концентрації, а при концентрації до 30 мас. % католіт є ЕКБ і для одноклітинних організмів. Підтвердженням ЕКБ ЕХА розчинів є результати робіт [25–30], де проаналізовано як їх дезінфекційні, так і лікувальні властивості. Основний висновок з цих робіт – малі дози ЕХА розчинів є ефективнішими у порівнянні з їх хімічними еквівалентами, отриманими традиційним шляхом. А це означає, що можна отримати однаковий біоцидний ефект при менших концентраціях діючих речовин, що у свою чергу зменшить ризик інтоксикації та негативного впливу на довкілля [31–33].

Існують різні методи дезінфекції питної води, однак багато з них мають свої недоліки. Наприклад, застосування хлору, гіпохлориту натрія, хлораміну супроводжується утворенням токсичних і канцерогенних побічних продуктів – хлорорганічних сполук; озонування потребує надзвичайно високих капіталовкладень і супроводжується утворенням мутагенних і токсичних продуктів озонолізу; ультрафіолет не дієвий проти деяких вірусів. Крім того, озонування, ультрафіолет та ультразвук не забезпечують ефекту післядії, що може призвести до повторного забруднення під час подачі води до споживача; срібло може накопичуватись в організмі людини і повільно виводиться, і як важкий метал 2 класу небезпеки, може провокувати деякі патології. Доведено, що на спороутворювальні бактерії іони срібла не діють. Тому останнім часом в країнах світу почали впроваджувати альтернативні методи дезінфекції – використання діоксиду хлору або суміші оксидантів, які виробляються в установках на основі ЕХА [34]. Найбільш успішно у цьому напрямі працює

американська компанія MIOX Co. Протягом понад 10 років системи MIOX щодня переробляють більше 3 млрд л води, що дало достатньо можливостей для вивчення, перевірки, дослідження й сертифікації устаткування. Застосування технології MIOX для дезінфекції питної води повністю схвалене EPA US (Агентство з охорони НС), а також вона сертифікована NSF International як нетоксична. На сьогоднішній день компанія встановила понад 1400 систем у більше, ніж 25 країнах світу. Зокрема, успішно експлуатуються генератори для одержання змішаних оксидантів і в містах України: Івано-Франківськ, Коломия, Хуст, Славутич, Яремче, Трускавець, Київ [34].

Важливою характеристикою ЕХА розчинів, як уже зазначалося вище, є наявність релаксаційних процесів, що поступово переводять фізико-хімічні властивості розчинів від нерівноважного стану, який вони мають після активації, до рівноважного. З одного боку, це є позитивною ознакою, бо релаксований розчин близький за своїми характеристиками до вихідного, а отже, може бути безперешкодно повернутий у НС. Але з другого боку, це накладає обмеження на час використання таких розчинів, оскільки найкраще використати активований розчин саме у момент його найбільшої активності. Також така властивість вимагає пошуку шляхів і відповідних умов зберігання ЕХА розчинів [35–37]. Автори роботи [37] вказують, що і аноліт, і католіт змінюють своє рН у напрямі до вихідного значення неактивованої води. Робота [35] також показує релаксацію параметрів аноліта і католіта, але вже наголошується, що основні їх зміни відбуваються впродовж першої доби зберігання. У [36] стверджується, що характеристики аноліту є сталими, а католіт, що зберігається у закритій посудині, не змінює своїх характеристик 2–3 доби. Підсумовуючи ці факти можна стверджувати, що єдиного висновку про релаксаційні процеси немає, а це вимагає проводити додаткові дослідження, щоб використовувати ЕХА розчини як екологічно безпечну та ефективну основу для розробки різних технологічних процесів.

Важливо зауважити, що екологічності самого процесу ЕХА приділяється небагато уваги. Якщо брати до уваги висновки, написані по відношенню до

побутових активаторів, призначених для активації та очищення водопровідної води в домашніх умовах, то у них вказується на безпечність та екологічність таких апаратів, але висновки робляться на основі звичайних законів електролізу [18, 38]. Звичайно, ніхто не враховує можливі варіанти різних хімічних перетворень, що можуть відбуватись під час ЕХА навіть у такій наче відомій, але далеко не простій системі, як водопровідна вода.

Безпечність та екологічність ЕХА водних розчинів солей, в першу чергу – хлориду натрію, досліджена набагато краще. Це зумовлено тим, що розчини хлориду натрію активно використовуються у промисловості. З точки зору ЕКБ найбільше запитань викликають такі наслідки ЕХА розчинів хлоридів, як утворення газоподібного хлору і каустичної соди [21]. Виділення газоподібного хлору буде визначатися конструкцією електролізера, режимами проведення процесу активації і, звичайно, початковою концентрацією розчину. Дослідження відповідних процесів, які були проведені у [18, 20], показали, що для розчинів хлориду натрію з початковою концентрацією до 1 г/л виділення газоподібного хлору не перевищує встановлених норм ГДК, а тому немає потреби встановлення додаткових заходів безпеки при продукуванні чи використанні отриманих ЕХА розчинів. Інший продукт ЕХА розчинів хлориду натрію – каустична сода – може бути використана для коагуляційного очищення води, промивки фільтрів, продажу на інші виробництва [39].

Таким чином, ЕХА розчини можуть ефективно використовуватись при вирішенні різних задач у промисловому виробництві. ЕКБ ЕХА розчинів доказана для людей та тварин при правильному їх застосуванні, а релаксаційні процеси сприяють безпеці таких розчинів для НС. Якщо брати до уваги невирішені чи проблемні місця ЕХА розчинів з різним мінеральним складом, то вони можуть вирішуватись оптимізацією конструкції активаторів, впровадженням методів оперативного контролю процесу ЕХА і, звичайно, зменшенням концентрації розчинених речовин.

## 1.2.2 Конструктивні особливості обладнання для ЕХА та контроль їхньої роботи

Зовнішнє електричне поле спричинює дію на заряджені частинки як у самому водному розчині, так і у електродах електролізера-активатора. На катоді протікають електрохімічні реакції, що супроводжуються перенесенням електронів від катода до додатньо заряджених іонів. На аноді проходять реакції окиснення, що супроводжуються міграцією від'ємно заряджених іонів до електрода.

Таким чином, у анодній і катодній камерах активатора накопичуються продукти іонного обміну і розкладання води, що викликає зсув показника рН аноліту у напрямі його зменшення (кислу сторону), а католіту – у напрямі збільшення (у лужну сторону). Основними реакціями у камерах електролізера будуть реакції, які наведено у табл. 1.1.

Таблиця 1.1 – Основні реакції, що відбуваються у камерах діафрагмового електролізера під час електрохімічної активації [18]

Анодні реакції	Катодні реакції
$2\text{OH}^- - 2e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2,$ $2\text{H}_2\text{O} - 4e^- \rightarrow 4\text{H}^+ + \text{O}_2,$ $2\text{H}_2\text{O} - 2e^- \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}_2,$ $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} - 2e^- \rightarrow \text{O}_3 + 2\text{H}^+,$ $\text{OH}^- - e^- \rightarrow \text{HO}^*.$	$2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-,$ $\text{O}_2 + e^- \rightarrow \text{O}_2^-,$ $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{OH}^-,$ $\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + e^- \rightarrow \text{HO}^* + 2\text{OH}^-,$ $\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2.$

Відомо, що зміна електропровідності активованих розчинів порівняно із вихідним залежить від іонного складу вихідного розчину [25]. Причому, якщо відбувається ЕХА чистої дистильованої води, то електропровідність католіту змінюється більше, ніж аноліту, однак коли розглядати зміну



електропровідності для ЕХА розчинів хлориду натрію, то зміна електропровідності буде навпаки [35]. Таким чином, величина концентрації вихідного розчину, який піддається активації, впливає як на абсолютні значення показників активованих розчинів, так і на напрям їх зміни відносно рівноважного значення.

Основними фізико-хімічними властивостями католіту та аноліту є показники рН, ОВП та електропровідність. Зміни рН та ОВП відносно цих значень у вихідному розчині зумовлюють високу реакційну здатність ЕХА розчинів у метастабільному стані, що дозволяє використовувати їх у різних галузях промисловості, водночас забезпечуючи ЕКБ виробництва [31]. Проте важливо додати, що дію активованих розчинів неможливо змодельувати за допомогою звичайних розчинів хімічних елементів з такими самими значеннями ключових фізико-хімічних параметрів [28]. Тобто у приелектродних зонах активатора утворюються метастабільні продукти електролізу. Наприклад, у роботі [38] показано, що під час ЕХА у аноліті утворюється пероксид водню. З роботи [40] відомо, що утворення пероксиду водню є проміжним етапом виділення кисню. З другого боку, сам пероксид є окисником і джерелом вільних радикалів кисню [38]. Під впливом вільних радикалів може відбуватися руйнування або рекомбінація основних елементів води ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^*$ ,  $\text{OH}^{*-}$ ,  $\text{O}^-$ ,  $\text{O}^*$ ,  $\text{H}_2\text{O}^*$ ,  $\text{H}_2\text{O}^{*-}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^*$  тощо) та утворення проміжних продуктів, у аноліті:  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{HO}^*$ ,  $\text{HO}_2^*$ ,  $\text{HO}_2^-$ , у католіті:  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2^{*-}$ ,  $\text{HO}_2^-$ ,  $\text{HO}^*$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}^*$  [25, 41].

Перші розробки електролізерів для ЕХА розчинів базувалися на ідеях класичного електролізу, але такі конструкції, придатні для реалізації традиційних електрохімічних процесів, непридатні для роботи із слабомінералізованими розчинами чи звичайною водою. Така особливість процесу зумовлена тим, що ЕХА відбувається у безпосередній близькості до поверхні електродів, де напруженість електричного поля є максимальною [42]. Ще один конструктивний елемент ЕХА пристроїв – діафрагма між камерами. Вона необхідна для розділення аноліту і католіту і, як наслідок, запобігає їх

перемішуванню і зберігає метастабільні властивості активованих розчинів впродовж часу, що значно перевищує час існування гідратованих та вільних електронів, а також вільних радикалів [43].

Перші конструкції електролізерів-активаторів води описано у роботах [44, 45]. Далі йшло вдосконалення як технічної складової електролізерів за рахунок появи і використання нових матеріалів, так і конструктивної, зумовленої застосуванням ЕХА розчинів для тих чи інших технологічних процесів. У роботі [46] запропоновано класифікувати електролізери для ЕХА за такими ознаками:

- за способом застосування: побутові, лабораторні, напівпромислові, промислові;
- за технологічним призначенням: без розділення продуктів електродних реакцій, для одержання переважно аноліту, для одержання переважно католіту;
- за принципом дії: протічні, стаціонарні камерні, стаціонарні занурювальні;
- за режимом подачі рідини: імпульсні, періодичні, безтискові, під тиском;
- за видом активованого розчину: вода, водні розчини, харчові рідини, багатокомпонентні рідкі системи;
- за способом розділення розчинів: діафрагмові, бездіафрагмові, з подвійною діафрагмою;
- за кількістю робочих камер: однокамерні, багатокамерні з послідовним з'єднанням, багатокамерні з паралельним з'єднанням, багатокамерні зі змішаним з'єднанням;
- за конструкцією робочої камери: форма камери, міжелектродний простір, пропускна здатність.

Електролізери, які можуть працювати у протічному режимі, дають змогу активувати значні об'єми розчинів і найчастіше використовуються у технологічних процесах з неперервним споживанням водних розчинів [47–49]. Протічні електролізери побутового призначення використовують для

підвищення якості водопровідної води у домашніх умовах [50, 51]. Шляхом з'єднання окремих протічних електролізерів можна отримати систему з підвищеною продуктивністю активованого розчину на виході при паралельному підключенні, або зі збільшеною глибиною активації розчину при послідовному підключенні [27].

Стаціонарні камерні [52–54] та занурювальні електролізери [55] дозволяють легко регулювати діапазон фізико-хімічних та біологічних властивостей активованих розчинів, тому для лабораторних експериментальних досліджень перевагу віддають саме такому типу конструкцій. Стаціонарні електролізери є сенс використовувати одержання одного типу активованого розчину – переважно аноліту або переважно католіту в умовах періодичного споживання активованих розчинів, за відсутності централізованого водопостачання чи у польових умовах.

Матеріали електродів також мають мати певні властивості – вони повинні бути добре електропровідні, володіти механічною і хімічною стійкістю, а також бути економічно вигідними з точки зору їхньої ціни. Якщо активовані розчини мають безпосереднє відношення до харчової промисловості, то додатково електроди повинні бути інертними як під час електролізу, так і при взаємодії із його продуктами [56]. Хімічна стійкість особливо важлива для аноду. Тому їх найчастіше виготовляють із платини, платини з додаванням оксидів родію чи іридію, платинованого титану, титану, покритого оксидами феруму чи рутенію, графіту [31, 57, 58]. До катодів вимоги є менш критичними, тому їх виготовляють із платини, титану чи графіту. Для більшості промислових чи побутових застосувань найчастіше використовують електроди із графіту, хоча його пориста структура сприяє накопиченню кисню та водню – і як наслідок, швидшому руйнуванню електродів [31].

Дослідження ЕХА розчинів у протічних та стаціонарних електролізерах з пористою неселективною діафрагмою та без діафрагми описано у роботі [59]. На основі нього визначено основні критерії, яким має відповідати діафрагма для ефективного розділення аноліту і католіту. Діафрагма повинна

характеризуватись високою пористістю, гідрофільністю та мати малий електричний опір. Сьогодні основними матеріалами для виготовлення діафрагм є: тканина [55, 60], пористий поліпропіленовий та поліетиленовий матеріал [61] та пориста кераміка [62].

На практиці ЕХА у електролізерах з міжкамерною діафрагмою проводять як при сталій густині струму [63–66], так і за постійної напруги на електродах електролізера [55, 67–70]. Патентний пошук і аналіз пристроїв для ЕХА, які є на ринку, показують, що конструкція стаціонарних електролізерів зазвичай передбачає проведення активації саме при постійній напрузі на електродах електролізера.

Отже, ЕХА розчинів можна ефективно проводити у конструктивно різних електролізерах. Основними параметрами технологічного процесу будуть, наприклад, робоча напруга та тривалість активації, а кінцевий продукт має характеризуватися заданими значеннями показників, наприклад, рН та ОВП тощо [71]. Крім того, як показано у [72], ефективність ЕХА сильно залежить від температури розчину, його мінералізації та тривалості взаємодії з електричним полем. Проте, ґрунтовні дослідження впливу конструктивних особливостей електролізерів на властивості ЕХА розчинів практично відсутні, а визначення оптимальних параметрів процесу ЕХА відбувається експериментальним шляхом кожним виробником чи науковою групою за своїми критеріями.

Проте незалежно від конструкції електролізера так критеріїв його ефективної роботи, основний електрофізичний вплив на водний розчин відбувається переважно у подвійному електричному шарі (ПЕШ) на межі розділу електрод/розчин [26]. Як показано у [31], біля поверхні електродів ПЕШ у слабомінералізованих розчинах достатньо тонкий. Зі збільшенням концентрації товщина ПЕШ зменшується. Тому конструктивно електролізер повинен забезпечувати максимальний вплив на мікрооб'єми води, що знаходяться у безпосередній близькості до межі розділу електрод/розчин. Такий підхід, наприклад, дозволяє розробляти з використанням ЕХА перспективні методики синтезу електрокаталізаторів для високоефективного електролізу

води, а також вдосконалювати такі стратегії розвитку ЕХА, як електрохімічно стимульоване окиснення, впровадження, відновлення, травлення та електророзчинення протидіючих електродів [73].

Наступною важливою річчю, яку потрібно враховувати при проведенні ЕХА, є контроль глибини проведеної активації, яка відповідатиме певній завершеності електрохімічних і структурних перетворень у активованому розчині. Для цього використовують різні способи контролю ЕХА у стаціонарному діафрагмовому електролізері: хронометрія [74], термометрія [53, 54], потенціометрія [53, 75–77], кондуктометрія [53, 77], діелектрометрія [78], ультразвукове детектування [79], п'єзокварцове зважування [80, 81], відстеження електрофоретичної рухливості мікроорганізмів [82], кристалооптичний спосіб [83] та спосіб Помазкіна [84].

Більшість із запропонованих способів мають лише лабораторне застосування, а для промислового чи побутового використання придатними виявляються лише способи, які дозволяють використовувати у якості критерію тривалість активації, температуру розчину, його електропровідність, ОВП чи рН. Проте реалізація цих способів часто є або сумнівною, або вимагає строгого дотримання початкових умов, які накладаються на розчин. Наприклад, температурний контроль передбачає припинення активації при досягненні температури у 60 °С. Це означає, що вихідний розчин має мати температуру не вище 25 °С, мати певну мінералізацію, щоб забезпечити певне значення електричного струму, який за рахунок виділення джоулевого тепла нагріє розчин до відповідної температури. Але оскільки нагрів у камерах є нерівномірним, то виникає питання, де має бути сенсор температури. І такого типу недоліки можна знайти практично у кожному із розглядуваних способів контролю глибини активації. Що, відповідно, вимагає пошуку додаткових, більш універсальних способів контролю процесу активації.

### 1.3 Утилізація відходів біосировини для вирішення проблем водопідготовки та енергетики

#### 1.3.1 Оцінка стану екологічної безпеки у сфері поводження з відходами

Відходи – це будь-які речовини, матеріали і предмети, що утворилися у процесі виробництва чи споживання, а також товари (продукція), що повністю або частково втратили свої споживчі властивості і не мають подальшого використання за місцем їх утворення чи виявлення і від яких їх власник позбувається, має намір або повинен позбутися шляхом утилізації чи видалення. Поводження з відходами – дії, спрямовані на запобігання утворенню відходів, їх збирання, перевезення, сортування, зберігання, оброблення, перероблення, утилізацію, видалення, знешкодження і захоронення, включаючи контроль за цими операціями та нагляд за місцями видалення [85].

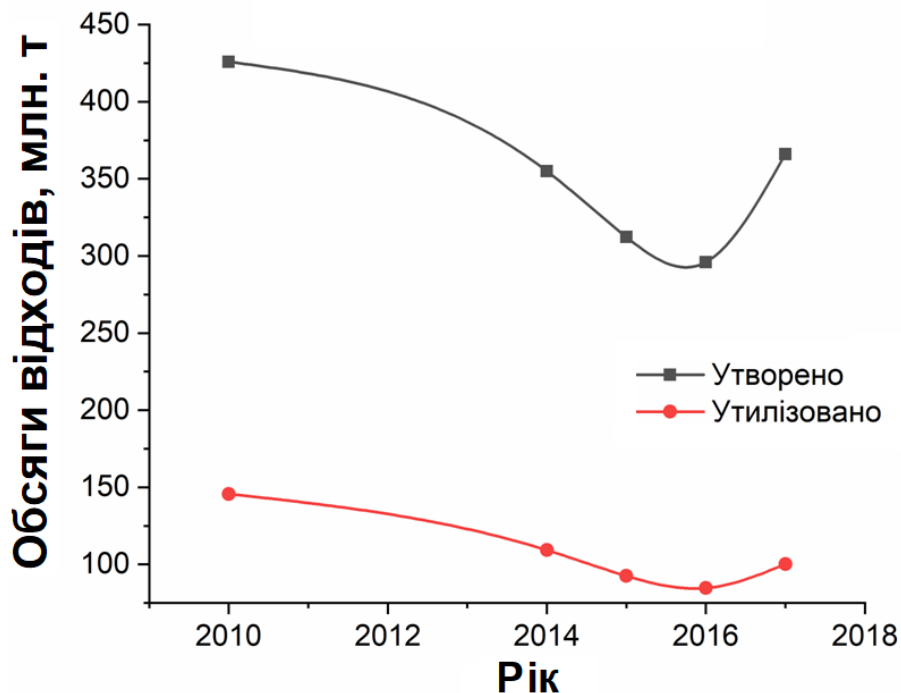


Рисунок 1.4 - Утворення та утилізація відходів в Україні за роками [86]

В Україні щорічно генерується і утилізується велика кількість відходів (рис. 1.4). Проте важливим є не лише те, що утилізується незначна частка

відходів, але і те, що різниця між утворенням і утилізацією відходів у останні роки збільшується [86].

Для вирішення проблем водопідготовки, водоочистки чи проблем енергетики можуть бути використані відходи рослинного походження. Але і тут ми бачимо зростання різниці між утвореною кількістю відходів і утилізованою їх частиною (рис. 1.5) [86].

Оскільки переробка відходів відстає від їх генерування, то відходи накопичуються, що створює загрозу НС на різних рівнях – від забруднення атмосфери, води, ґрунтів до деградації ландшафтів. Аналіз, проведений у [87] показує, що за останні роки загальний обсяг відходів в Україні склав близько 25 млрд т, що у перерахунку на одного мешканця становить майже 400 т. Площа, зайнята під відходами, складає понад 130 тис. га, що дорівнює площі такої країни як Люксембург.

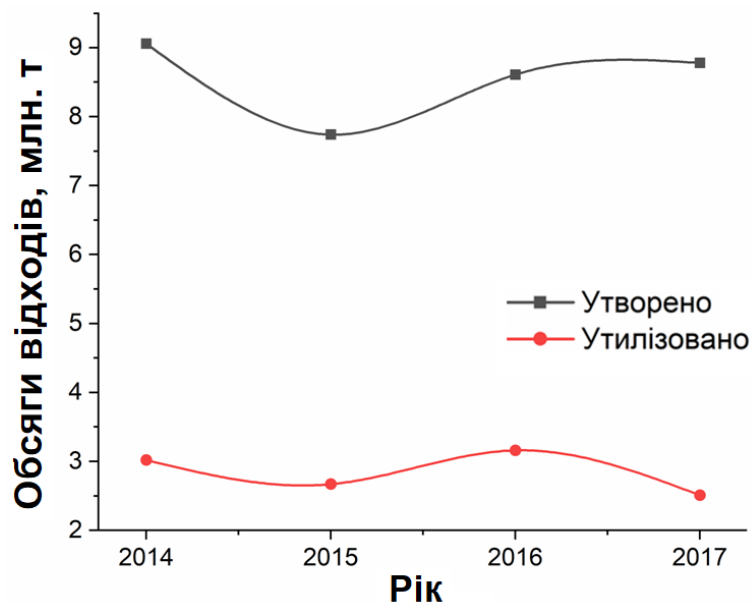


Рисунок 1.5 - Утворення та утилізація відходів рослинного походження в Україні за роками [86]

У зв'язку з цією невтішною ситуацією 16 серпня 2018 року відбулося перше засідання Координаційної ради з питань реалізації Національної стратегії управління відходами в Україні до 2030 року. У цій стратегії, розробленій на

зразок чинних моделей в країнах ЄС, до 2030 року близько 70 % відходів має бути перероблено або повторно використано. На цьому засіданні Міністр екології та природних ресурсів України зазначив, що на даному етапі обсяги накопичення відходів у промисловому і приватному секторі перевищують обсяги їх переробки та є значно меншими за реальні можливості залучення їх у виробництво. Він підкреслив, що розв'язання проблеми відходів напряду пов'язане з підвищенням рівня ЕКБ та раціональним використанням природних ресурсів і висловив сподівання, що Україна вже найближчим часом отримає Національний та регіональні плани управління відходами, які допоможуть реалізувати ухвалену урядом Стратегію на практиці та є обов'язковими відповідно до зобов'язань України перед ЄС [88].

Основні принципи реформування управління і поведінки з відходами є наступними [89]:

### **1. Відповідність засадам економіки замкненого циклу**

Економіка замкненого циклу або циркулярна економіка — модель економічного розвитку, заснована на відновленні та раціональному споживанні ресурсів, альтернатива традиційній, лінійній економіці. Використовує економічні підходи з метою мінімізації негативного впливу на довкілля, безвідходного виробництва та досягнення цілей сталого розвитку.

### **2. Ієрархія управління відходами**

П'ятиступенева ієрархія управління відходами (рис. 1.6) базується на пріоритеті запобігання утворенню відходів, а якщо запобігти не вдається — докладаються зусилля для повторного використання, якщо і це неможливо — здійснюється рециклінг (матеріали з відходів переробляються на продукцію, матеріали або речовини). Коли переробка (рециклінг) неможливі — застосовуються інші види утилізації відходів, у т.ч. операції із відновлення енергії чи перероблення на матеріали, що будуть використовуватися як паливо або матеріали для зворотнього заповнення. У разі відсутності можливостей виконати попередні операції відбувається видалення відходів — захоронення їх



у спеціально обладнаних місцях та знищення (знешкодження) на установках, викиди з яких безпечні для НС.

### 3. Інтегрована інформаційна система з управління відходами

Для ефективного управління відходами як на національному, так і на регіональному рівнях має бути розроблена інформаційна система із зручним доступом до даних щодо ліцензій, дозволів, розміщення полігонів та сміттєзвалищ, актуальної інформації про забруднювачів та переробні потужності.

### 4. Системність та планованість

Реалізація реформи здійснюється як на державному, так регіональному та місцевому рівнях. На основі Національного плану управління відходами розробляються Регіональні плани управління відходами з використанням єдиних методологічних підходів.



Рисунок 1.6 - Ієрархія управління відходами [89]

### 5. Розширена відповідальність виробника (РВВ)

Це фінансовий і організаційний механізм спрямований на підтримку розробки та виробництва товарів, що повністю враховують та полегшують ефективне використання ресурсів впродовж усього їхнього життєвого циклу, включаючи їх відновлення, повторне використання, утилізацію без шкоди для

вільного обігу товарів на внутрішньому ринку. Основна мета РВВ - збільшити кількість та ступінь відновлення продукту та мінімізувати вплив відходів на довкілля. Політика РВВ вперше почала застосовуватися на початку 1990-х років серед низки європейських держав, особливо стосовно відходів упаковки, і в подальшому поширилася у країнах ЄС та за його межами.

### **6. Інтеграція у європейську систему управління відходами**

Реформа не тільки відповідає європейському законодавству, але і враховує українські реалії та особливості ринку. При цьому, такі фундаментальні речі як вимоги до учасників системи управління відходами, класифікація відходів - мають повністю відповідати стандартам ЄС. Це створюється для того, аби українським установам та підприємствам було простіше інтегруватися у систему ЄС і говорити із партнерами однією юридичною мовою.

Отже, вирішення завдань щодо утилізації відходів слід впроваджувати з врахуванням регіональної економічної, соціальної та екологічної ситуації [87]. Некероване накопичення відходів і недбале поводження з ними призводить до негативних не тільки екологічних, але й економічних наслідків. Наслідки цих дій виявляються у високій ресурсоемності та значному екологічному ризику промислового виробництва. В умовах ринкових цін на сировину, матеріали, енергію, а також плати за природні ресурси й компенсації збитків від негативного впливу відходів на довкілля, кінцевим результатом стає неконкурентоздатна продукція. Виходом з ситуації є більш активне приєднання об'єктів господарювання до міжнародних стандартів, які покликані врегулювати відносини між виробництвом та природою.

Однак є види відходів, які утворюються незалежно від технології продукування кінцевої продукції – це рослинні відходи. Для такого типу відходів найважливішим є підбір технології утилізації з продукуванням максимальної кількості нової продукції або енергії. Тобто такі відходи мають стати сировиною для нових ЕКБ технологій. При цьому [87] не лише зменшаться відходи в фізичних обсягах на території країни, але і знизиться

негативний техногенний вплив на довкілля і зменшиться використання невідновлювальних первинних природних ресурсів.

### **1.3.2 Біовуглецеві матеріали - синтез, основні властивості та методи модифікації**

Вуглецеві матеріали характеризуються такими параметрами, як пориста структура, склад поверхневих функціональних груп (ПФГ) та величина питомої поверхні. Ці параметри визначають придатність таких матеріалів для вирішення питань ЕКБ, у першу чергу комплексного очищення як питної води, так і стічних вод, очищення газових викидів, а також застосування у різноманітних природоохоронних технологічних процесах, де потрібні високопористі матеріали, для підвищення енергоємнісних та потужнісних характеристик електрохімічних джерел живлення та СК.

Особливу увагу приділяють активованим вуглецевим матеріалам, які знаходять широке промислове застосування [90]:

• виробництво харчових продуктів	42,6 %
• технологічне використання	38,0 %
• охорона довкілля	10,0 %
• очищення питної води	4,7 %
• виробництво медичних препаратів	4,7 %

Якщо розглядати сировину для синтезу АВ, то це як невідновна сировина – торф та торф'яний напівкокс з невеликим вмістом золи, викопне вугілля різного ступеня метаморфізму (буре, кам'яне вугілля, антрацити), напівкокси та кокси на їх основі, так і відновна, у першу чергу – деревина різних порід. До цих традиційних видів сировини останнім часом додається і сировина, отримувана на основі рослинних відходів – солома різних злаків, тростина, рисова та соняшникова шкарлупа, кукурудзяне бадилля і качани, шкарлупа горіхів та кісточка плодів, а також відходи целюлозно-паперової, гідролізої та цукрової промисловості.

У процесі карбонізації та активації вуглецевмісної рослинної сировини отримують різний за своїми властивостями біовуглець. Однак застосування біовуглецю в різних галузях обмежують його функціональні можливості, успадковані від вихідної сировини після термохімічної обробки [91]. Наприклад, неактивований біовуглець зазвичай має відносно нижчі об'єми пор (особливо об'єми мікропор), що обмежує його здатність, наприклад, до адсорбції чи зберігання енергії. Крім того, неактивований біовуглець має обмежену здатність до адсорбції різних забруднень із водного середовища [92, 93], особливо при високих їх концентраціях. Тому у наукового співтовариства зростає інтерес до різних способів активації чи модифікування біовуглецю для його ефективного застосування в різних областях шляхом вдосконалення хімічних/фізичних властивостей [91, 94 - 96]. Таким чином, біовуглець може використовуватись як поновлюваний та недорогий прекурсор для виробництва АВ.

Основною метою активації чи модифікування є максимальне підвищення вмісту вуглецю і видалення летких компонентів. У результаті отримуємо матеріал з високою питомою поверхнею та добре розвиненою пористою структурою. Продукти термічного розпаду рослинної сировини взаємодіють між собою та з поверхнею вуглецю, утворюючи вторинні продукти. Ці продукти зазнають подальших змін шляхом термічного розкладання чи внаслідок реакції з іншими елементами. Такі процеси залежать від температури і ускладнюють перетворення сировини в кінцеві продукти піролізу [97]. Для інтервалу температур 400–700 °С основними процесами є ароматизація з виділенням водню і конденсація фрагментів вуглецю  $C_4$  у так званий «вуглецевий полімер». Конденсація вуглецю  $C_4$  може відбуватись за двома напрямками: вздовж та впоперек нової структури. При полімеризації вздовж структури, фрагменти  $C_4$  з'єднуються у вигляді ланцюга, де формуються графітоподібні шари. При поперечній полімеризації з'єднання фрагментів також утворюють ланцюг, який росте уже в поперечному напрямку. Взаємодія сусідніх ланцюгів спричинює утворення нових вуглецевих шарів [98]. Якщо температура карбонізації зростає до 950 °С, то відбувається збільшення

мікрокристалітів, утворених з таких графенових шарів. При цьому відбувається зменшення міжплощинної відстані між ними і як наслідок – збільшується густина твердого кінцевого продукту піролізу. Важливим для такого процесу є час витримки сировини при заданій температурі піролізу [99].

Для активації традиційно використовують два класичних методи формування високорозвиненої пористої поверхні вуглецевих матеріалів – фізичну або хімічну активацію [100].

З точки зору ЕКБ найбільш широкого застосування набув метод фізичної активації. Фізична активація – це процес, в якому сировина-прекурсор перетворюється в АВ за допомогою газифікації. Даний процес найчастіше відбувається в два етапи. На першому етапі відбувається карбонізація сировини, внаслідок якої відбувається утворення звичайного непористого вугілля шляхом піролізу прекурсора в температурному діапазоні 600–900 °С в інертній атмосфері. Активація – другий етап, який включає в себе взаємодію вугілля з окиснюючими газами, такими як вуглекислий газ чи водяна пара, в температурному інтервалі 600–1200 °С. При цьому відбувається видалення частини розупорядкованого вуглецю і розкладання дьогтю, очищуються пори і утворюється добре розвинута мікро- чи мезопориста структура [89]. Слід додати, що молекули води, володіючи великим дипольним моментом, найменшим кінетичним діаметром та великою швидкістю руху, легко проникають вглиб мезопор вуглецевого матеріалу та, відповідно, краще сприяють розвитку мікропор в порівнянні з активуванням чистим вуглекислим газом чи киснем. Оптимальний температурний режим ізотермічної витримки становить 850-950°С [99, 100]. Хімічні реакції при активації за допомогою водяної пари можна виразити наступними виразами [101]:



Пари води неперервно надходять до поверхні пор вугілля, а утворені леткі продукти ( $\text{CO}$  та  $\text{H}_2$ ) виводяться із зони реакції.

Значне збільшення загальної площі поверхні, площі поверхні та об'єму мікропор після активації водяною парою спостерігалось для практично всіх досліджуваних видів біопрекурсорів. Типовий приклад – біовуглець, отриманий внаслідок швидкого піролізу різних сировинних матеріалів з водяною парою при атмосферному тиску при  $800\text{ }^\circ\text{C}$  протягом 45 хв. У результаті показано, що питома площа поверхні, отримана за методом БЕТ, для цих активованих біовуглеців збільшилася від зовсім незначної до  $136\text{--}793\text{ м}^2/\text{г}$ . Причому процес супроводжувався розвитком пористої структури [102]. Подібні результати були отримані і у роботі [103].

На величину поверхні та пористість активованого біовуглецю суттєво впливають різні параметри активації водяною парою такі як температура активації, час активації та витрата водяної пари. Наприклад, питома площа поверхні та об'єм пор збільшувались із підвищенням температури активації. Таке явище можна пояснити тим, що низькі температури не можуть створити достатньо нових пор, тоді як більш високі температури відіграють суттєву роль у покращенні структури пор, причому можуть розвиватися як нові мікропори, так і розширюватися існуючі пори [104]. Однак висока температура активації може мати істотний вплив на вихід активованого біовуглецю. Поки дуже високі температури допомагають розвивати пористу структуру, вихід біовуглецю може бути низьким і це може бути економічно не вигідним.

Слід додати, що активація водяною парою не тільки покращує пористість біовуглецю, але й впливає на його поверхневі хімічні властивості. Що стосується кисневмісних груп (таких як карбоксилат  $-\text{COOH}$ ; гідроксил  $-\text{OH}$ ), у роботі [104] показано, що активація парою не мала впливу на види кисневмісних груп, але змінила їх кількість у активованому біовуглеці. З другого боку, при комплексній фізичній активації (мікрохвильова піч і водяна пара) [105] встановлено, що така активація покращувала структуру пор і змінювала кисневі функціональні групи активованого біовуглецю. Крім того,

активація водяною парою також може знизити гідрофобність і збільшити полярність поверхні біовуглецю [95].

Активація біовуглеців у газовому середовищі, відмінному від водяної пари, також може збільшити його питому поверхню та об'єм пор за рахунок реакції між поверхнею біовуглецю та газом, внаслідок чого утворюються мікропористі та мезопористі структури. У якості середовища найчастіше використовуються такі гази як  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , повітря,  $\text{O}_2$  або їх суміші [106].

Вуглекислий газ як активатор використовується найчастіше. Він може реагувати безпосередньо з сировиною відповідно до реакції Будуарда [107]:



Реакція Будуарда є термодинамічно вигідною при температурі вище  $710^\circ\text{C}$  на основі теоретичного термодинамічного розрахунку (тобто коли виконується нерівність  $\Delta G \leq 0$ ).

Дослідження впливу активації вуглекислим газом при різних температурах ( $600\text{--}900^\circ\text{C}$ ) та тривалостях активації (1 і 2 год) на фізико-хімічні характеристики вуглеців з шкаралупи арахісу проведено у [108]. У результаті встановлено, що площа поверхні та об'єм пор активованого біовуглецю збільшуються зі збільшенням температури та часу активації. Крім того, суміш  $\text{CO}_2$  з іншими газами може покращити структуру пор та поверхневі характеристики біовуглецю. Наприклад, у [109] синтезували АВ на основі відходів переробки деревини дуба за допомогою трьох різних методів – суміш азот+вуглекислий газ без охолодження, азот+вуглекислий газ із охолодженням і чистий вуглекислий газ. У результаті отримано максимальну поверхню активованого біовуглецю у  $1126 \text{ м}^2/\text{г}$  при синтезі у суміші азот+вуглекислий газ без охолодження. Для порівняння, площа поверхні, отримана з використанням лише  $\text{CO}_2$ , становила приблизно  $800 \text{ м}^2/\text{г}$ . Активоване при  $850^\circ\text{C}$  з використанням  $\text{CO}_2$  вугілля з кукурудзи мало питому площу поверхні близько  $880 \text{ м}^2/\text{г}$  з яскраво вираженою мікропористою структурою [110].

Для активації біовуглецю часто застосовують і хімічні методи активації, що включають кислотну, лужну або окислювальну обробку. Внаслідок такого впливу отримують значне покращення фізико-хімічних властивостей біовуглеців. Деякі кислоти ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  та  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), основи ( $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ), солі ( $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) та окислювачі ( $\text{H}_2\text{O}_2$  та  $\text{KMnO}_4$ ) дають добрі результати у процесі активації.

Серед основних позитивних ефектів, які надає обробка кислотою, прийнято виділяти два:

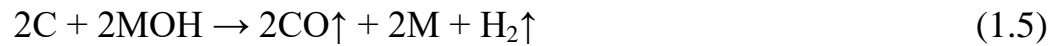
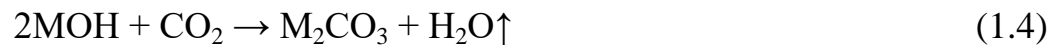
– по-перше, обробка кислотою може покращити властивості пор біовуглецю, включаючи збільшення площі поверхні та загальної пористості (збільшуючи кількості мікропор і мезопор у вуглеці), які можна віднести до видалення домішок на поверхні біовуглецю кислотою. Наприклад, обробка кислотою  $\text{HCl}$  вуглецю з кенафного волокна спричинила збільшення поверхні, визначеної за методикою BET (з 289,497 до 346,57  $\text{m}^2/\text{g}$ ). Зображення, отримані за допомогою скануючого електронного мікроскопу, показали, що пори на поверхні біовуглецю з кенафного волокна після такої обробки мають розриви у формі сот різного розміру [111]. Біовуглець з кукурудзяних стебел, хімічно активований з використанням  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , мав питому поверхню до 600  $\text{m}^2/\text{g}$  і характеризувався мезопористою структурою [110].

– по-друге, внаслідок обробки кислотою змінюється склад та кількість багатьох ПФГ (таких як аміно-функціональні групи, карбонові групи, кисневмісні групи тощо). Окислювальна обробка сумішшю  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  вводила карбонові функціональні групи на поверхні біовуглецю, внаслідок чого збільшувалася кількість місць, які можуть зв'язувати іони  $\text{Al}^{3+}$  при адсорбції [112]. Така ж висока адсорбційна здатність біовуглецю, активованого азотною кислотою, по відношенню до іонів  $\text{Cu}$  (II) пояснюється утворенням ламінарних структур та карбонових фрагментів на поверхні обробленого вуглецю [113].

Дуже схожі наслідки можна виділити і при обробці вуглецевих матеріалів лугом, визначальними з яких будуть покращені властивості пористої структури та зміна складу поверхневих функціональних груп [114–116]. Відповідні хімічні



реакції при обробці з використанням лужних гідроксидів (NaOH та KOH) як активуючих агентів визначено так [117]:



де М є відповідним лужним металом (Na або K).

У роботі [118] для модифікації біовуглецю було використано гідроксид калію (KOH), що забезпечило велику площу поверхні ( $1277 \text{ м}^2/\text{г}$ ) та об'єм мікропор ( $0,4952 \text{ см}^3/\text{г}$ ). Аналогічні результати були отримані в [117]. В роботах, де біовуглець активувався іншою сильною основою (NaOH), також показано великі значення питомої площі поверхні та сильно розвинута мікропориста структура [115, 116]. Склад та кількість ПФГ також змінюється. Зокрема, збільшується вміст кисневмісних груп у вуглеці [119]. Сіль  $\text{K}_2\text{CO}_3$  проявляє властивості слабкої основи, але також може бути використана для модифікації біовуглецю для підвищення його пористості відповідно до дослідження, наведеного у [120].

Магніточутливі властивості вуглецевим матеріалам надають феромагнітні сполуки у структурі, а внесення цих сполук у структуру здійснюється шляхом синтезу з використанням у якості активаторів солей і гідроксидів феромагнітних іонів [121–123].

Більшість методів активації в основному зосереджені на вдосконаленні однієї конкретної властивості біовуглецю. Тобто певна активація змінює одну характеристику (наприклад, пористу структуру чи склад поверхневих груп), але вона може впливати і на іншу характеристику, причому цей вплив може бути як позитивним, так і негативним. Крім того, при використанні хімічних реагентів утворюються додаткові відходи не лише у вигляді смол і піролізних газів, але і забруднена вода після промивання отриманого вуглецевого матеріалу. Все це

не сприяє екологізації виробництва, а навпаки зумовлює появу нових додаткових джерел забруднення НС. Отже, зміна підходів до методів активації біовуглецевих матеріалів у процесі їх синтезу чи подальшої модифікації є актуальною для розробки ЕКБ технологій.

### **1.3.3 Застосування біовуглецевих матеріалів для очищення водних розчинів і електродних технологій**

Як зазначалося вище, фізична та хімічна активація має суттєве значення для сприятливої зміни хімічних/фізичних властивостей біовуглеців, в першу чергу сприяючи збільшенню питомої площі поверхні, покращуючи структуру пор, додаючи поверхневі функціональні групи та змінюючи гідрофільно/гідрофобні властивості поверхні біовуглецю. Ці зміни можуть спричинити підвищення адсорбційної здатності активованого вугілля для різних забруднень [91, 106]. Усі методи активації можуть робити позитивний вплив на ПФГ біовуглецю. Що стосується гідрофобності, то у більшості випадків активації за допомогою водяної пари чи обробки з використанням кислоти/лугу гідрофобність вуглецю зменшується [95, 124]. Таким чином, різний вплив методів активації на властивості АВ є причиною різної адсорбційної здатності такого вугілля до різних забруднювачів.

Активація біовуглецю та механізми покращення адсорбції для різних забруднювачів показані у [106]. Модифікація фізичних властивостей (збільшення питомої площі поверхні та пористої структури) сприяють видаленню забруднень. Це відбувається в першу чергу за рахунок збільшення доступних місць для контактів між поверхнею біовуглецю і забруднювачів, а також створення пористої структури, яка би була легкодоступною для молекул забруднювачів. Модифікація хімічних властивостей поверхні біовуглецю також має великий вплив на видалення забруднень. Збільшення функціональності поверхні біовуглеців (наприклад, збільшення кількості карбоксильних, гідроксильних та аміногруп) можуть давати більше місць для приєднання іонів

важких металів та сприяють збільшенню сил адсорбції металів на вуглець, включаючи електростатичне притягання та обмін іонами. Також збільшення кількості поверхневих функціональних груп на біовуглеці може створити більше активних місць для кріплення молекул органічних забруднень та посилити реакційну здатність між ними і біовуглецем, яка теж спричинюється електростатичним притяганням та виникненням водневих зв'язків. Ще одна важлива річ – збільшення гідрофільності вуглецевої поверхні, що дає змогу більш ефективно її використати для адсорбції органічних забруднень з водних розчинів.

Тепер спробуємо окреслити ряд конкретних видів забруднення, які ефективно можна видаляти з водного середовища за допомогою біовуглеців. Розпочнемо з іонів металів. Присутність важких металів у водоймах стає серйозним викликом для збереження екології та проблемою для системи охорони здоров'я, тому багато досліджень були зосереджені на застосуванні активованих біовуглеців для видалення металів з водних розчинів.

Для очищення водних розчинів від іонів різних металів використовують такі методи, як реагентна обробка, іонний обмін [125] і мембранні методи [126]. Проте найпростішими і найдоступнішими з не меншою ефективністю є сорбційні методи очищення [127]. У якості сорбентів часто використовують АВ, синтезоване з різних рослинних прекурсорів [128–131]. Основною перевагою АВ в порівнянні з іонітами є висока вибірковість при сорбції з розчинів зі складним сольовим складом [125]. Наприклад, хімічна природа поверхні вугілля визначає ступінь вилучення благородних металів з розчинів [128, 130]. У тому випадку, коли вугілля має практично чисту вуглецеву поверхню, ефективна концентрація делокалізованих електронів дуже висока, що зумовлює можливість специфічної сорбції комплексних іонів золота за рахунок взаємодії цих іонів з центральним атомом комплексного іона. У міру заповнення поверхні вугілля хемосорбованим киснем ефективна концентрація електронів знижується і зменшується сорбція іонів золота.

Ще одні часто досліджувані при адсорбції з водних розчинів іони – це іони  $\text{Cu (II)}$ . Максимальна адсорбційна ємність іонів  $\text{Cu (II)}$  на різних активованих біовуглецях становить від 10 до 224 мг/г в розрахунках за моделлю адсорбції Ленгмюра. Біовуглець, синтезований із кактусових волокон, активований шляхом окиснення азотною кислотою, мав найвищу адсорбційну ємність [132]. Загалом, адсорбційна здатність в основному змінюється залежно від сировини, методів активації, і виду важких металів. Це зумовлено механізмами адсорбції металів на біовуглецях, які включають електростатичне притягання, іонообмін, фізичну адсорбцію, комплексоутворення на поверхні та/або осадження [133, 134]. Відповідно, технологія для модифікування біовуглеців головним чином зосереджена на збільшенні кількості ПФГ, таких як карбоксильні ( $-\text{COOH}$ ), гідроксильні ( $-\text{OH}$ ) та аміногрупи ( $-\text{NH}_2$ ), питомої площі поверхні та об'єму пор для підвищення його адсорбційної здатності до металів [132, 135].

Ще один вид забруднення – забруднення органічними сполуками, у першу чергу барвниками. Покращення фізико-хімічних властивостей активованих біовуглеців дає змогу їх використовувати для вирішення цієї задачі. Багато досліджень показують, що активований біовуглець ефективний для видалення барвників, включаючи метиленовий синій (МС) [111, 136], левафікс червоний [118], ремазол блискучий синій [92] тощо. Взагалі, більшість досліджень по видаленню барвників проводять саме із МС [106]. Для біовуглецю, виготовленого з тирси, обробленої  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , значно підвищується здатність до вилучення МС. Зміна складу ПФГ та пористої структури також сприяють його адсорбції [136]. У роботі [111] показано, що утворення більш негативно зарядженої поверхні при обробці  $\text{HCl}$  та наявність мезопор є сприятливими для адсорбції МС біовуглецем, активованим  $\text{HCl}$ .

Органічні сполуки такі як фармацевтичні речовини, є також поширеними забруднювачами водного середовища. Вони в основному попадають в НС від комунальних стічних вод, аквакультури, тваринництва, застосування гною і відходів тваринництва та безпосередньо з фармацевтичного виробництва.

Існування та поширення цих сполуки можуть потенційно спричинити довгострокові несприятливі наслідки для екосистем, включаючи гостру та хронічну токсичність та розповсюдження стійкості до антибіотиків у мікробів [137]. Ряд досліджень, описаних в [106], демонструє, що активований біовуглець може бути ефективним засобом для видалення лікарських препаратів, таких як ацетамінофен, кофеїн, атразин, диклофенак, гліфосат, напроксен, ібупрофен та сульфаметазин. Механізми взаємодії активованих біовуглеців і лікарських засобів в основному включають гідрофобні взаємодії,  $\pi$  –  $\pi$  взаємодії донорів-акцепторів електронів, електростатичні взаємодії та водневий зв'язок. Отже, для ефективності використання таких біовуглеців важливими будуть питома площа поверхні, розподіл пор і наявні ПФГ. Показовою у цьому плані є робота [95], у якій досліджували активований водяною парою біовуглець, синтезований з *Sicyos angulatus L.*, при сорбції сульфаметазину у водному розчині. Активований біовуглець показав найбільшу сорбційну ємність (37,7 мг/г) при рН = 3, що було на 55 % більше від ємності неактивованого біовуглецю. Електростатичні взаємодії були визначальними для сорбції сульфаметазину, але вони супроводжувалися й іншими механізмами, такими як утворення гідрофобних і водневих зв'язків та  $\pi$  –  $\pi$  взаємодії.

Крім органічних забруднень, таких як барвники та фармацевтичні препарати, активовані біовуглеці також застосовувались для видалення інших забруднюючих речовин з водного середовища – фурфуролу, фенолу, природних органічних речовин (гумінові кислоти, дубильні кислоти) тощо [106].

Важливим є те, що збільшення поглинальної здатності сорбентів застосовуються різні способи pre- і post-модифікації вихідного рослинного матеріалу – механічні, фізичні, хімічні і фізико-хімічні методи, включаючи термічну обробку сировини, деякі з них описані в роботах [138, 139].

Крім описаних вище застосувань для вирішення екологічних задач шляхом адсорбції, АВ на основі біовуглецю також ефективно використовується у сфері електродних технологій, зокрема зберігання енергії та ємнісної деіонізації води.

У енергетиці активований біовуглець найчастіше служить електродним матеріалом для КПЕШ або пористою матрицею для інтеркаляційних-деінтеркаляційних процесів у катодах літєвих джерел живлення. Для досягнення високої ємності біовуглецю необхідна належна активація. Пориста структура для такого застосування є найважливішою, оскільки саме вона відповідає за продуктивність КПЕШ. Збільшення питомої площі поверхні та розвиток мікропористої структури після активації може суттєво сприяти зростанню питомої ємності [140-150]. Ефективне утворення ПЕШ було відзначено в [140] для вуглецю, активованого з використанням КОН. Причому синтезований біовуглець показав добру ефективність як для очищення води у електричному полі (ємнісна деіонізація), так і для процесів зберігання енергії. Електроди з активованого біовуглецю з переважно мікропористою структурою показали дуже високу питому ємність (222–245 Ф/г). Основна причина такої поведінки пояснюється головним чином високим вмістом мікропор. Збільшення мезопористості структури привели до дещо нижчих ємностей у 182–240 Ф/г зі значно меншими опорами електродів та кращою ємнісною поведінкою.

Крім властивостей пористої структури, важливу роль у поведінці СК відіграють також хімічні властивості поверхні активованого біовуглецю [143, 144]. У роботі [150] описано просту активацію біовуглецю з використанням у якості активатора розведеної кислоти  $\text{HNO}_3$  при кімнатній температурі. Встановлено, що така активація спричинює зростання питомої ємності приблизно у 7 разів. З другого боку,  $\text{HNO}_3$ -активація дещо зменшує питому площу поверхні, яку було визначено за методикою БЕТ. Основною причиною зростання питомої ємності вважається зростання кількості кисневмісних ПФГ у активованому біовуглеці.

У загальному, більшість активованих біовуглеців, які знаходять застосування у СК, часто мають еквівалентні або навіть кращі параметри, ніж у інших синтезованих вуглецевих матеріалів, зокрема таких як комерційне активоване вугілля, графен, вуглецеві нанотрубки [106]. Тому недорогий

екологічно чистий матеріал – біовуглець, може потенційно замінити ці матеріали для використання у майбутніх СК. Але така думка потребує підтвердження не лише у лабораторних зразках, але і у зразках, які були би близькими до промислових. У роботі [147] дослідили АВ, отримане шляхом фізичної активації, та застосовували його як електродний матеріал для виготовлення СК. У процесі дослідження вимірювали електрохімічні характеристики виготовлених СК монетного типу. Синтезоване АВ в оптимальних умовах активації мало високу питому поверхню до  $1500 \text{ м}^2/\text{г}$  та адсорбційні властивості по йоду до  $1200 \text{ мг}/\text{г}$ , що, звичайно, давало підстави використати його для виготовлення електродів СК. Виготовлені одиничні елементи монетного типу демонстрували стабільність, надійні показники та високі електрохімічні характеристики (ємність елемента становила  $3 \text{ Ф}$ , а внутрішній опір був меншим  $1 \text{ Ом}$ ) порівняно з комерційно доступними пристроями подібної форми та розміру. Порівняння з іншими типами вуглеців проведено і у роботах [140, 149]. У роботі [140] АВ, яке було активовано хімічним ( $7 \text{ М KOH}$ ) і тепловим (при  $675 \text{ }^\circ\text{C}$  та  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  відповідно) впливами, застосовували як недорогі електродні матеріали на основі вуглецю для систем з ПЕШ. Загальна ємність активованих електродів з біовуглецю, виміряна за допомогою вольтамперометричного циклічного аналізу, була приблизно в 50 разів вищою, ніж у виготовлених за тією ж методикою електродів з промислового вугілля типу Вулкан, а також параметри виготовлених електродів були співмірні з багатьма більш дорогими системами, такими як електроди з вуглецевих нанотрубок та електроди на основі графену. У роботі [149] досліджено вугілля, синтезоване з березової стружки з використанням у якості активатора  $\text{NaOH}$ . У якості електроліту було використано розчин  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Показано, що питомі параметри виготовлених з такого вугілля СК перевищують у тих же умовах параметри СК з промислового вугілля UP-50F Kuraray (Японія) і EnerG2 (США), яке призначене спеціально для виготовлення СК. У роботі [149] також було повідомлено, що ємнісні показники біовуглецю, отриманого активацією з  $\text{KOH}$ , були кращими, ніж загальноживані для

виготовлення СК види АВ, упорядковані мезопористі вуглеці та комерційний графен.

До електродних технологій, які використовують вуглецеві матеріали, належить і ємнісна деіонізація водних розчинів. Це інноваційна технологія, яка стрімко розвивається та знаходить все більше й більше застосувань як для опріснення солоної води, так і в інших галузях, пов'язаних з електрохімією. У порівнянні з традиційними способами опріснення, такими як зворотній осмос або дистиляція, ємнісна деіонізація виступає більш енергоефективним способом опріснення. Враховуючи стрімке зростання варіацій матеріалів для електродів, архітектур комірок та моделювання процесів всередині них, зростає і цікавість до цієї галузі [151].

Принцип роботи найпростішої системи базується на циклі двох фаз: фаза адсорбції, коли вода опріснюється, а електроди заряджаються, та десорбції, коли електроди відновлюються. Ця концепія схожа до принципу роботи СК: за рахунок електростатичної взаємодії на електродах адсорбуються заряди, утворюючи ПЕШ, а під час віддачі заряду електроди відновлюються, віддаючи іони у електроліт або змінюючи розподіл електронів у СК.

Незважаючи на те, що ця технологія відносно нещодавно почала активно розвиватись, вже існує ряд конструктивних підходів, які можуть бути застосовані для вирішення певних задач під час опріснення [152–155]. Зокрема, класична модель з двома статичними електродами може й надалі використовуватись як за своїм прямим призначенням (опріснення води), так і для дослідження фундаментальних характеристик та особливостей комірок ємнісної деіонізації, модель з іонообмінними мембранами підвищує ефективність опріснення за рахунок додаткового утримання іонів на мембранах та може опріснювати більш солону воду. Якщо постає потреба у більш компактному розташуванні комірок, то можна використати конструкцію, у якій вода протікає напряду через електроди через те, що прошарок між електродами у ній можна зменшити аж до 10 мкм. Конструкція з оберненим методом ємнісної деіонізації може адсорбувати іони з розчинів протягом доволі довгого



періоду, а використання гібридних систем в окремих випадках може вдвічі збільшити здатність до адсорбції солей. Врешті решт, існує концепція ємнісної деіонізації з проточними електродами, яка дозволяє зробити процес опріснення неперервним.



Рисунок 1.7 – Схематичне зображення перспектив використання рослинних відходів для синтезу біовуглеців і їх застосування для різних задач [106]

Для визначення оптимальних умов процесу опріснення води потрібні ключові параметри, оцінка яких дасть можливість аналізу продуктивності установки. Для комірок зі статичними електродами такими параметрами

виступають середня швидкість адсорбції іонів солей та загальна здатність електродів до цієї адсорбції. Комплекс цих параметрів залежить від багатьох факторів, таких як напруга заряджання та розряджання, густина матеріалу електродів та їх товщина, час циклів заряду-розряду. Для порівняння двох установок такі параметри потрібно витримати однаковими наскільки це можливо, а основні показники здатності до адсорбції солей та середньої швидкості адсорбції можна виразити у вигляді залежностей  $K_{im}$  та  $Y_{on}$  [151], які дозволяють доволі легко визначити час заряджання та напругу, за яких дана комірка буде мати найбільшу продуктивність.

Таким чином, з вищенаведеного аналізу останніх публікацій видно, що активований біовуглець є новим потенційним ефективним, недорогим та екологічно чистим вуглецевим матеріалом з великою перспективою застосування у багатьох сферах (рис. 1.7). Але незважаючи на такі обнадійливі дослідження щодо виробництва та застосування активованих біовуглеців в різних областях діяльності людини, все ще існує ряд прогалин у знаннях і інтерпретації результатів досліджень.

#### **1.4 Оцінка екологічної небезпеки від вод, недостатньо очищених від наночастинок**

Наночастинки (НЧ) – це матеріали з власними розмірами приблизно 1–100 нм хоча б за одним із своїх вимірів [156]. Унікальні фізико-хімічні властивості НЧ допомагають вирішити велику кількість складних завдань у різних областях людської діяльності - від виготовлення ефективних фармацевтичних препаратів до вдосконалення спортивного спорядження. Багато дослідників відзначають надзвичайне зростання використання НЧ майже у всіх сферах життя людини, що підштовхує до пошуку і розробки нових матеріалів [157-159]. Існує декілька досить ґрунтовних класифікацій, за якими НЧ можна класифікувати за багатьма параметрами. Відповідно до рекомендації VII Міжнародної конференції з нанотехнологій (Wiesbaden, 2004) виділяють

такі типи наноматеріалів: квантові точки (нанопори), власне наночастинки, нанотрубки і нановолокна, наноструктуровані поверхні та плівки, нанокристали і нанокластери [160].

З іншого боку, ті ж унікальні властивості НЧ викликають занепокоєння, зумовлене тим, що фізіологічні реакції в живих системах відбуватимуться при взаємодії з цими матеріалами. Потрапляння НЧ у водні системи, пов'язані з надмірним їх використанням, змусили дослідників вивчати та аналізувати як їхні властивості, так і джерела та токсикологічні ефекти [161]. І хоча більшість досліджень зосереджуються на впливі НЧ на здоров'я людини, екологічні ефекти НЧ, що включають розповсюдження, взаємодію та токсичність, протягом багатьох останніх років розглядалися з погляду сприяння сталому використанню цих нових матеріалів та їх всебічному впровадженню в життя [158, 162, 163].

#### **1.4.1 Аналіз темпів розвитку світового ринку наноматеріалів**

На світовому ринку сучасних матеріалів спостерігається вибухоподібне зростання кількості НЧ, що в першу чергу пояснюється їхніми унікальними властивостям. На ринок наноматеріалів впливає кілька факторів або ключових чинників. Ці фактори, які позитивно впливають на зростання використання наноматеріалів у всьому світі, можна подати таким списком:

- 1) зниження ціни при масовому випуску наноматеріалів, що впливає на збільшення доступності наноматеріалів на ринку;
- 2) зростання кількості досліджень і вдосконалення методів синтезу НЧ, що робиться з метою покращення їх якості та властивостей;
- 3) підвищення обізнаності населення щодо використання наноматеріалів, що сприяє підтримці наукових досліджень у галузі нанотехнологій та сприяє їх впровадженню у життя людини.

На світовий ринок, без сумніву, впливає також підтримка урядів та партнерство між місцевими та іноземними компаніями [164-166].

Кожного року зростає обсяг фінансування на дослідження та розробки цієї галузі. Глобальний ринок наноматеріалів у 2015 році оцінювався приблизно в 4,1 млрд доларів США, і очікується, що до кінця 2020 року він досягне 11,3 млрд доларів. Для європейського ринку наноматеріалів дохід у 2015 році склав більше 2,5 млрд доларів США і очікується, що до 2022 року він досягне 9,1 млрд доларів [167]. Існують різні погляди щодо динаміки світового ринку наноматеріалів. Аналітики-оптимісти вважають, що сукупні річні темпи зростання кількості синтезованих НЧ між 2017 та 2022 роками становитимуть від 20 % до 20,7 %. Однак аналітики бізнес-консалтингової компанії RNCOS очікують, що швидше сукупний випуск НЧ зросте приблизно на 17 % на відрізок часу між 2017 та 2024 роками [166]. Слід додати, що не всі види НЧ мають однакові темпи зростання. Відсоток використання наноматеріалів на світовому ринку збільшується у залежності від виду НЧ наступним чином: срібло (47 %), вуглець (16 %), Ti / TiO<sub>2</sub> (11 %), Zn / ZnO (10 %), Si / SiO<sub>2</sub> (9 %) та золото (7 %) [168, 169].

Переваги використання НЧ величезні - починаючи з їх здатності виводити стійкі забруднювачі з НС до можливості діагностування захворювань та лікування в галузі медицини [170]. Косметика та засоби особистої гігієни, електронні пристрої, фармацевтичні товари, харчові добавки, одяг, різного типу покриття та спортивні товари – це лише невеликий перелік товарів, які використовують на сьогоднішній день НЧ [171]. Як правило, серед усіх НЧ, які випускаються у промисловому масштабі, найширший спектр застосувань мають НЧ срібла та вуглецеві нанотрубки [172, 173]. Це зумовлено в першу чергу тим, що НЧ срібла володіють яскраво вираженими антибактеріальними властивостями. Великий відсоток (90 %) вироблених ШНЧ додається у вигляді наповнювачів до таких виробів, як вироби з гуми та бетону, з метою збільшення їх міцності та покращення інших фізичних властивостей [174].

Узагальнений перелік найперспективніших сфер використання НЧ металів наведено у табл. 1.2.

Таблиця 1.2 – Найперспективніші сфери використання НЧ металів [175]

Виробництво	Спосіб використання	Ефект
Виробництво лаків і фарб (срібло, мідь, цинк, кобальт)	Додавання НЧ металів у фарбу та населення на її компоненти	НЧ срібла надають фарбам антимікробні властивості, поєднання НЧ срібла та міді дозволяє отримувати фарби з протигрибковою активністю. НЧ цинку підвищують антикорозійні властивості покриттів. НЧ кобальту збільшують швидкість висихання фарби
Виробництво гігієнічних і миючих засобів (срібло)	Готові водні розчини НЧ використовують як добавки в рідкі миючі засоби, мило, зубну пасту	Добавки НЧ срібла надають засобам бактерицидні властивості
Легка промисловість (срібло)	Нанесення НЧ на матеріали або готові вироби	Добавки НЧ срібла надають матеріалам і виробам бактерицидні властивості
Виробництво продуктів органічного синтезу (срібло, мідь, цинк, кобальт, нікель)	Застосування НЧ металів як каталізаторів	НЧ металів знижують енергозатрати, суттєво підвищують якість пігментів, підбілювачів, добавок до палива й інших продуктів
Автомобільна промисловість, гальваніка (цинк, мідь, алюміній, кобальт, нікель)	Оцинковка металічних деталей, автохімія, автокосметика, присадки до технічних оливо	Забезпечення антикорозійної активності та підвищення експлуатаційних властивостей автомобілів
Сільське господарство (срібло, залізо, мідь, магній)	Обробка зерна, добавки до кормів	Підвищення схожості зерна, зниження захворюваності рослин і тварин, підвищення продуктивності
Продукція для медицини, біології (срібло, золото)	Додавання НЧ до розчинів або нанесення на тканини, полімерні плівки, шовні нитки	

#### **1.4.2 Основні джерела наночастинок, аналіз шляхів їх потрапляння та перетворень у водному середовищі**

Виділення водного середовища з поміж інших середовищ при розгляді шляхів потрапляння НЧ у навколишнє середовище зумовлене тим, що саме водне середовище є головною передавальною ланкою для потрапляння НЧ у інші природні середовища [176]. Концентрація НЧ у поверхневих водах змінюється в діапазоні від нг/л до мкг/л, відповідно до типу НЧ. Дослідження, які були проведені у [177, 178] показують, що найвищу концентрацію у поверхневій воді зі значенням 2,2 мкг/л становлять НЧ  $\text{TiO}_2$ , далі йдуть НЧ Ag з 1,5 нг/л. Цей аналіз був здійснений за імовірнісними моделями, які враховують певні зміни властивостей НЧ в часі, механізми та норми введення НЧ у поверхневі води, запаси НЧ, які використовуються у виробництві, і постійне зростання обсягів виробництва.

За походженням розрізняють наноструктури природні та штучні. НЧ існують на Землі стільки ж, скільки існує сама планета. Вони є результатом природних процесів: ерозії ґрунту, виверження вулканів, дія вітрів, пожеж тощо. До природних НЧ відносять віруси малих розмірів. Багато біологічних молекул мають нанорозмірні величини, наприклад: лінійні розміри інсуліну близько 2,2 нм, гемоглобіну та фібрoneктину – від 4,5 до 7,0 нм, ліпопротеїнів – близько 20 нм, фібриногену – від 5 до 70 нм, молекули ДНК – 2,5 нм (діаметр), але їхні властивості (функції) визначаються в основному структурою, але не розмірністю. Скоріше за все, в природі існує раціональна функціоналізація і перетрансляція НЧ у рослини, воду як мікроелементи, що так необхідні людині та й іншим живим істотам. Таким чином здійснюється кругообіг утворення та витрачання НЧ у природі [179]. Разом з тим, розвиток технологій спричинив поряд із природними НЧ потрапляння у навколишнє середовище НЧ, які утворюються від різних навмисних або ненавмисних антропогенних видів діяльності.

Таблиця 1.3 – Класифікація основних джерел НЧ [168]

Джерела НЧ	Категорія	Характеристики
Випадкові	Пилові і космічні бурі	Зоряний пил складається з великої кількості НЧ карбідів, оксидів, нітридів, силікатів і НЧ на основі вуглецю та органічних речовин. Такі процеси, як електромагнітне випромінювання, градієнти тиску, різка зміна температур, зіткнення та удари спричиняють до утворення нових НЧ у просторі.
	Вулканічні виверження	До $30 \cdot 10^6$ тон НЧ у вигляді золи вивільняється в атмосферу під час одного виверження вулкану.
	Лісові пожежі	Попіл і дим внаслідок лісових пожеж містять мікро- та нанорозмірні частинки, які можуть переноситися на великі відстані
Штучно створені	Вихлопи автотранспорту	Дизельні та бензинові двигуни під час вихлопу викидають НЧ розміром 20–130 і 20–60 нм відповідно. Крім того, під час згоряння дизелю і бензину утворюються вуглецеві НЧ.
	Цигарковий дим	У цигарковому димі міститься близько 100 000 НЧ розмірами в межах від 10 до 700 нм.
	Знесення будівель	Під час знесення будівель в атмосферу викидаються частинки менше 10 мкм, в тому числі НЧ. Це будівельне сміття та інші супутні токсичні речовини з побутових матеріалів.
	Товари для охорони здоров'я і біомедичного походження	В основному це комерційні товари, які належать до засобів особистої гігієни, таких як антиоксиданти, антирефлектанти і фарби.
Природного походження	Наноорганізми, наночастинки і наноструктури у рослинах	Охоплює нанобактерії, вірусні гриби, водорості, дріжджі та комахи. Усі наноструктури живих організмів також розглядаються як НЧ природного походження

Навмисне вивільнення НЧ здебільшого пов'язане із застосуванням ШНЧ для виробництва лікарських препаратів, відновлення підземних вод,

біомедичних зображень та інших програми, тоді як ненавмисне пов'язане з такими видами діяльності, як спалювання викопного палива, вихлоп транспортних засобів, видобуток та переробка корисних копалин [180].

Детальний опис основних джерел НЧ у навколишньому середовищі узагальнено в табл. 1.3. Слід додати, що відмінність між наведеними у табл. 1.3 джерелами іноді доволі розмита, і в деяких випадках можна вважати випадкове вивільнення НЧ природним [156].

Накопичення НЧ у навколишньому середовищі та переважно у водній його складовій починається одразу після їх викиду в навколишнє середовище [181]. Нижче наведено кілька прикладів шляхів потрапляння ШНЧ до водного середовища [168]:

– засоби особистої гігієни: сонцезахисні креми та косметика в основному містять ШНЧ  $ZnO$  та  $TiO_2$ . ШНЧ піддаються різним змінам у воді, що провокує їх дисперсію у водному середовищі. Такого типу ШНЧ в основному потрапляють в осади; пізніше вони споживаються донною фауною та вимиваються підводними джерелами. Рухливість ШНЧ всередині морських осадів досі невідома. Однак у аналізі даних зазначається, що ШНЧ можуть розчинятися під час споживання водними організмами за рахунок кислих середовищ у їхніх травних системах.

– стічні води: ШНЧ, такі як  $Ag$  та  $AgCl$ , були виявлені в стічних водах після прання білизни. Наявність таких ШНЧ у стічних водах несе підвищену екологічну небезпеку, особливо коли такі води змішуються з морськими екосистемами. На шляхи поширення ШНЧ впливають переважно транспортування і процеси очищення, які відбуваються на очисних спорудах, а потім недоочищена вода потрапляє у водойми. Як повідомляють у роботі [182], адсорбція одного типу ШНЧ на інших ШНЧ чи макро- і мікробруднювачах у стічних водах може призвести до утворення агломератів, що мають різну ступінь підвищеної чи зниженої реактивності.

– застосування ШНЧ у фарбах: це, наприклад, матеріали з вуглецевих нанотрубок, які від недавня використовуються для профілактики біообростання



фарбованих поверхонь у водних середовищах. Однак, взаємодія ШНЧ з іншими токсичними сполуками у водних екосистемах може посилити їх токсичність. Одним із прикладів посилення токсичності є утворення  $\text{TiO}_2$ -трибутилтинових комплексів, викликана адсорбцією трибутилтину, який 20 років застосовують у фарбах проти біообростання, на НЧ  $\text{TiO}_2$ . Ризик, пов'язаний із впливом цих агломератів, залишається невідомим, і потрібні додаткові дослідження для його встановлення [183].

### 1.4.3 Фізико-хімічні властивості наночастинок

Фізико-хімічні властивості зазвичай відрізняються для кожного типу НЧ і відіграють ключову роль у процесах регулювання поведінки НЧ. Ці унікальні властивості часто відрізняються від властивостей об'ємного аналогу, причому вони можуть не лише підсилювати його корисні особливості, але і впливати на механізми токсичної дії. Все це є важливим для розуміння процесів перетворення НЧ, оцінки ризику їх впливу на навколишнє середовище і, звичайно, керування цим впливом для його мінімізації [184].

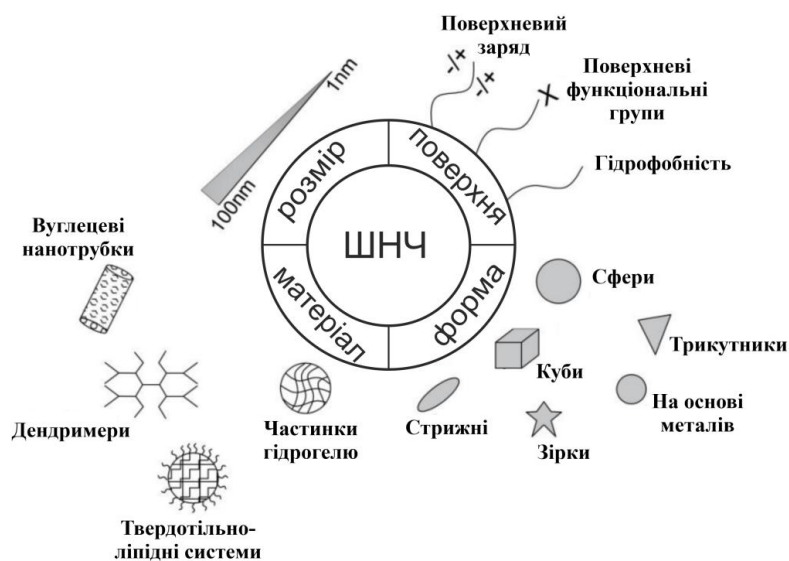


Рисунок 1.8 – Різні форми і типи ШНЧ [168]

На рис. 1.8 узагальнено найпоширенішу класифікацію ШНЧ за впливом на їх властивості такі як розмір частинок, характеристики поверхні (площа поверхні, поверхневий заряд та поверхневі функціональні групи), різниця у формі та різниця у матеріалах, що утворюють ШНЧ.

Проаналізуємо детальніше ці параметри ШНЧ:

– розмір частинок і площа поверхні – одні з найважливіших характеристик, що впливають на властивості і особливості транспортування ШНЧ у навколишнє середовище. Як показано на рис. 1.8, розмір частинок НЧ змінюється між 1 і 100 нм. Невеликий розмір НЧ зазвичай гальмує їх гравітаційне осідання, тому вони залишаються суспендованими в екологічних матрицях, таких як повітря або вода. НЧ можуть осісти лише тоді, коли вони збільшують свої розміри за допомогою агрегації з іншими частинками. Зазначимо, розмір частинок додатково впливає на поглинання їх клітинами та ефективність взаємодії частинки з біооб'єктом [185, 186], а частинки, які мають розмір менше 50 нм, є високотоксичними для майже всіх тканин, тоді як НЧ з більшими розмірами проявляють свою токсичність у дії на такі органи, як селезінка і печінка, але внаслідок цього залишаються захищеними інші тканини організму [187]. Встановлено, що розмір НЧ впливає на їх осідання та розподіл у дихальних шляхах людини і внаслідок цього також мають різну токсичність. Було помічено, що великі частинки діаметром понад 100 нм відкладаються у всіх частинах легенів, тоді як частинки діаметром менше 10 нм в основному збираються лише в трахеобронхіальній області [188].

– поверхневий заряд і ступінь агрегації: поверхневий заряд розраховують найчастіше як "зета потенціал", який є зарядом, утвореним на зовнішній частині поверхневого шару частинки [171]. Поверхневий заряд контролює стабільність НЧ, в свою чергу контролюючи агрегацію та токсичність НЧ [165]. Слід додати, що переважно додатньо заряджені НЧ мають сильний вплив на різні аспекти взаємодії з біологічними системами. Ця взаємодія проявляється у колоїдних системах, трансмембранній проникності і

селективній адсорбції НЧ [189, 190]. Крім того, на поверхневий заряд впливає об'єднання або агрегація агломератів НЧ як відповідь на вплив організму.

– морфологія частинок: Як показано на рис. 1.8, НЧ мають різну форму частинок такі як сфера, кубики, трикутники, зірки, стрижні, металеві частинки тощо. Морфологія частинок є важливою, оскільки це впливає на взаємодію з клітинною мембраною, яка відбувається під час ендоцитозу або у процесах фагоцитозу [165, 191]. Також є повідомлення, що ендоцитоз гомогенних або гетерогенних сферичних НЧ є легшим, швидшим і менш токсичним порівняно з іншими формами НЧ [192].

– поверхнєве покриття: поверхнєве покриття НЧ впливає на цитотоксичні властивості, а також може значно змінити їх фізико-хімічні властивості, такі як хімічна реактивність, оптичні, електричні та магнітні властивості [193]. Отже, поверхнєве покриття може усунути або викликати токсичність згідно з характером використаного покриття. Прикладом індукції токсичності, зумовленої поверхнєвим покриттям НЧ, є використання кремнезему, який спричиняє генерацію активних форм кисню на їх поверхні, викликаючи в свою чергу цитотоксичні ефекти. Генерація активних форм кисню відбувається також за наявності кисневих радикалів, перехідних металів, озону та кисню на поверхні НЧ [194–196]. Навпаки, стабілізація НЧ в біологічному середовищі та зменшення їх токсичності є ефективними також і при використанні гідрофільного поліетиленгліколю та поверхнєво активних речовин [197, 198]. Додамо, що на поверхнєве покриття впливають не тільки тип використовуваного матеріалу, але й інші параметри, такі як гідрофобність, шорсткість поверхні, заряд НЧ та пориста структура поверхні. Наприклад, у мишей-моделей не виявлено жодної патології тканин після використання нанопористих НЧ кремнію, що мали пори близько 2 нм [199].

– склад частинок та кристалічна структура: встановлено, що склад НЧ відіграє ключову роль у визначенні їх токсичності. НЧ срібла, міді і  $TiO_2$  з однаковими розмірами тестували на різних моделях, таких як водорості та рибки Данію. Результати тестів показують токсичність для НЧ срібла та міді у

всіх організмах, тоді як  $\text{TiO}_2$  не виявляв токсичності [200]. Більше того, кристалічна структура НЧ однакового розміру частинок і хімічного складу також впливає на токсичність НЧ. Наприклад,  $\text{TiO}_2$  зі структурою рутилу викликає токсичність, тоді як НЧ зі структурою анатазу цього не робили [201].

#### **1.4.4 Процеси перетворення наночастинок у водному середовищі**

У навколишньому середовищі НЧ зазнають різних процесів перетворення залежно від їх внутрішніх властивостей та властивостей води. Фізичні, хімічні або біологічні перетворення – це основні процеси, які визначатимуть поведінку НЧ у воді [202–204]. Фізичні процеси охоплюють гомо/гетеро агрегацію, агломерацію та осадження. Хімічні процеси охоплюють фотохімічну реакцію, розчинення та окислювально-відновні реакції, такі як окиснення та сульфидування. Процеси біодеградації та біомодифікації є основними прикладами біологічних процесів [184]. На рис. 1.9 показано основні процеси, які відбуваються з ШНЧ у водному середовищі. Ці перетворення НЧ відрізняються відповідно до природи НЧ та умов навколишнього середовища, таких як хімія води, рН, іонна сила, а також наявність природних органічних речовин. Взаємодія вільних НЧ з органічними речовинами змінює їх поверхневі властивості, утворюючи інше покриття на поверхні частинок, яке впливає на їх властивості та поведінку у воді [205].

Передача електрона між хімічними фрагментами в природних системах визначає процеси відновлення та окиснення. В основному елементарні метали, такі як срібло та залізо, чутливі до процесів відновлення та окиснення [206, 207].

Що стосується окислювально-відновного стану, можна визначити три різні види навколишнього середовища [204]:

- окиснювальне середовище, багате киснем, наприклад, газовані ґрунти та природні води;
- відновнювальне середовище, бідне на кисень, наприклад, ґрунтові води та багаті вуглецем відкладення;

– динамічне окислювально-відновлювальне середовище, наприклад приливні зони, в яких можуть відбуватися різні окислювально-відновлювальні процеси.



Рисунок 1.9 – Основні процеси, які відбуваються з ШНЧ у водному середовищі [165]

Крім того, фотоокиснення та фоторедукція є окислювально-відновлювальним каталізатором реакції, що впливають на стан окиснення НЧ і органічних речовин та їхню стабільність. Наприклад, було доведено, що НЧ  $\text{TiO}_2$  є внутрішньо фотоактивними і здатними ефективно взаємодіяти при освітленні з органічними молекулами [208]. Катіони таких металів, як Ag, Zn та Cu, є найкращим прикладом НЧ, які забезпечують процеси розчинення та сульфидування. Сульфидування НЧ цих металів, як правило, викликано їх високою спорідненістю до органічних та неорганічних сульфідних лігандів, тоді як їх розчинення призводить до отримання частково розчинних оксидів

металів. З цією метою розчинення і процеси сульфідуювання мають великий вплив на властивості поверхні НЧ, стабільність та токсичність. Наприклад, сульфідуювання металів класу В викликає їх агрегацію за рахунок утворення нерозчинних сульфідів металу на їх поверхні, а це в свою чергу змінює заряд поверхні частинок. З іншого боку, повідомляється, що токсичність цих металів викликається їх розчиненням, що спричиняє вивільнення токсичних катіонів [209].

Адсорбція неорганічних та органічних лігандів і макромолекул на ШНЧ суттєво змінюють поведінку та хімію поверхні НЧ. Наприклад, на стабільність, заряд та розчинення НЧ сильно впливає адсорбція органічних лігандів, що мають тиолові групи. Крім того, адсорбція полімерного покриття на НЧ збільшує їх рухливість і, таким чином, сприяє їхньому видаленню з питної води [210].

Якщо аналізувати можливі фізичні перетворення, то вони можуть відбуватися на всіх стадіях життєвого циклу НЧ і найчастіше відбуваються у вигляді агрегації та агломерації. Ці два процеси, як правило, використовуються разом, тому що їх важко розрізнити. Теоретично агрегація – це незворотний процес, який зв'язує частинки разом за допомогою електростатичних сил або сильних хімічних зв'язків, що призводить до зменшення площі поверхні. Як видно з рис. 1.9, існує дві різні форми агрегації: гомоагрегація, яка відбувається між НЧ того самого типу, і гетероагрегація, яка має місце між НЧ і іншими частинками НС. Агрегація призводить до збільшення розміру НЧ, що впливає на її рухливість, реакційну здатність, осідання та токсичність. Токсичність може, таким чином, зменшуватися за рахунок зменшеної площі поверхні НЧ, що впливає на генерацію або розчинення активних форм кисню [204]. Навпаки, агломерація - це оборотний процес зв'язування частинок разом силами Ван дер Ваальса, не впливаючи на їхню поверхню, оскільки частинки залишаються як окремі утворення [211–213]. Агломерація відбувається тоді, коли сили Ван дер Ваальса електростатичного притягання стають сильнішими, ніж відштовхуючі електростатичні сили [171, 176].

Існує логічний зв'язок між агломерацією та осадженням – агломеровані частинки, як правило, осідають більше, ніж дифундують. Осадження

визначається силою тяжіння, яка регулюється законом Стокса, і саме цей метод допомагає видаляти НЧ з водних середовищ [176]. Відомо, що домінуючою силою, що визначає дифузію частинок є броунівський рух, тоді як сили тяжіння викликають їх осідання. Отже, структура агломерату впливає на його поведінку у воді. Наприклад, пористий великий агломерат здатний осаджуватися більше, ніж компактний, який залишається суспендованим у воді. Така поведінка пористого агломерату зумовлена тим, що він піддається процесам ерозії та дезагрегації, утворюючи менші частини, які здатні взаємодіяти з навколишніми природними органічними речовинами [214].

Останній вид перетворень, який може впливати на НЧ – це біологічні перетворення. Ці перетворення відбуваються тоді, коли НЧ контактують з живими організмами. Взаємодії НЧ з живими організмами відбуваються через різні процеси, такі як окислювально-відновлювальні реакції, зміни, пов'язані з покриттям НЧ органічними молекулами або взаємодією з іншими молекулами. Всі ці перетворення змінюють реакційну здатність, токсичність, поверхневий заряд та здатність до агрегації НЧ [204]. Наприклад, встановлено, що фундаментальні окислювально-відновлювальні реакції в таких бактеріях, як *Geobacter* і *Shewanella*, призводять до зменшення кількості розчинених іонів  $Ag^+$  в розчині та отримання нанорозмірних частинок срібла [215]. Крім того, повідомлялося, що біотрансформація покриттів поліетиленгліколю на синтезованих НЧ ініціює їх агрегацію [216].

Нарешті, поведінка та токсичність ШНЧ неоднакові у різних водних середовищах, оскільки вони чітко змінюються у морській та прісній воді при великих розведеннях. Наприклад, суспендовані тверді частинки речовини та природних колоїдів у морському середовищі мають різну поведінку, яка змінюється внаслідок зміни соленості середовища [217]. Подібними дослідженнями було встановлено, що процеси перетворення ШНЧ залежать головним чином від хімічних характеристик навколишнього середовища водойми, у якій ці НЧ знаходяться [218].

### 1.4.5 Токсична дія наночастинок у водному середовищі

Як було сказано раніше, природні НЧ знаходяться у навколишньому середовищі мільйони років і контактували з різними живими організмами. З іншого боку, виготовлені штучним шляхом НЧ увійшли в наше повсякденне життя і їх кількість постійно зростає без нашої обізнаності про їх наявність. Особливі хімічні властивості та властивості поверхні виготовлених НЧ надають їм нових токсикологічних та фізико-хімічних властивостей порівняно з природними НЧ [219].

На токсичність ШНЧ у водній екосистемі впливає безліч факторів, які можна розділити на три основні групи [220]:

- фізико-хімічні характеристики ШНЧ;
- взаємодія з речовинами, які знаходяться у водному середовищі;
- функціональна поведінка ШНЧ, як, наприклад, утворення активних форм кисню та розчинення НЧ до іонів металів у водних середовищах.

ШНЧ, які добре розчиняються у водному середовищі, це, наприклад, НЧ на основі міді та срібла, які продукують іони  $\text{Cu}^{2+}$  та  $\text{Ag}^{2+}$  та пероксид радикали відповідно. Крім того, у багатьох дослідженнях повідомляється, що іонна форма металів є більш токсичною, ніж НЧ [221, 222]. З іншого боку, концентрація ШНЧ у водному середовищі залишається дуже важливим параметром, якщо аналізувати їхню токсичність. Невеликі концентрації приблизно від 5 до 50 мкг/л можуть спричинити фізіологічні зміни, хромосомні зміни та окислювальний стрес. Однак як пряму причину смертності було заявлено концентрацію ШНЧ приблизно 1 мг/л [223]. Крім того, токсичність ШНЧ для водних організмів є різною для різних частинок і залежить від способу їх потрапляння в клітини організму. Механізм вторгнення в клітину починається з прилипання НЧ до пор клітинної мембрани з подальшим їх повним входом в клітину завдяки процесам ендоцитозу або через систему транспортування іонів.



Таблиця 1.4 – Вплив різних параметрів на токсичність ШНЧ у водному середовищі [165]

Параметри	Вплив на токсичність ШНЧ	Приклади досліджень
Розмір ШНЧ	Величина токсичності є обернено пропорційною до розмірів ШНЧ.	Було виявлено, що нанорозмірний $Al_2O_3$ спричиняє меншу токсичність щодо бактерій у порівнянні з тими ж НЧ, що мають розмір менший від 50 нм.
Кристалічна структура	Генотоксичність та цитотоксичність пов'язана зі структурою кристала ШНЧ.	Більша окиснювальна дія (токсичність) спостерігалася для НЧ $TiO_2$ зі структурою анатаз, ніж $TiO_2$ зі структурою рутилу.
Поверхневий заряд	Поверхневий заряд впливає на швидкість агломерації НЧ та змінює їхню токсичність.	Встановлено, що токсичність НЧ срібла залежить від заряду поверхні.
Морфологія	Токсичність НЧ залежить від морфології частинок.	Нанопластилини срібла проявили вищу токсичність до епітеліальних клітин зябрових риб та ембріонів риби Даніо у порівнянні з НЧ у формі дротів і сфер.
Поверхнєве покриття	Токсичність ШНЧ може збільшуватися або зменшуватися у залежності від типу покриття на поверхні ШНЧ і характеру взаємодії	НЧ Ag, покриті шаром поліетиленгліколю, проявили меншу токсичність у порівнянні з такими ж НЧ, але покритими полівінілпіролідом чи цитратом, при дії на водорості.
Співзабруднювачі у водному середовищі	На тему взаємодії ШНЧ з іншими хімікатами у водних системах кількість інформації обмежена	Витримування блакитної мідії ( <i>Mytilus edulis</i> ) у суміші НЧ $TiO_2$ та бензопірену спричиняє більш високий рівень хромосомних пошкоджень, ніж витримування окремо або у середовищі з НЧ $TiO_2$ , або з бензопіреном.
Час взаємодії і концентрація	І концентрація НЧ, і час взаємодії впливають на токсичність НЧ у воді	Дослідження було проведено на водних равликах, де показано, що токсичний вплив внаслідок взаємодії з НЧ ZnO залежить і від тривалості, і від концентрації НЧ.

Продовження Таблиці 1.4

Вплив фотоактивації	Опромінення видимим та ультрафіолетовим світлом ШНЧ призводить до синтезу активних форм кисню і фоторозчинення ШНЧ	Опромінення НЧ $\text{TiO}_2$ ультрафіолетовим випромінюванням спричинило збільшення хромосомного ураження лінії рибацьких клітин ( <i>GFSk-S1</i> ) порівняно із взаємодією з НЧ $\text{TiO}_2$ без освітлення
---------------------	--	---

Втручання в процес переносу електронів або утворення активних форм кисню, що виникає під час входу ШНЧ в клітину, має великі негативні наслідки, починаючи з пошкодження клітинної мембрани і аж до пошкодження ДНК та функцій органели [224, 225]. У табл. 1.4 узагальнено вплив кожного параметра на токсичність ШНЧ у водній системі.

Нарешті слід додати, що дослідження, проведені щодо токсичності НЧ, були здійснені з використанням різних типів модельних організмів, тому в підсумку отримали відмінність у результатах аналізу токсичності. В якості модельних організмів для оцінки токсичності важких металів для водних організмів часто використовують безхребетних [226]. Порівняння токсичного впливу НЧ срібла (3,8 мкг/л) та міді (11 мкг/л) на *Gammarus pulex*, різновид безхребетних, показує зменшення вмісту іонів натрію в усьому тілі та перекисне окиснення ліпідів відповідно [227]. Повідомлялося про аналогічну токсичну дію цих металів в іншому дослідженні, здійсненому на рибках Даніо [228]. Витримування ікри цієї риби протягом 48 год у розчині з НЧ міді виявило вади розвитку та затримку народження, тоді як НЧ Au не викликали патогенних ефектів за той самий період часу [229]. Представники роду *Daphnia* є модельними невеликими планктонними ракоподібними, які також часто використовуються як індикатори впливу токсичних речовин. Дафнія має важливу частку генів, які є наявними і у людини, крім загальної доступності послідовності їх повного геному [230]. Вплив НЧ  $\text{TiO}_2$  на цих рачків показав збільшення смертності, яке зростало зі збільшенням концентрації НЧ  $\text{TiO}_2$  [231]. З іншого боку, витримування дафній у водному середовищі із НЧ на

основі міді показало залежність токсичного впливу від розмірів НЧ та хімічного складу природної прісної води [232]. Крім того, токсичність покритих тирозином НЧ срібла та іонів  $Ag^+$  була досліджена на прикладі трьох різних безхребетних. Токсичність НЧ тирозин-срібло та іонів  $Ag^+$  була встановлена відповідно в такому порядку: дафнії > креветки > гідри та креветки > дафнії > гідри [233]. Таким чином, зрозуміло, що вплив НЧ відрізняється залежно від апробованої моделі організму на додаток до багатьох інших факторів, про які вже йшлося у наведеному вище розділі.

### Постановка завдань дослідження

На основі проведеного аналізу літератури запропоновано стратегію розробки ЕКБ водопідготовки з використанням як безпосереднього впливу фізичних полів на водні розчини, так і опосередкованого впливу через матеріали, модифіковані такими полями (рис. 1.10), що дає змогу сформулювати мету роботи.

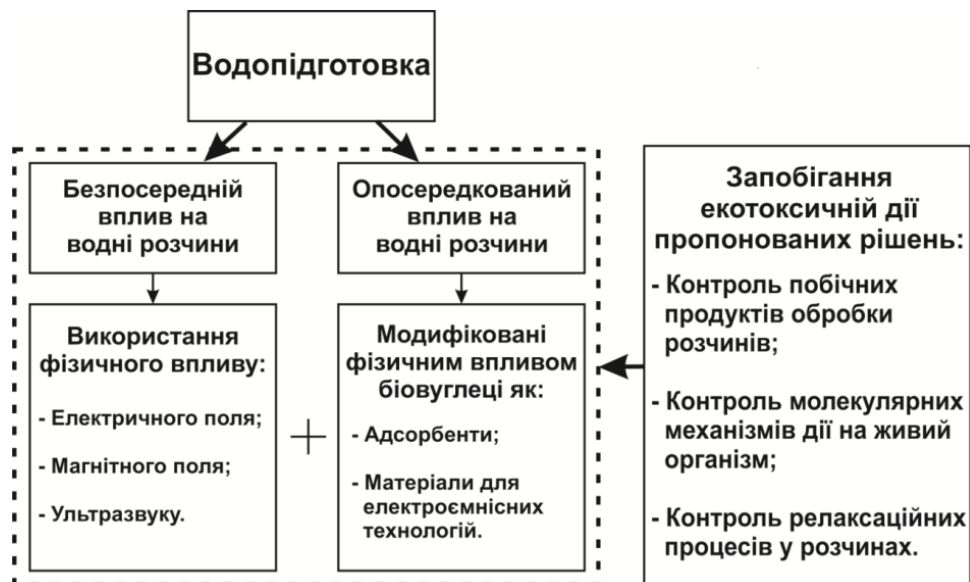


Рисунок 1.10 – Стратегія розробки ЕКБ технологій водопідготовки

**Мета дослідження.** Метою роботи є розробка науково-методичних основ 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 необхідно вирішити 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 методику 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.

## РОЗДІЛ 2

### МЕТОДИ СИНТЕЗУ, АНАЛІЗУ ТА ХАРАКТЕРИСТИКИ МАТЕРІАЛІВ, ЯКІ ВИКОРИСТОВУВАЛИСЯ У ДОСЛІДЖЕННІ

#### 2.1 Методика вибору сировини рослинного походження та синтезу активованого вугілля

Унікальні фізико-хімічні властивості вуглецевих матеріалів дозволяють вирішувати велику кількість технічних задач, які забезпечують ЕКБ людини та навколишнього середовища. Якщо розглядати світове виробництво АВ, то воно перевищує півмільйона тон на рік. У промислово розвинутих країнах маса виробленого АВ у перерахунку на одного мешканця становить близько 0,5 кг, а в Україні цей показник є меншим за 0,02 кг [234]. Це є причиною імпортувати АВ з-за кордону, хоча Україна багата сировиною для синтезу АВ власного виробництва. Якщо відкинути викопне вугілля, яке є невідновлювальним ресурсом, то великі перспективи відкриваються при використанні лігніноцелюлозних відходів рослинного походження.

Рослинництво України щорічно генерує величезні обсяги різноманітних відходів, залишків, обрізків, наприклад, для 2018 року дані наведено у табл. 2.1 [235]. Звичайно, частина з них використовується на внутрішні потреби сільського господарства, частина йде на інші виробництва, однак основна маса залишається незадіяною і підлягає утилізації. З аналізу даних табл. 2.1 можна зробити висновки про те, що основними відходами, які продукуються сільським господарством та харчовою промисловістю України є буряковий жом, сухі стебла кукурудзи, лущиння соняшника і солома. І лише після цих відходів за обсягами йдуть відходи переробки деревини – тирса.

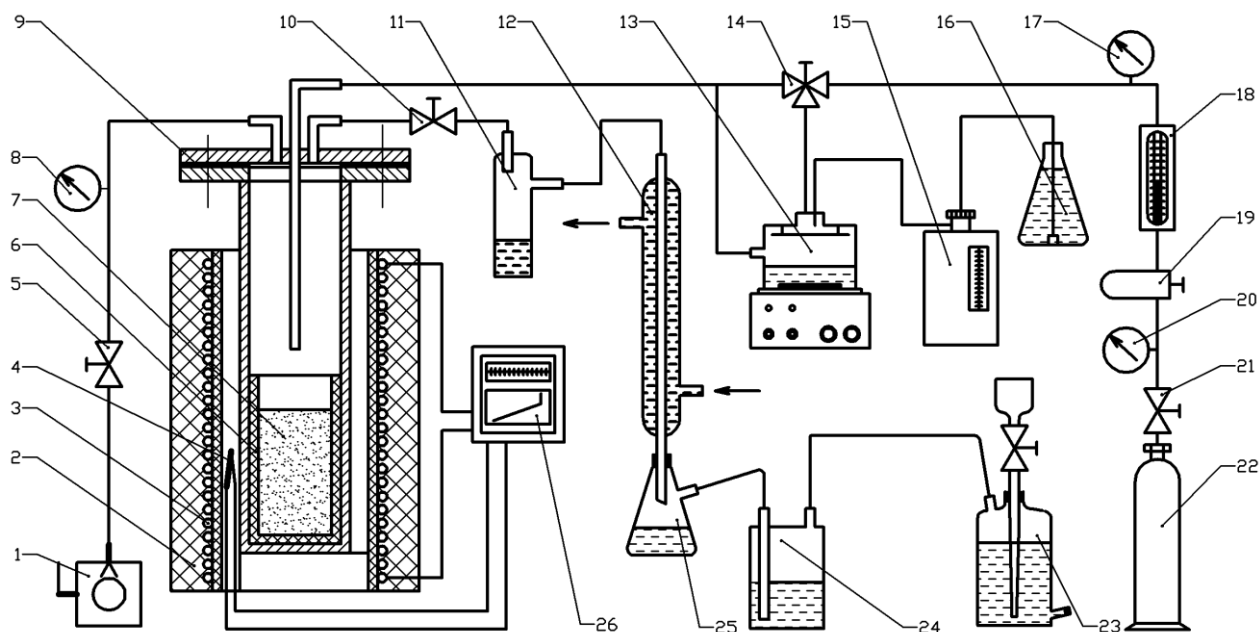
Виходячи з такого аналізу розподілу відходів, вихідною сировиною для піролізу були обрані кукурудзяні качани, стебла та листя кукурудзи та жом з цукрових буряків [236–238].

Таблиця 2.1 – Утворення відходів за класифікаційними угрупованнями державного класифікатора відходів у 2018 році

Найменування відходів за класифікацією відходів (ДК 005-96)	Обсяг утворення відходів I–IV класів небезпеки, тонн
Відходи тканин рослинного походження	105381,539
Солома колосових	250849,776
Солома інша	340389,802
Качани кукурудзи обрушені	7647,268
Стебла кукурудзи сухі	935878,950
Злаки хлібні некондиційні	45974,841
Картопля некондиційна	33,190
Плоди та насіння олійні некондиційні	3924,656
Бадилля овочеве	6060,329
Овочі (у т. ч. культури баштанні), н. в. і. у., некондиційні	387,488
Обрізки стовбурів та крони дерев	6747,026
Обрізки дерев прикореневі	16336,450
Сучки, гілки, верхів'я дерев	50571,381
Лісоматеріали круглі некондиційні	5241,991
Деревина на паливо некондиційна	772,592
Кісточки плодові	469,806
Кісточки та ядра абрикосів, персиків або слив некондиційні	120,640
Лушпиння соняшникове	792852,382
Шкаралупа горіхів та кісточок плодових	6,931
Шкаралупа, шкірка, плівка та залишки перероблення какао та сої інші	1663,923
Жом	2345800,170
Відходи деревини кускові	210247,900
Обрізки	14962,206
Відструги та вирізки	11710,459
Шпон-розривина	116329,091
Відходи технологічні м'які	50930,391
Стружка деревна	21277,776
Відсіви щепи технологічної	16721,799
Тирса деревинна	195862,562

Також за відпрацьованою на цій сировині технологією було синтезовано і вугілля з березової тирси, оскільки проводилось порівняння властивостей із промисловим вугіллям марки БАУ, яке виготовляється із деревини берези згідно ГОСТ 6217–74.

Сировину на першому етапі синтезу промивали дистильованою водою і далі висушували до постійної маси при температурі 100–110 °С. Потім сировину подрібнювали до розміру частинок 5–8 мм. Піроліз підготовленої сировини проводили у тиглі з нержавіючої сталі, який був поміщений у трубчастий реактор. Активація проводилася за допомогою водяної пари, носієм якої був аргон. Тривалість активації становила 90 – 120 хв за температури 700 – 800± 5 °С у залежності від вибраного режиму синтезу. Після синтезу отримане АВ промивали у дистильованій воді і висушували. Установа для синтезу активованих біовуглеців наведена на рис. 2.1.



1 – вакуумний насос; 2 – трубчаста електропіч; 3 – нагрівний елемент електропечі; 4 – термопара; 5,10,21 – крани прохідні; 6 – стакан керамічний; 7 – матеріал для піролізу; 8, 17, 20 – манометри; 9 – реактор трубчастий; 11 – колба для відбору рідких продуктів; 12 – холодильник; 13 – ультразвуковий генератор аерозолі; 14 – кран триходовий; 15 – дозатор автоматичний поршневий; 16 – колба з дистильованою водою; 18 – ротаметр; 19 – редуктор газовий; 22 – балон з аргонем; 23 – газометр; 24 – гідрозатвор; 25 – колба для відбору рідких продуктів; 26 – електронний регулятор температури.

Рисунок 2.1 – Технологічна схема установки для синтезу активованих вуглеців



Трубочастий реактор 9, виконаний з неіржавіючої сталі X18H10T, поміщався в електропіч 2. На дно реактора встановлювали сталевий тигель 6 з сировиною для піролізу 7. Температура в реакторі контролювали за допомогою хромель-алюмелевої термопари 4, яка була під'єднана до електронного блоку контролю та регулювання температури 26. Термообробку сировини проводили до заданих температур (700–800 °C) у вакуумі або в потоці аргону. Вакуум забезпечував насос 1 і контролювався манометром 8. Аргон з балону 22 через редуктор 19 і ротаметр 18 подавався у реактор. Швидкість нагрівання складала 10 град./хв. При досягненні заданої температури триходовий кран 14 перемикався для пропускання потоку газу через ультразвуковий генератор водного аерозолу 13 [239].

Необхідний рівень рідини в генераторі підтримувався шляхом подачі її з допомогою автоматичного поршневого дозатора 15. Газоподібні продукти піролізу видаляли з реактора газовідвідною трубкою через колбу для відбору рідких продуктів 11, де вони частково конденсувалися. Несконденсована частина газів подавалась через водяний холодильник 12 в колбу 25. Залишки несконденсованих газів після барботації через шар води гідрозатвору 24 подавали до газометра 23. Після закінчення процесу активації вимикали генератор, електропіч, перемикали триходовий кран для пропускання газу в обхід генератора. Охолодження твердого залишку в реакторі до кімнатної температури проводили у потоці аргону або у вакуумі [239].

Для синтезу феромагнітного біовуглецю частину сировини піддавали ретромодифікації з використанням ферум (III) хлориду  $\text{FeCl}_3$  марки осч. Співвідношення вихідна сировина –  $\text{FeCl}_3$  було взято на основі аналізу роботи [240], де на 1 г сировини брали 1,5 г ферум хлориду. Синтез АВ проводили за температури 700 °C і витримці при ній впродовж 90 хв з парогазовою активацією з допомогою УЗ генератора аерозолу. Отримане таким способом вугілля із бурякового жому позначатимемо АВЖМ1, а із листя і стовбурів кукурудзи – АВКМ1.

Хімічна активація природної сировини є важливим методом контрольованої зміни властивостей отриманого з неї АВ. У роботах з КОН модифікації, наприклад [149, 241], показано ефективність двостадійної карбонізації-активації вугілля. Ця ідея також була використана для отримання АВ з модифікатором – ферум (III) хлоридом  $\text{FeCl}_3$ . На першому етапі синтезу відбувалася карбонізація бурякового жому чи стовбурів з листям кукурудзи в інертній атмосфері (аргон) при  $400\text{ }^\circ\text{C}$  впродовж 90 хв. Карбоніат замочували у водному розчині ферум хлориду (орієнтовно 10 г безводної солі на 100 мл води), витримували 24 години, а потім висушували у сушильній шафі при температурі  $100\text{ }^\circ\text{C}$ . При цьому співвідношення вихідна сировина – ферум хлорид витримувалося як і у попередньому випадку одностадійного синтезу магнітного АВ, тобто було враховано зменшення маси карбоніату впродовж першого етапу синтезу. На наступному етапі модифікований  $\text{FeCl}_3$  карбоніат активували у інертній атмосфері при  $700\text{ }^\circ\text{C}$  також впродовж 90 хв з подачею в реактор водного аерозолію з аргонном. Результат синтезу цим способом дає нам вугілля, яке у подальшому позначатимемо для сировини із бурякового жому АВЖМ2 і для кукурудзи АВКМ2.

Отримане такими методами синтезу АВ промивали тричі шляхом кип'ятіння у дистильованій воді впродовж 30 хв у посудині зі зворотнім холодильником. Далі АВ висушували до сталої маси при  $100\text{ }^\circ\text{C}$ . Для подальших експериментальних досліджень АВ подрібнювали механічним способом шляхом перетирання у фарфоровій ступці. Вміст та склад ПФГ для деяких видів синтезованого АВ визначали за методикою [242], а гідрофільність – на основі методики [243]. Методика визначення гідрофільності побудована на основі поглинання пористим тілом при довготривалому вимочуванні води та рідини, яка добре змочує поверхню тіла. Для наших досліджень використано гептан, оскільки він добре змочує поверхню АВ. Визначення гідрофільних та гідрофобних властивостей здійснювали наступним чином. Спочатку за допомогою пресформи виготовляли таблетку з АВ діаметром 13 мм та висотою 3–4 мм. Для того, щоб вона не зруйнувалася при вимірюваннях та мала

правильну геометричну форму, до її складу вводився полівіддентофторид у кількості 15 мас. %, який виконував роль зв'язуючого компоненту. З отриманих геометричних розмірів визначали об'єм таблетки  $V$ . Далі визначали пористість матеріалу таблетки за формулою:

$$\Pi = 1 - \frac{m_{AB}}{V\rho_{AB}} - \frac{m_{ПВДФ}}{V\rho_{ПВДФ}}, \quad (2.1)$$

де  $m_{AB}$  - маса АВ у таблетці, г;  $\rho_{AB} \approx 1,9 \text{ г/см}^3$  – істинна густина АВ, яка одержується з рентгенографічних даних;  $m_{ПВДФ}$  - маса полівіддентофториду у таблетці, г;  $\rho_{ПВДФ} = 1,7 \text{ г/см}^3$  – густина полівіддентофториду.

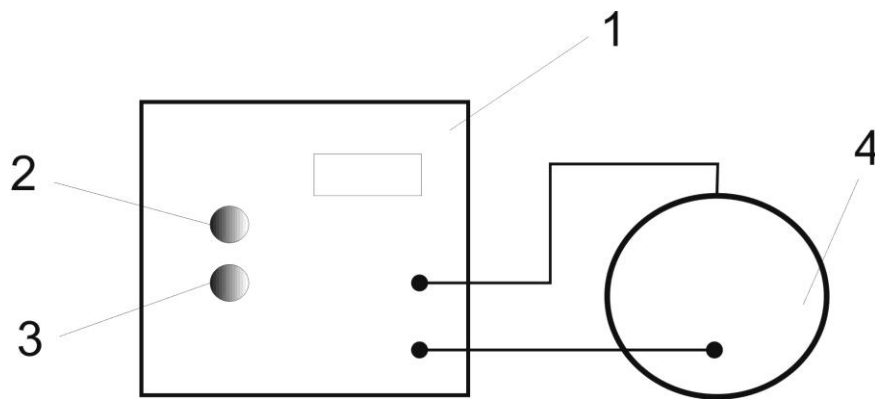
Для визначення вмісту гідрофобних і гідрофільних пор проводили зважування виготовлених таблеток на повітрі, після вимочування у воді та після вимочування у гептані. Оскільки гептан добре змочує і полівіддентофторид, і поверхню АВ, то вважаємо у певному наближенні, що він заповнить увесь простір пор. Відповідно, вода заповнить лише гідрофільні пори. Густина гептану і води відомі, тому з отриманих мас можна розрахувати поглинутий таблеткою об'єм відповідної рідини, а маючи розраховану пористість за формулою (2.1) – і частку гідрофільних та гідрофобних пор.

## **2.2 Застосування ультразвукового випромінювання докавітаційного і кавітаційного режимів для модифікування вуглецевих матеріалів**

При карбонізації і подальшій активації біовуглецевих матеріалів отримуване АВ часто характеризується достатньо неоднорідними характеристиками, які важко піддаються контролю і керуванню. Крім того, при активації втрачається значна частина сировини, особливо при синтезі АВ при підвищених температурах. У зв'язку з цим у технологічних процесах поряд з традиційними карбонізацією та активацією останнім часом часто використовують і різноманітні методи модифікації попередньо отриманих

вуглецевих матеріалів. Серед них ключову роль, як було зазначено у розділі 1, відіграють технології УЗ модифікування. УЗ є перспективним методом зміни властивостей вуглецевих матеріалів, хоча цьому аспекту застосування УЗ присвячено недостатньо публікацій.

Для проведення експериментальних досліджень впливу УЗ опромінення вихідне вугілля подрібнювали механічним способом, просівали на просівній машині та відбирали фракції з розміром частинок 80–90 мкм та 40–63 мкм. Для дослідження УЗ впливу у кавітаційному режимі підготовлене таким чином вугілля з фракції з більшим розміром частинок поміщали у резонатор УЗ установки ВАКУ-9050 та заливали дегазованою дистильованою водою. Тривалість впливу УЗ становила 1–30 хв за потужності випромінювання 30 Вт. Частота УЗ впливу становила 42 кГц.



1 – УЗ генератор; 2 – регулятор вихідної напруги; 3 – регулятор вихідної частоти;  
4 - п'єзокерамічний сферичний резонатор

Рисунок 2.2 - Установа для УЗ обробки водних розчинів та дисперсних сумішей на основі сферичного резонатора

Для досліджень УЗ впливу у докавітаційному режимі використовували установку, схема якої наведена на рис. 2.2. УЗ генератор дозволяв використовувати сигнали прямокутної форми з частотного діапазону 15 – 240 кГц та вихідною амплітудною напругою 15 – 75 В для збудження п'єзокерамічного сферичного резонатора внутрішнім об'ємом близько 150 мл. Сферичний резонатор був виготовлений з кераміки марки ТБК-3. Для

досліджень впливу УЗ у докавітаційному режимі фракцію АВ розміром 80–90 мкм поміщали у резонатор і заливали дегазованою дистильованою водою. Під час роботи резонатора відбувалося перемішування вугільного порошку при допомозі магнітного перемішувача. Питома потужність п'єзокерамічного резонатора становила 0,1 Вт/см<sup>2</sup> [244, 245].

Під час процесу УЗ опромінення дисперсна система вода-вугілля отримує зовнішню енергію, яка спричинює певні зміни як у твердому тілі, так і у воді. Оскільки нас цікавитиме вплив на вугілля, то важливою задачею є встановити залежність наслідків подрібнення від величини такого впливу і умов, при яких він був зроблений.

Такі дослідження були проведені у роботі [246], де встановлено співвідношення між наданою енергією і функцією розподілу подрібнених частинок під час УЗ впливу:

$$\beta(v, v') = x(v') \cdot \omega(v) + [1 - x(v')] \cdot \Omega(v, v'), \quad (2.2)$$

де  $x(V')$  є масовою часткою отриманих дрібнодисперсних частинок,  $\omega(v)$  є розподілом подрібнюваних частинок за розміром,  $\Omega(V, V')$  - функція розподілу грубих фрагментів подрібнення.

Залежність енергоспоживання при утворенні фрагментованих частинок з певним розподілом можна розрахувати. Якщо ж такий розподіл невідомий, то зростання кількості продукту ерозії  $C_p$  розраховують наступним чином:

$$\frac{dC_p(t)}{dt} = \int_{v_{pmax}}^{\infty} x(v') S(v') q(v', t) dv' \quad (2.3)$$

де  $x(v')$  означає відсоток (частку) об'єму фрагментів маленьких частинок, що утворилися від руйнування агломератів  $v'$  розміру, і  $v_{p.max}$  відображає верхню межу функції розподілу розміру дрібних частинок за розміром. Величина ерозії

пропорційна до зовнішньої площі поверхні агломерату [247] і виражається наступною формулою:

$$x(V') = \frac{G}{V'^{1/3}} \quad (2.4)$$

З вищенаведених співвідношень у [246] отримано формулу для розрахунку енергоспоживання на одиницю маси диспергованих частинок  $E_m$ :

$$E_m(t) = -620 \frac{\varepsilon^{0.62}}{H \rho_p C_s} \ln(1 - f_p) \quad (2.5)$$

де  $C_s$  – об’ємна концентрація твердих частинок,  $H$  – константа пропорційності величини подрібнення, яка залежить від середнього розміру частинок,  $\rho_p$  – густина матеріалу,  $f_p$  – об’ємна частка подрібнених частинок.

Співвідношення (2.5) було розраховано для кавітаційного режиму УЗ опромінення, воно показує важливе значення концентрації твердих частинок у дисперсії, а також величини наданої системі УЗ енергії. Встановлено [247], що перевищення у дисперсії концентрації  $\sim 33$  мас. % є небажаним, оскільки вищі концентрації твердої фази спричиняють зменшення ефективності подрібнення частинок, а також інших ефектів впливу УЗ на дисперсію. Тому для досліджень впливу УЗ на біовуглець у резонатори установок він поміщався у вигляді 10–30 мас. % дисперсії.

## **2.3 Встановлення структурних характеристик біовуглецевих матеріалів**

### **2.3.1 Ідентифікація структури і фрактальної організації біовуглеців методами рентгенівської дифракції та малокутового розсіяння рентгенівських променів**

Дослідити кристалічну та пористу структуру вуглецевих матеріалів можна за допомогою комплексу вимірювань, базовими з яких є дослідження

адсорбції та рентгенівські методи [248–250]. Перевагою рентгенівського дослідження є те, що поєднуючи рентгенодифракційні вимірювання і малокутове розсіяння рентгенівських променів (МРРП), можна отримати дані як про кристалічну, так і про пористу і фрактальну структуру АВ.

Рентгенодифракційні криві для синтезованих вуглецевих матеріалів отримано при допомозі дифрактометра ДРОН-3 в  $\text{Cu K}_\alpha$ -випромінюванні ( $\lambda = 0,1542$  нм), яке було монохроматизоване відбиванням від площини (002) монокристалу пірографіту, що був встановлений на шляху дифрагованого пучка рентгенівських променів. Дифрактограми було виміряно у режимі неперервного сканування з швидкістю з швидкістю руху детектора 2 град/хв. Вимірювання проводили у діапазоні кутів дифракції  $2\theta = 5\text{--}120^\circ$ . Обробку дифракційних спектрів (згладжування, віднімання фону, визначення положень та півширин максимумів, розклад складних максимумів на окремі компоненти) проводили з використанням програмного комплексу DHN\_PDS.

Беручи до уваги складну будову синтезованих біовуглеців, відомості про їхню структуру не завжди можна отримати за допомогою дифракції рентгенівських променів. В цьому разі актуальною є методика МРРП. Малокутове розсіяння рентгенівських променів зумовлене формуванням в речовині неоднорідностей розподілу електронної густини. Тому метод малокутового (рентгенівського або нейтронного) розсіяння є одним з найбільш ефективних методів вивчення надатомної структури речовини в діапазоні розмірів від 1 до 100 нм. Важливою перевагою методу є можливість дослідження повністю неупорядкованих об'єктів, до яких також належать аморфні вуглецеві матеріали. Основні співвідношення, що пов'язують структурні характеристики наноб'єктів з інтенсивністю розсіяння визначаються їх розсіювальною здатністю відносно речовини основи. Завдяки цьому метод МРРП широко використовується підчас розв'язання таких проблем, як визначення розмірів та розподілу пор та вивченні структурних характеристик фрактальних кластерів [251].

Основною експериментальною проблемою методу МРРП є формування вузького пучка рентгенівського випромінювання та його фокусування на приймальній щілині детектора. Для його реалізації на рентгенівських дифрактометрах виникає потреба в застосуванні кристалів монокроматорів та спеціальних колімуючих пристроїв для завдання відповідних просторових розмірів пучка. Схему експериментальної установки для вимірювання спектрів МРРП, реалізованої за допомогою автоматизованого рентгенівського дифрактометра ДРОН-3, показано на рис. 2.3.

Первинний пучок випромінювання з фокуса рентгенівської трубки (1) через входну щілину (2) монокроматора потрапляє на плоский монокристал LiF з відбивальною площиною (200). Монокроматизований пучок променів через щілини (4) та (5) потрапляє на зразок (6). За допомогою щілини (4) шириною 0,1 мм формуються просторові розміри пучка, а встановлена перед зразком захисна щілина (5) призначена для зменшення інтенсивності фонового розсіяння від країв щілини (4). Ширина приймальної щілини детектора становила 0,1 мм і дозволяла розділити кути розсіяння  $\Delta 2\theta = 0,03^\circ$ .

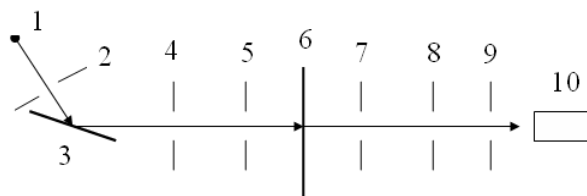


Рисунок 2.3 - Схема експериментальної установки для дослідження спектрів МРРП [251]

Зразок (6) поміщується в кювету, що фіксується у тримачі зразків, призначеному для суміщення осі зразка з віссю гоніометричного пристрою. Оптимальна товщина зразка визначається з умови, що  $\mu_L d \approx 1$ , де  $\mu_L$  - лінійний коефіцієнт поглинання. Зокрема для високопористих вуглецевих матеріалів оптимальна товщина  $d \approx 2$  мм. Розсіяне зразком випромінювання потрапляє в



коліматор, що складається з вхідної щілини (7) та розсіювальної щілини (8) шириною 0,1 мм, призначених для зменшення інтенсивності фонового розсіяння у повітрі. Приймальна щілина детектора (9) визначає кутову роздільну здатність дифрактометра. В якості детектора розсіяного випромінювання (10) використовували сцинтиляційний лічильник. Вихідні сигнали детектора аналізували за допомогою електронного-обчислювального комплексу УЕВУ-3М, спряженого з комп'ютером. Використання у системі колімації пучка дозволяє проводити вимірювання спектрів малокутового розсіяння, починаючи зі значення хвильового вектора  $s = 0,1 \text{ нм}^{-1}$ , де

$$s = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\vartheta), \quad 2\vartheta - \text{кут розсіяння.}$$

Реєстрація розсіяного випромінювання була проведена у режимі сканування з кроком  $0,05^\circ$ . В ділянці найменших кутів розсіяння на розсіяне випромінювання накладається падаючий первинний пучок, але послаблений поглинанням в зразку. Щоб виключити вплив первинного пучка на результати вимірювання інтенсивності розсіяння було використано наступне співвідношення:

$$I^*(2\vartheta) = I_{exp.}(2\vartheta) - T \cdot I_0(2\vartheta), \quad (2.6)$$

де  $I^*(2\vartheta)$  – істинна інтенсивність розсіяння,  $I_{exp.}(2\vartheta)$  – експериментальна інтенсивність розсіяння,  $I_0(2\vartheta)$  – розподіл інтенсивності первинного пучка,  $T = I_{exp.}(0)/I_0(0)$  – коефіцієнт трансмісії (частка інтенсивності первинного пучка, що проходить через зразок при нульовому положенні детектора).

Розглянемо ряд структурних характеристик вуглецевих матеріалів, які можна отримати методом МРП [251]:

### ***1. Визначення ефективних радіусів інерції пор та їх розподілу.***

Одним з найпростіших методів визначення радіусів інерції та побудови об'ємної функції розподілу є метод, який називається методом дотичних. Він базується на наближенні Гінье для інтенсивності розсіяння порами певного радіуса. На основі аналізу кривої інтенсивності розсіяння цей метод дозволяє

визначити радіуси інерції певного набору пор (від найменших до найбільших), а також їх об'ємний вміст. Інший метод побудови об'ємних функцій розподілу ґрунтується на безпосередньому розв'язку інтегрального рівняння:

$$I(s) = 4\pi \int_0^{R_{max}} D_V(r) \frac{\sin(sr)}{sr} dr, \quad (2.7)$$

де  $s$  – значення хвильового вектора,  $r$  – ефективний розмір частинки;  $D_V(r)$  – об'ємна функція розподілу,  $R_{max}$  – максимальний радіус частинки.

Щоб визначити функцію об'ємного розподілу пор  $D_V(r)$  за допомогою рівняння (2.7), необхідно застосувати певні математичні перетворення, найбільш вдалим з яких є непряме Фур'є – перетворення. Для зручності обробки експериментальних даних ця методика була покладена в основу програмного забезпечення GNOM, яке і було використано у роботі з використанням моделі полідисперсних сферичних частинок.

## **2. Визначення питомої площі поверхні пор.**

Питома площа поверхні пор у вуглецевих матеріалах належить до важливих фізичних характеристик, що визначають їх абсорбційні властивості. Для її визначення методом МРПП виникає необхідність в розрахунку інваріантів інтенсивності розсіяння. Для розрахунку таких інваріантів, як площа поверхні та об'єм пор, розглядають асимптотичну поведінку інтенсивності на великих кутах розсіяння ( $s \rightarrow \infty$ ), відому як закон Порода [252]:

$$I(s) = I_p + \frac{K_p}{s^4}, \quad (2.8)$$

де  $I_p$  – постійна величина, яка характеризує внесок атомного розсіяння в інтенсивність МРПП, а константа Порода  $K_p$  пропорційна до повної площі поверхні пор [252].

Розрахунок параметрів  $I_p$  та константи Порода  $K_p$  виконують найчастіше шляхом побудови графіків залежностей інтенсивності розсіяння від хвильового вектора у координатах  $s^4 I(s) = f(s^4)$ . Встановивши на графіках лінійні ділянки при  $s \rightarrow \infty$ , параметри  $I_p$  та  $K_p$  можна розрахувати, використавши метод найменших квадратів. Після розрахунку константи Порода можна розрахувати інваріант Порода, значення якого є пропорційним до об'єму пор:  $Q_p = \int_0^{s_{max}} s^2 I(s) ds + \frac{K_p}{S_{max}}$ , де  $s_{max}$  - максимальне значення хвильового вектора. Питому площу поверхні пор обчислюють за формулою:

$$\frac{S}{m} = \pi w \frac{K_p}{\rho_m Q_p}, \quad (2.9)$$

де  $w = 1 - \frac{\rho_m}{\rho_x}$  - об'ємна частка пор,  $\rho_m$  - реальна густина,  $\rho_x$  - структурна густина матеріалу.

### **3. Визначення характеристик фрактальних кластерів.**

Порівняно з іншими методами, метод МРРП додатково має унікальну можливість визначення фрактальної розмірності різноманітних об'єктів за безпосереднім аналізом кривих інтенсивності розсіяння. Якщо фрактальний кластер формується за механізмом агрегації первинних наночастинок або пор (об'ємний фрактал), просторовий розподіл густини кластера можна описати співвідношенням:

$$\rho(r) = \rho_0 \left( \frac{r}{r_0} \right)^{3-D_v}, \quad (2.10)$$

де  $r_0$ ,  $\rho_0$  - радіус та густина первинних наночастинок,  $D_v$  - фрактальна розмірність, яка для об'ємних фракталів становить  $1 < D_v < 3$ .

Оскільки інтенсивність розсіяння рентгенівських променів безпосередньо пов'язана з просторовим розподілом густини, то залежність її від кута розсіяння або хвильового вектора також виявлятиме степеневу залежність:

$$I(s) \sim s^{-n}, \quad (2.11)$$

де показник  $n$  дорівнює фрактальній розмірності.

Таким чином, на побудованій в логарифмічних координатах  $\lg I(s) = f(\lg s)$  кривій інтенсивності розсіяння у певному кутовому діапазоні спостерігатиметься лінійна ділянка, яка відповідатиме розсіянню фрактальними агрегатами. Фрактальну розмірність в цьому випадку визначають за нахилом лінійної ділянки:

$$D_v = -\frac{\Delta(\lg I(s))}{\Delta(\lg s)}. \quad (2.12)$$

На відміну від об'ємних, поверхневі фрактальні кластери характеризуються негладкою (шорсткою) міжфазною поверхнею. Їх розмірність змінюється в межах  $3 < D_s < 4$ , значення  $D_s = 4$  відповідає формуванню гладкої поверхні кластера. Аналогічно, розсіяння поверхневими фрактальними кластерами також приводить до появи лінійної ділянки на кривій  $\lg I(s) = f(\lg s)$ , але для неї нахил буде визначатися фрактальною розмірністю поверхні:  $n = 6 - D_s$ , відповідно  $D_s = 6 - n$  [251].

### **2.3.2 Методика визначення характеристик пористої структури та питомої поверхні методом ізотермічної адсорбції/десорбції азоту**

Дослідження фізичної чи хімічної адсорбції пористими тілами часто проводять з використанням взаємодії цих тіл із газом з контрольованими параметрами. Як наслідок отримують ізотерму адсорбції, яка найчастіше

будується як залежність адсорбційної ємності від концентрації адсорбтиву, тобто у вигляді рівняння:

$$a = f(C), t = \text{const} \quad (2.13)$$

На основі ізотерм адсорбції можна встановити ефективність самого процесу адсорбції даного адсорбату, а отже, і застосовність досліджуваного адсорбента для його поглинання. З другого боку, аналіз ізотерм адсорбції дає можливість встановити інформацію про структуру самого адсорбента, а також додаткові параметри адсорбції, наприклад, тепловий ефект адсорбції тощо [253].

У залежності від особливостей структури і характеру взаємодії у системі адсорбент-адсорбат ізотерми адсорбції можуть мати різну форму. Традиційно її класифікують на основі класифікації Брунауера, який виділив п'ять основних типів ізотерм адсорбції, які показано на рис. 2.4.

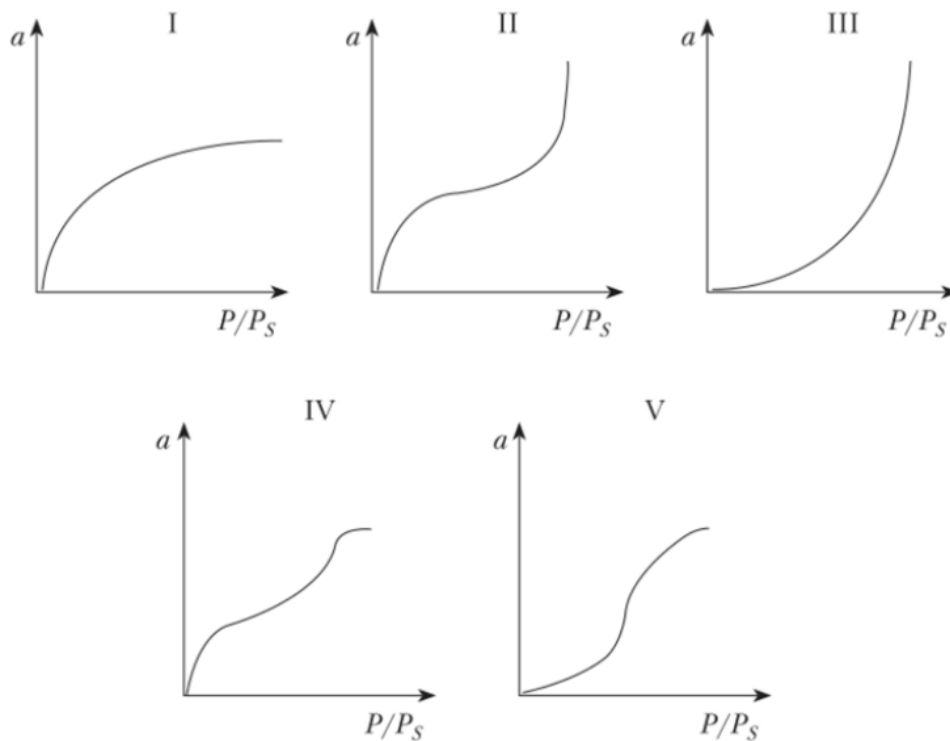


Рисунок 2.4 - Основні типи (I–V) ізотерм адсорбції [253]

Тип I характерний для мікропористих адсорбентів, які практично не містять перехідних пор. Початкові опуклі ділянки ізотерм типів II і IV вказують на присутність істотного об'єму мікропор поряд з макро і мезопорами. Менш крутий початковий підйом кривих характерний для перехідно-пористих адсорбентів, де здійснюється моно- і полімолекулярна адсорбція. Початкові ділянки увігнутого типу, які спостерігаємо на ізотермах типів в III і V, практично у практиці адсорбційного аналізу не зустрічаються, оскільки характерні для систем, де взаємодія молекул адсорбата з адсорбентом є набагато меншою віж міжмолекулярної взаємодії молекул адсорбата між собою. Основною відмінністю ізотерм типу II від типу IV і типу III від типу V полягає в тому, що об'єм перехідних пор для ізотерм IV і V типів у результаті капілярної конденсації адсорбату заповнюється раніше, ніж відносний тиск наблизиться до одиниці. В результаті цього на ізотермах з'являється верхня, практично горизонтальна ділянка.

Більшість варіантів фізичної адсорбції газів непористими чи малопористими твердими тілами можна описати у рамках моделі ізотерми адсорбції II типу. З такої ізотерми для даного тіла можна визначити ємність моношару молекул адсорбату на поверхні і оцінити величину питомої поверхні твердого тіла. Маючи ємність моношару у молях адсорбату на 1 г маси твердого тіла  $q_m$ , питому поверхню можна розрахувати за співвідношенням:

$$S = q_m s_m N_A, \quad (2.14)$$

де  $s_m$  - середня площа, яку займає молекула адсорбату в заповненому моношарі. Коли адсорбційна ємність виражена в грамах, а  $s_m$  - в  $\text{nm}^2$  на одну молекулу адсорбату, то

$$S = (x_m/M) s_m N_A \cdot 10^{-18}, \quad (2.15)$$

де  $M$  – молярна маса адсорбату,  $x_m$  – ємність моношару в грамах на грам адсорбенту,  $S$  – питома поверхня у  $\text{m}^2/\text{г}$ .

Отримати з ізотерми адсорбції величину ємності моношару, необхідно кількісно інтерпретувати отриману залежність (2.13). Насьогодні немає жодної теорії, яка би вирішувала цю задачу повністю. Найбільш вдалою та широко використовуваною є теорія Брунауера, Еммета, Теллера. Їхня модель базується на дуже простих положеннях, часто критикується і має свої обмеження, однак рівняння, запропоноване вищевказаними авторами або рівняння БЕТ, має дуже добрі результати при визначенні питомої поверхні з ізотерм адсорбції II типу.

Основні положення теорії БЕТ засновані на кінетичній моделі адсорбційного процесу, яка була розроблена Ленгмюром. У цій моделі поверхня твердого тіла розглядається як сукупність адсорбційних центрів. У стані динамічної рівноваги швидкість конденсації молекул із газової фази на вільних центрах адсорбції дорівнює швидкості випаровування цих молекул із зайнятих місць.

Рівняння БЕТ найчастіше подають наступним виразом:

$$\frac{1}{(W(P_0/P)-1)} = \frac{1}{W_c C} + \frac{C-1}{W_c C} (P_0/P), \quad (2.16)$$

де  $P$  – тиск газу,  $P_0$  – тиск насиченої пари газу,  $W$  – маса газу, адсорбованого при відносному тиску  $P/P_0$ ,  $W_c$  – маса адсорбованої речовини, яка утворює на поверхні моношар,  $C$  – константа БЕТ, що відноситься до енергії адсорбції в першому адсорбованому шарі і, отже, її значення характеризує взаємодію адсорбент/адсорбат.

У роботі питому площу поверхні АВ визначали за стандартною методикою ізотермічної адсорбції/десорбції азоту за температури кипіння ( $T = 77$  К) при допомозі автоматизованого аналізатора Quantachrome Autosorb Nova 2200e. Зразки усіх матеріалів перед вимірюваннями попередньо дегазувалися у вакуумі при 453 К впродовж 20 годин. Розрахунок питомої площі поверхні знаходили на основі багатоточкового методу Брунауера-Еммета-Теллера.

## 2.4 Методика визначення сорбційних властивостей активованих біовуглеців з водних розчинів

Адсорбція твердими тілами компонент рідкої фази схожа до адсорбції із газового середовища. У загальному випадку співвідношення будуть схожими, оскільки величина адсорбції знаходиться в прямій залежності від питомої площі поверхні. Але для цього необхідно врахувати концентрацію розчиненої речовини у розчині. Як тільки ми отримаємо цю залежність, тоді можна розрахувати питому поверхню адсорбента [253].

Найчастіше для розрахунку питомої поверхні адсорбентів за адсорбцією з розчинів використовують водні розчини барвників, оскільки методика зводиться до методики визначення зміни концентрації барвника після взаємодії з адсорбентом [254]. Щоправда, молекули барвників володіють великими розмірами і характеризуються відносно сильною міжмолекулярною взаємодією. Крім того, ці молекули характеризуються великими розмірами і мають у своєму складі полярні групи, тому переважно адсорбуються на полярних адсорбентах. Внаслідок цього визначення значення питомої площі поверхні адсорбентів за допомогою поглинання барвників із водних розчинів супроводжується великими труднощами.

Для визначення питомої поверхні за адсорбцією барвників часто рекомендують використовувати розчини метиленового синього (МС). У роботі [255] було показано, що до отриманих значень питомої поверхні потрібно відноситись з певною межею довіри, оскільки метод дає добрі результати лише для певних видів ізотерм. Тому адсорбцію барвників слід розглядати тільки як відносний або оцінювальний метод. Це значить, що оцінка питомої поверхні дослідженого адсорбента може бути зроблена лише шляхом співставлення ізотерми адсорбції вибраного барвника з його ізотермою на стандартному зразку тієї ж хімічної природи [256]. Найкраще, якщо таких барвників використано декілька. Тому якості адсорбентів було використано барвники: МС, бромтимоловий синій водорозчинний (БС), індигокармін (ІГ).



МС широко використовується у різних галузях біології та хімії, є стандартним барвником при аналізі адсорбції АВ. Це гетероциклічна ароматична сполука, яку можна представити хімічною формулою  $C_{16}H_{18}N_3SCl$ . Молярна маса 319,85 г/моль (рис. 2.6).

За кімнатної температури МС зазвичай має вигляд темно-зеленого порошку без запаху, який дає блакитний розчин при розчиненні у воді. Гідратована форма має 3 молекули води на одиницю МС. Метиленовий синій дає рН = 3 у воді (10 г/л) при температурі 25 °С.

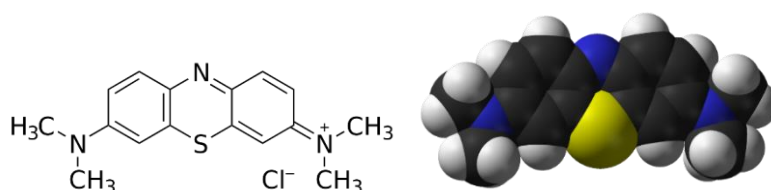


Рисунок 2.6 - Хімічна та 3D структура молекули метиленового синього

Крім того, МС є потужним катіонним барвником з максимальним поглинанням світла близько 665 нм. Специфіка поглинання залежить від властивостей розчину, особливо від метахромазії - формування димерів та агрегатів більш високого порядку в залежності від концентрації та інших взаємодій у водному розчині барвника.

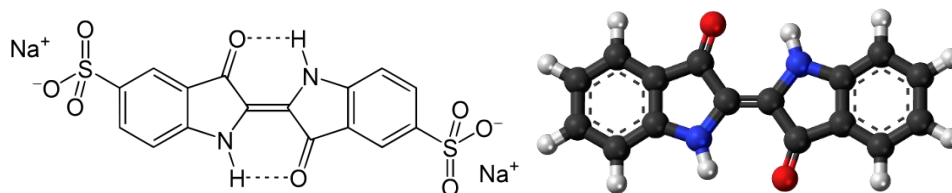


Рисунок 2.7 - Хімічна та 3D структура молекули індигокарміну

ІГ (динатрієва сіль індиго-5,5'-дисульфокислоти) - це неорганічна сіль, яка є харчовим барвником. 0,2 % водний розчин ІГ має синє забарвлення при рН = 11,4 і жовте забарвлення при рН = 13,0. Індигокармін також є окисно-

відновним індикатором, що жовтіє при відновленні. Він також використовується в якості барвника при виробництві капсул. Хімічна формула –  $C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$ , молярна маса 466,36 г/моль (рис. 2.7). Максимум оптичного поглинання – 621 нм.

БС є індикатором показника рН. Він в основному використовується для вимірювання цього показника у розчинах речовин, який є відносно нейтральним (рН близько 7).  $C_{27}H_{27}Br_2O_5S$  має молярну масу 624,38 г/моль (рис. 2.8). Зазвичай він використовується для вимірювання присутності вугільної кислоти в рідині. Максимум оптичного поглинання – 620 нм.

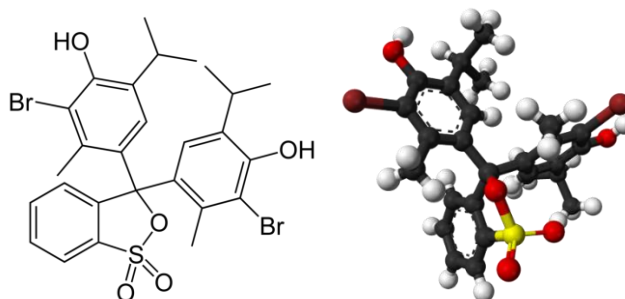


Рисунок 2.8 - Хімічна та 3D структура молекули бромтимолового синього

Дослідження адсорбції барвників було проведено за методикою, описаною у [257], з використанням однопроменевого спектрофотометра СФ-46 з вбудованим мікропроцесором, межі абсолютної похибки при вимірюванні коефіцієнтів пропускання в спектральному діапазоні 400–750 нм становлять не більше 0,5 %. Для вимірювань використано кювети з довжиною оптичного ходу 10 мм.

Для проведення експериментів при дослідженні адсорбції синтезованими біовуглецями з вище перерахованих барвників попередньо були приготовані контрольні розчини з відомою концентрацією для побудови калібрувальних графіків. Калібрувальний графік будувався наступним чином: готувався набір розчинів даної речовини з відомими концентраціями, які охоплюють область можливих змін концентрації цієї речовини в досліджуваному розчині після взаємодії із адсорбентом. Відповідно отримували залежність оптичної густини

від концентрації барвника у розчині, яку моделювали у програмі Origin лінійною залежністю і отримували рівняння з відповідними коефіцієнтами.

Під час вивчення адсорбційних властивостей вугільних матеріалів доводиться мати справу із дисперсією, де в ролі дисперсного середовища виступає розчин барвника, а в якості твердої дисперсної фази – частинки вугілля. Для зменшення негативного впливу частинок, які є додатковими розсіювальними центрами, на кінцеве визначення концентрації барвника, було проведено додаткове розділення такої неоднорідної системи за допомогою центрифугування протягом 10 хв в центрифугі ОПн-8 в режимі 8000 об/хв.

Здатність до адсорбції нафти та нафтопродуктів була здійснена з відібраними видами АВ з використанням наступної методики. Вихідне та модифіковане вугілля висушували, а далі за допомогою просівної машини відбирали фракцію 40–63 мкм. З відібраної фракції виготовляли таблетки діаметром 15 мм та висотою 3–4 мм з додаванням 15 % зв'язуючого компоненту – полівінілденфториду, який є непористою речовиною та не змочується більшістю речовин. Зразки зважували після висушування до сталої маси у сушильній шафі, а далі експонували впродовж доби у нафті, дизельному паливі або гасі та визначали масу після експозиції. Поглинання  $A$  нафти, гасу та дизпалива визначали як відношення маси поглинутої речовини до початкової маси вугілля, яка входила до складу таблетки:

$$A = \frac{m_{\text{погл}}}{m_{\text{вуг}}} * 100\% \quad (2.17)$$

## **2.5 Комплексна методика визначення поляризаційних властивостей активованих вуглеців методами імпедансної спектроскопії, циклічної вольтамперометрії та хронопотенціометрії**

Одним із важливих експериментальних методів дослідження різних систем у останні роки став імпедансний метод, який дозволяє вивчати у змінному електричному полі їхні фізико-хімічні і електрохімічні властивості.

Точність цього методу для широкого діапазону використовуваних частот взаємодіючого із системою сигналу є достатньо високою. Метод дає змогу отримати інформацію як про властивості поверхні, об'єму досліджуваних зразків, міжзеренні контакти, так і про кінетику електрохімічних процесів у зразках [258–261].

Імпедансна спектроскопія – це метод дослідження різних об'єктів, який базується на вимірюванні та аналізі залежностей імпедансу об'єкта від частоти прикладеного зовнішнього змінного струму. В основі імпедансного методу лежить класичний метод передавальної функції. Стан досліджуваного об'єкту змінюється зовнішнім синусоїдальним сигналом і при цьому вимірюється викликаний ним сигнал на виході. Різні об'єкти і процеси характеризуються різними залежностями активного і реактивного імпедансу від частоти, що робить можливим вирішення зворотної задачі - отримання інформації про такі об'єкти і процеси шляхом аналізу частотних характеристик їх відгуку на змінний струм [262].

Із загальної електротехніки відомо, що кожен об'єкт може характеризуватися як активною, так і реактивною складовою опору у залежності від того, яким буде зсув фаз між напругою і струмом при проходженні змінного струму через об'єкт. Об'єднуючою характеристикою цих складових є імпеданс або комплексний опір об'єкта. Його можна подати у вигляді комплексного числа, що дозволяє одночасно враховувати як амплітудні, так і фазові характеристики сигналів:

$$Z = Z' + jZ'', \quad (2.18)$$

де  $Z'$  – дійсна (активна) частина, а  $Z''$  – уявна (реактивна) частина імпедансу. Імпеданс є основою високої інформативності його аналізу в науці, техніці та медицині - в методах імпедансної спектроскопії і імпедансній томографії [256].

Якщо як збурювальний синусоїдальний сигнал з циклічною частотою  $\omega = 2\pi f$  малої амплітуди на вході об'єкта використати змінну напругу  $V(t) = V_0 \sin(\omega t)$ , а сигнал на виході фіксувати як струм  $I(t) = I_0 \sin(\omega t + \theta)$ , що проходить через систему, то імпеданс об'єкта визначиться із співвідношення:

$$Z(\omega) = \frac{V(t)}{I(t)} \quad (2.19)$$

$V_0, I_0$  – амплітуда напруги і струму, відповідно,  $\theta$  – зсув фаз між струмом і напругою. Оскільки відгук об'єктів на змінно струмовий сигнал зумовлений сукупністю багатьох факторів, то імпедансні дані зручно подати у різних координатах, які дають змогу виділити важливі для аналізу деталі. Тому для глибшого розуміння процесів під впливом змінного електричного поля можна досягнути на основі аналізу комплексних величин імпедансу, оберненої до нього характеристики – адмітансу, такої важливої комплексної фізичної величини, як діелектрична проникність тощо [256].

Діапазон частот сучасних імпедансних досліджень становить 50 мкГц – 10 МГц. Рівень робочих сигналів знаходиться в діапазоні 1 – 5 мВ, хоча в деяких випадках з метою забезпечення достатньої лінеаризації доводиться проводити вимірювання і при 50 мкВ. Результати вимірювань імпедансних залежностей найчастіше подають у вигляді діаграм Найквіста та Боде [263]. Перша з них є кривою, побудованою із експериментально вимірянних значень дійсної,  $Re_i$ , та уявної,  $Im_i$ , складових імпедансу  $Z_i$ . Причому прийнято на горизонтальну вісь наносити дані  $Re_i$ , а на вісь ординат  $Im_i$  з від'ємним знаком. Така діаграма (рис. 2.9 а) є стандартною діаграмою для представлення імпедансних вимірювань. Частотні залежності імпедансу представляють у вигляді діаграм Боде. Інакше їх називають ще логарифмічними амплітудно – частотними характеристиками об'єктів і зображають окремо як дві залежності:

$$y_i = \lg A_i; x_i = \lg \omega_i \quad (2.20)$$

$$y_i = -\varphi_i; x_i = \lg \omega_i. \quad (2.21)$$

Разом ці дві залежності несуть в собі повну інформацію, яка міститься в імпедансних даних. Приклад діаграми Боде наведено на рис. 2.9 б.

Проте найважливішим етапом при проведенні імпедансного аналізу є параметрична і структурна ідентифікація робочої моделі, яка відповідає експериментально виміряним даним, дозволяє визначити значення її параметрів, при яких отримується максимальне співпадіння між результатами моделювання і експериментальними даними. Для параметричної ідентифікації використовують спеціалізовані комп'ютерні програми, наприклад ZView 2.

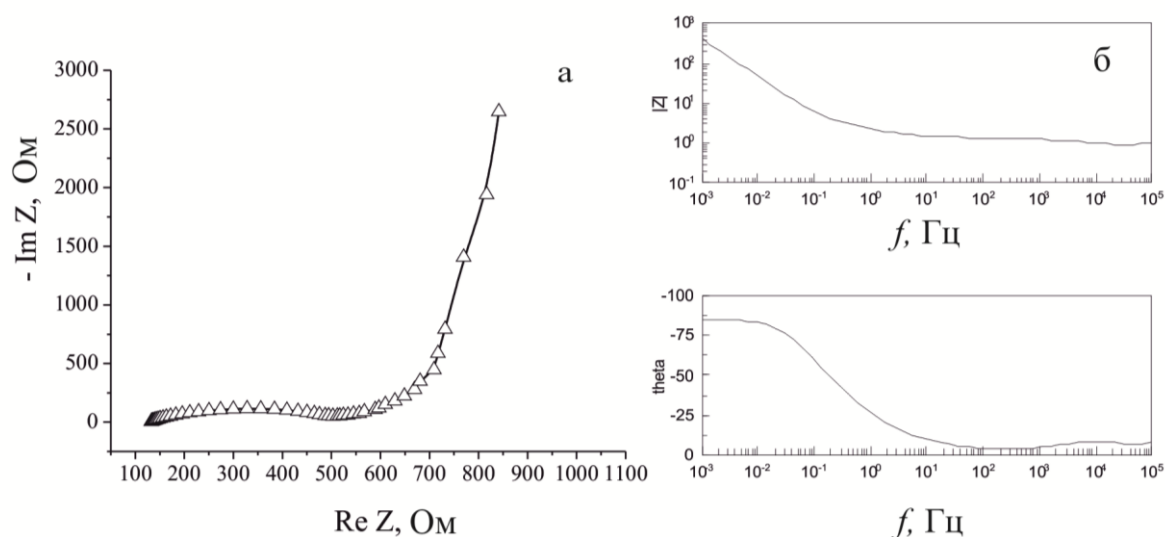


Рисунок 2.9 - Діаграма Найквіста (а) та Боде (б) [256]

Метод імпедансної спектроскопії використовують при дослідженні процесів переносу заряду на фазових границях розділу тверде тіло/електроліт, тверде тіло/газ, іоннопровідних твердих розчинах, як це показано у роботі [264]. За допомогою моделювання еквівалентними електричними схемами метод дає можливість встановити особливості функціонування гетерошарів, оксидних покриттів, встановити вплив на властивості твердих тіл області просторового заряду, встановити стадії протікання корозійних процесів тощо.

Імпедансна спектроскопія при використанні широкого діапазону частот дає змогу глибоко проаналізувати поляризаційні електродні ефекти, іонну провідність як у твердому, так і рідкому середовищі, міжфазові перенесення заряду на межі електрод/електроліт.

Звичайно, для повноти картини, яку дає імпедансний метод дослідження, його доповнюють різними додатковими електрохімічними методами через їх високу чутливість, точність результатів, швидкість проведення аналізу та можливість автоматизації. Одним з таких методів є вольтамперометрія, котра поєднує методи дослідження залежності струму від напруги поляризації, що накладається на досліджувану комірку, коли робочий потенціал електроду значно відрізняється від його рівноважного значення.

Циклічна вольтамперометрія (ЦВА) - класичний електрохімічний метод аналізу. У його основі лежить зміна потенціалу електрода із заданою постійною швидкістю ( $dU/dt$ ), у результаті чого отримуємо залежність  $I(U)$ . За величиною зміни струму і положення піків на кривих ЦВА у залежності від швидкості розгортки потенціалу можна зробити певні висновки про природу протікаючих процесів, їх механізм, кінетику і термодинаміку.

Прямокутна форма ЦВА є характерною для ідеального конденсатора, вона спостерігається найчастіше для вуглецевих електродів у органічному електроліті. Наявність редокс-піку характерна для водних електролітів та ілюструє внесок у процеси заряджання-розряджання ПФГ. Цей факт, наприклад, пояснює значне зниження величини псевдоємності в органічних електролітах порівняно із неорганічними. ЦВА використовують для визначення характеристик КПЕШ, як це показано у роботі [265]. Крім того, методика дає змогу встановити придатність матеріалу електродів різних електрохімічних систем до перезаряджання.

Імпедансні дослідження та вольтамперні вимірювання властивостей синтезованих біовуглеців проводили у трьохелектродній комірці з хлор-срібним електродом порівняння (ХСЕ). Вимірювання здійснювали у частотному діапазоні  $10^{-3}$ – $10^6$  Гц за допомогою імпедансного спектрометра

AUTOLAB PGSTAT-100 з модулями FRA-2 і GPES. Побудову імпедансних моделей здійснювали за допомогою програмного пакету ZView 2.3.

Для визначення розрядної ємності та внутрішнього опору експериментальних СК використано пряму хронопотенціометрію – електрохімічний метод дослідження, заснований на вивченні зміни електродного потенціалу  $E$  у часі при контрольованому значенні струму розрядання електрохімічної комірки (рис. 2.10) [266].

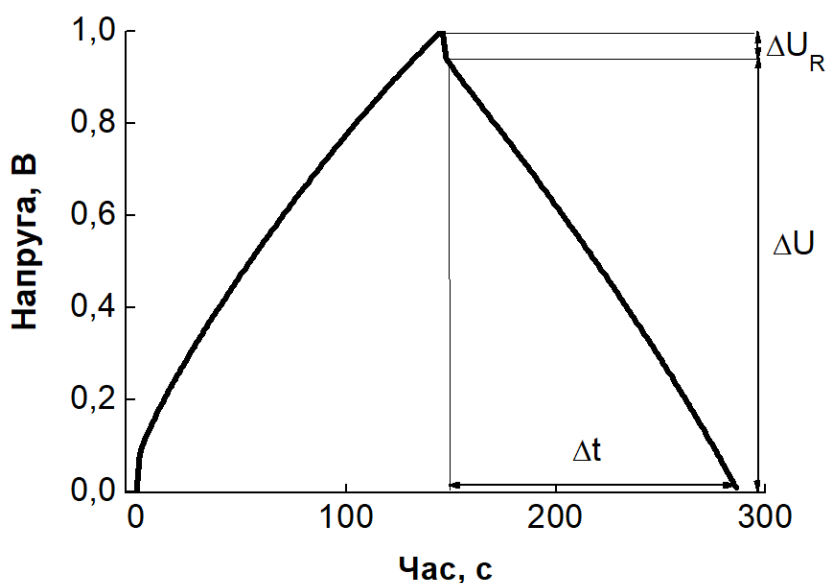


Рисунок 2.10 - Хронопотенціограма – характерна зміна напруги суперконденсаторів за постійних струмів заряду та розряду [266]

Розрядну ємність суперконденсатора  $C$  визначали за співвідношенням:

$$C = \frac{2I\Delta t}{\Delta U_m}, \quad (2.22)$$

де  $I$  – сила струму, при якій відбувається розрядання, А;  $t$  – час розряду, с;  $\Delta U$  – спад напруги при переполяризації комірки, В;  $m$  – активна маса меншого електроду, г.



Стрибок напруги  $\Delta U_R$ , який маємо на кривих розрядження при постійному значенні сили струму (рис. 2.10), є прямим проявом впливу опору досліджуваної системи постійному струму. Під час переполаризації комірки, тобто зміни напрямку проходження струму від заряджання до розрядження і навпаки, відбувається і стрибкоподібна зміна величини напруги на комірці, яка напряму пов'язана із її внутрішнім опором. А це дозволяє розрахувати його значення, використовуючи наступну формулу:

$$R = \frac{\Delta U_R}{\Delta I}. \quad (2.23)$$

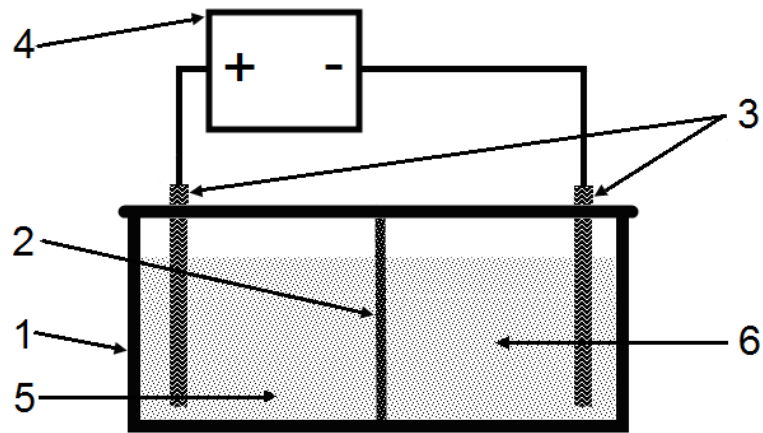
## **2.6 Умови і режими електрохімічної активації води і водних розчинів та обладнання для його реалізації**

Як уже було зазначено у розділі 1, ЕХА водних розчинів можна здійснювати різними способами. У роботі одержання ЕХА водних розчинів проводили за допомогою стаціонарного двокамерного діафрагмового електролізера з постійною напругою на електродах (рис. 2.11) [266]. Цей тип електролізера придатний для активації розчинів з різною початковою мінералізацією та хімічним складом, дає змогу легко змінювати об'єм отримуваних експериментальних зразків і відбирати їх у потрібний момент часу активації.

Корпус електролізера було виготовлено із органічного скла марки ГОСП, що відповідало ГОСТ 17622–72. Особливістю матеріалу корпусу була його інертність до неконцентрованих кислот та лугів, високий питомий опір та відносно добра температурна стійкість до 92 °С. Щоб відбирати проби ЕХА розчинів у нижній частині кожної камери електролізера було вмонтовано зливні крани. Це дозволяло швидко відбирати зразки і з мінімальним перемішуванням розчинів.

Електроди електролізера виготовлено із малозольного середньозернистого графіту марки ГЭ-3, у якому згідно технічного паспорту

відсутні домішки важких металів. Такі електроди характеризуються високою інертністю при електрохімічних процесах.



1 – корпус; 2 – іонопроникна діафрагма; 3 – електроди;  
4 – блок живлення; 5 – аноліт; 6 – католіт

Рисунок 2.11 - Принципова схема стаціонарного двокамерного діафрагмового електролізера [266]

Камери активатора було розділено на дві половини за допомогою діафрагми. У якості останньої використано як іонопроникну діафрагму з лляної тканини, яка традиційно використовується у побутових електролізерах типу ЕАВ, так і напівпроникну діафрагму з поліпропілену нетканого марки FS 2226–14Е, яка використовується у багатьох промислових електролізерах [55, 60, 61].

Для активації використано: водопровідну воду відповідно до ДСанПіН 2.2.4–171–10 «Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною», дистильовану воду відповідно до ГОСТ 6709–72 «Вода дистильована. Технічні умови» та 0,0001–0,1 М розчини натрію хлористого марки ч, калію хлористого марки ч, натрію вуглекислого марки хч, натрію двовуглекислого марки хч та амонію хлористого марки ч у дистильованій воді. Такий діапазон концентрацій вибрано з наступних міркувань. Під час ЕХА розчинів з початковою концентрацією, меншою за 0,1 М, товщина іонної атмосфери, що оточує іони електролітів у розчині, перевищує радіус іона та

включає велику кількість молекул води. Утворені під час ЕХА метастабільні частинки володіють вищим зарядом, ніж іони у неактивованих розчинах. Вони оточені більшими гідратними оболонками, структура яких визначається знаком, величиною та просторовим розташуванням заряду активної частинки. Іон-гідратні оболонки активованих частинок забезпечують електронейтральність розчину та дають змогу високозарядженим частинкам існувати у ЕХА розчині, зберігаючи при цьому надлишкову енергію впродовж тривалого часового проміжку. Якщо ж концентрація іонів у вихідному розчині перевищує 0,1 М, то взаємний вплив таких іонів повністю визначається властивостями розчину, практично виключаючи можливість довготривалого збереження структурованих об'ємних гідратних оболонок навколо високозаряджених продуктів ЕХА [266].

Крім досліджень ЕХА розчинів у лабораторному електролізері, частина досліджень у роботі виконана з використанням побутового електролізера типу ЕАВ-6. Для проведення експериментальних досліджень конструкцію електролізера ЕАВ-6 було змінено шляхом відключення однієї з катодних камер і системи температурного контролю глибини активації. Основні характеристики використаних у роботі електролізерів показано у табл. 2.2. Використання різних з геометричної точки зору електролізерів дозволяло проводити дослідження ЕХА у широкому діапазоні напруженостей електричного поля (600–4000 В/м) за незначної зміни густини електричного струму (0,5–1,5 А/дм<sup>2</sup>).

При виконанні експериментальних досліджень з активації водопровідної води і водних розчинів контрольованого хімічного складу різницю потенціалів між електродами електролізера від 30 до 200 В задавали за допомогою блоку постійної стабілізованої напруги ПСИП-500. Оскільки дистильована вода характеризується суттєво меншою електропровідністю у порівнянні із водопровідною чи водним розчином з певним вмістом розчинених солей, то для ефективної ЕХА такої води було взято різницю потенціалів у 600 В. Такі умови

активації давали змогу отримати високоактивні розчини при низькій густині струму.

Таблиця 2.2 - Основні параметри використаних у роботі електролізерів

Параметр електролізера	Лабораторний електролізер № 1	Лабораторний електролізер № 2	ЕАВ-6 (модифікований)
Принцип дії	Стаціонарний комірковий	Стаціонарний комірковий	Стаціонарний комірковий
Спосіб розділення	Діафрагмовий	Діафрагмовий	Діафрагмовий
Режим живлення	Постійна напруга	Постійна напруга	Постійна напруга
Кількість робочих камер, шт.	2	2	2 (3)
Об'єм електролізера, л	3	0,150	4 (6)
Площа контакту електродів з розчином, см <sup>2</sup> /електрод	120	23	120
Площа діафрагми, см <sup>2</sup>	140	30	140
Міжелектродна відстань, см	16	3,5	13,5
Напруга живлення, В	100–250	30–150	220
Напруга живлення (дистильована вода), В	—	600	—

Після отримання активовані розчини знаходяться у метастабільному стані. Це означає, що параметри таких розчинів будуть змінюватися у часі, а отже, важливим залишається питання збереження властивостей розчинів та їх коректне вимірювання. Важливо у першу чергу врахувати, а при змозі – усунути, вплив зовнішніх факторів, наприклад, вплив освітлення, температури, відносної вологості тощо [267, 268]. У випадках, коли здійснити вимірювання параметрів ЕХА розчинів одразу після отримання було неможливо, то для

забезпечення мінімальних умов збереження метастабільних властивостей зразки поміщали у скляну колбу об'ємом 50–100 мл з притертим корком. Колби поміщалися у окремі комірочки у непрозорому боксі.

Якщо необхідно було провести довготривалі вимірювання із активованими розчинами, то зразки поміщалися у затемнені посудини ємністю 1 л, а самі посудини – у термостабілізований пінопластовий бокс. Враховуючи рекомендації, які подано у роботі [225], зразки аноліту та католіту зберігалися окремо.

## **2.7 Методика проведення досліджень клиновидної дегідратації розчинів**

Метод дослідження процесів висихання крапель отримав назву клиновидна дегідратація. Цей метод полягає у висушуванні крапель рідин при кімнатній температурі на знежиреній скляній підкладці, який дозволяє нескладним комплексом досліджень отримувати значну інформацію про склад та особливості взаємодії між компонентами рідин. Структурна еволюція крапель, які висихають, являє собою складний багатостадійний процес, який умовно можна поділити на дві стадії: це явища, що відбуваються під час випаровування вільної води, і структуроутворення [269–271]. Особливу увагу вчені звернули на біологічні рідини, оскільки дослідження їх методом клиновидної дегідратації можна діагностувати захворювання, їх стадії, та загострення, не вимагаючи при цьому складного обладнання, достатнім є використання звичайного лабораторного мікроскопа зі збільшенням у 20 – 200 разів [270].

Метод клиновидної дегідратації дозволяє отримати діагностичні дані, що дозволяють виявляти патологічні відхилення на ранніх етапах захворювання, що недоступно іншим сучасним методам дослідження. За виглядом фацій можна виявити хронічні захворювання, на рис. 2.12 представлені фації сироватки крові людини.

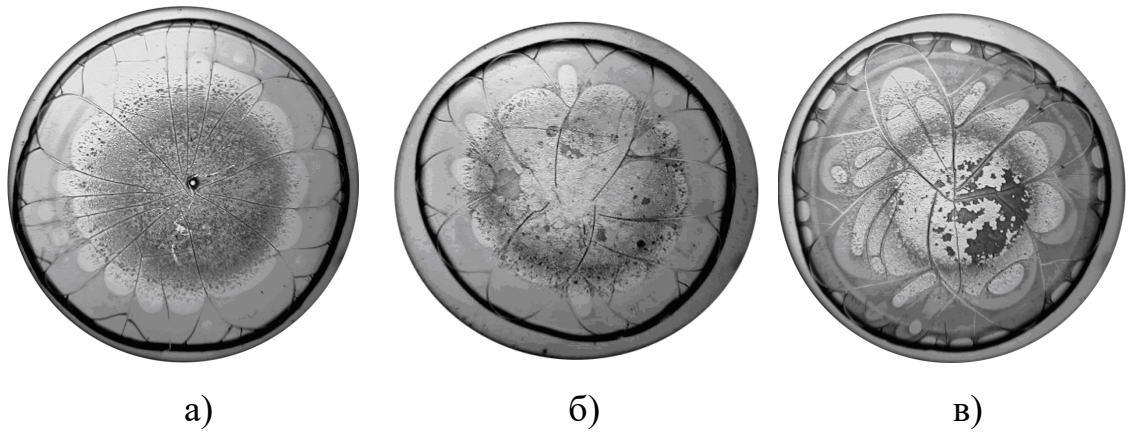


Рисунок 2.12 - Зразки висушених крапель сироватки крові здорової людини (а) та людей з хронічними захворюваннями (б, в) [270]

Через ряд факторів, серед яких висока чутливість, невимогливість до складного обладнання, великий обсяг матеріалу для аналізу, метод клиноподібної дегідратації має незаперечні переваги. До його недоліків можна віднести те, що процес розпізнавання структур дегідратованої плівки відбувається якісно, а не кількісно, і залежить від досвіду і навичок «читання» малюнку оператором. Автоматизований аналіз зображень дозволив би усунути ці недоліки, істотно зменшити час і суб'єктивізм оцінки, підвищити точність результатів і звільнити від одноманітної рутинної праці. Однак особливістю систем автоматизованого розпізнавання образів є велика інформаційна ємність, викликана невизначеністю зображень, що і представляє основну складність. Кількість методів і підходів до розпізнавання і обробки зображень, відомих на сьогодні, досить велика, і їх число постійно зростає. Для розпізнавання структур фацій біологічних рідин, що володіють складним малюнком, необхідно вибрати (або розробити) такі з них, які б оптимально виділяли важливі з діагностичної точки зору характерні особливості [270].

Враховуючи у першу чергу медичні потреби діагностичного плану, найчастіше методом клиновидної дегідратації проводили дослідження сироватки крові людини. Тому чимало ефектів, які спричинюють вплив на біооб'єкти, досліджують власне на моделі сироватки крові людини. Її білковою

складовою можуть виступати різні білки – людський сироватковий альбумін, бичачий сироватковий альбумін, яєчний альбумін тощо [269, 272–274].

Експериментальне вивчення біологічної активності ЕХА розчинів у роботі проводили на модельному розчині сироватки крові людини, яка складалася із сироваткового людського альбуміну або яєчного альбуміну, солі натрію хлориду марки чда та дистильованої води (контрольний розчин), ЕХА розчинів дистильованої води або взятих окремо, або у суміші один з одним у певній пропорції. Розчини готувалися безпосередньо перед проведенням досліджень висихання фацій, компоненти модельного розчину додавали у наступному співвідношенні (умовна норма): 7 мас. % яєчного або сироваткового альбуміну, 0,9 мас. % натрію хлориду, 92,1 мас. % води.

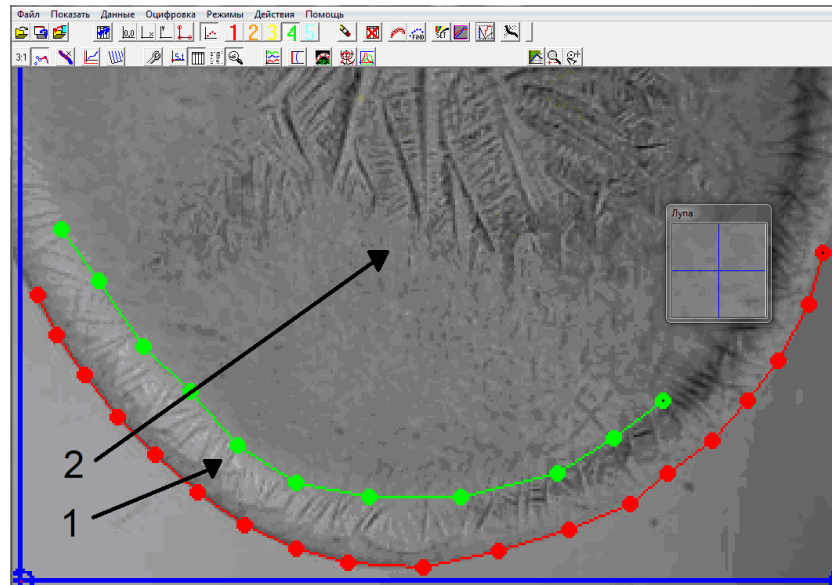
Для отримання моделі сироватки крові із певними відхиленнями, змішували білок, NaCl та воду у різних пропорціях. Було використано такі пропорції між компонентами у масових відсотках:

- 1) 1 % яєчний альбумін, 0,9 % сіль NaCl, 98,1 % води;
- 2) 3 % яєчний альбумін, 0,9 % сіль NaCl, 96,1 % води;
- 3) 10 % яєчний альбумін, 0,9 % сіль NaCl, 89,1 % води;
- 4) 15 % яєчний альбумін, 0,9 % сіль NaCl, 84,1 % води;
- 5) 7 % яєчний альбумін, 0,5 % сіль NaCl, 92,5 % води;
- 6) 7 % яєчний альбумін, 1,5 % сіль NaCl, 91,5 % води;

Для формування фацій на горизонтально розташоване знежирене предметне скло наносили краплини модельного розчину об'ємом 10–20 мкл, що давало у підсумку фацію діаметром 5–7 мм. На кожне скельце наносили по три краплини одного розчину. Підготовлений зразок поміщався у чистий бокс та перебував там впродовж 18–24 год за стандартних умов. Під час зберігання зразків виключали можливість інтенсивного руху повітряних мас та потрапляння на зразки прямих сонячних променів [266].

Отримані фації вивчали за допомогою цифрового фото-об'єктива eTREK DCM 220, який був вмонтований у мікроскоп МБС-10. Дослідження здійснювали при відбитому світлі, збільшення оптичної системи становило від

$\times 21$  до  $\times 126$ . Отримане цифрове зображення мало роздільну здатність  $1600 \times 1200$  і далі оброблялося за допомогою програмного забезпечення для роботи із фотографіями Grafula 3.



1 – білковий валик; 2 – білково-сольова зона

Рисунок 2.13 - Вікно програми аналізу цифрових зображень фацій модельних біологічних розчинів [266]

Аналіз отриманого зображення проводили в два етапи у напівавтоматичному режимі (рис. 2.13). На першому етапі аналізу виконували автоматичне розпізнавання меж окремих елементів фації: зони білкового валика, контурів сольових кристалів тощо. Для цього за допомогою інтелектуальної маски визначали розширену область пошуку, а уточнення меж окремих елементів проводили у режимі контрастної фільтрації. За потреби, результати автоматичного розпізнавання меж корегували в ручному режимі. На наступному етапі аналізу переводили умовні (піксельні) координати елементів фації у геометричні для визначення їх реальних розмірів. Як перевідний коефіцієнт використано співвідношення між умовними та геометричними координатами сусідніх міток на зображенні об'єкт-мікрометра ОМО з ціною поділки  $0,01$  мм [266].



Також методом клиновидної дегідратації проведено дослідження впливу на модельний розчин сироватки крові людини різних НЧ - заліза, міді та їх сполук.

НЧ заліза і оксиду заліза володіють унікальними суперпарамагнітними властивостями, тому їх застосовують у багатьох біомедичних напрямках, таких як контрастне посилення при магнітно-резонансній томографії, магнітно-рідинній гіпертермії, доставка лікарських засобів, клітинна сепарація, відновлення тканин, детоксикація біологічних рідин тощо. НЧ нуль-валентного заліза ( $Fe^0$ ) мають високу активність у окисно-відновних процесах і все більше застосовуються для очищення навколишнього середовища від забруднювачів органічного та неорганічного походження [275]. Однак токсикологічні наслідки, які при цьому можуть виникати в екосистемах, залишаються маловідомими. Так, нещодавно показано, що наночастинки  $Fe^0$  через здатність знижувати вміст кисню та стимулювати утворення вільних радикалів шляхом окиснення металічного заліза ( $Fe^0$ ) до  $Fe^{2+}$  та  $Fe^{3+}$  можуть викликати порушення життєдіяльності фауни ґрунтів і водойм та потенційно загрожувати екологічному стану місцевостей, де вони застосовуються. Також можуть нести шкоду здоров'ю людей. Часткове або повне окиснення наночастинок  $Fe^0$  призводить до пониження їхньої окисно-відновної активності, що ймовірно понижує токсичність відносно клітинних культур. Отже, не дивлячись на те, що засоби на основі нанозаліза затверджені до медичного застосування в багатьох розвинутих країнах і використовуються як лікарські та діагностичні нанопрепарати, а також в екологічній сфері в рамках новітніх проектів, спрямованих на знешкодження забруднювачів навколишнього середовища, у цілому ще недостатньо даних стосовно їхньої біобезпечності, а також тонких механізмів взаємодії з біологічними об'єктами.

Мідь бере участь у перебігу багатьох важливих метаболічних процесів, а з іншого - проявляє значну бактеріостатичну та бактерицидну активність завдяки ушкодженню плазматичних мембран, нуклеїнових кислот та деструкції протеїнів. Механізм антибактеріальної дії міді заснований переважно на порушенні структури ДНК бактерій. НЧ міді проявляють виражену

біоактивність, у тому числі бактеріостатичну та бактерицидну дію. Препарати міді, введені в організм тварин у вигляді НЧ, характеризуються пролонгованою дією та меншою токсичністю у порівнянні із солями. Антибактеріальна активність НЧ міді коливається у широкому діапазоні концентрацій від 0,001 мг/мл до 1 мг/мл [276].

В якості об'єкта дослідження в роботі використовувались водні розчини сироваткового альбуміну людини з НЧ. Розмір НЧ Fe та Cu становив 40 і 20 нм відповідно та їх цитрати мали розмір частинок близько 200 нм, який зменшувався за рахунок часткової розчинності цитратів у воді. НЧ металів отримані в хімічній реакції відновлення, а їх цитрати – на основі ерозійно-вибухової нанотехнології за методом Каплуненка-Косінова.

Досліджувані розчини готувалися із 10 %-ого водного розчину сироваткового альбуміну людини наступним чином:

- 1) водний розчин альбуміну – дистильована вода, у співвідношенні 1:10.
- 2) отриманий 1 %-ий водний розчин альбуміну – розчин НЧ.

Досліджувані розчини:

- 1 %-ий водний розчин альбуміну та НЧ Феруму (40 нм).
- 1 %-ий водний розчин альбуміну та НЧ Купруму (20 нм).
- 1 %-ий водний розчин альбуміну та цитрату Феруму.
- 1 %-ий водний розчин альбуміну та цитрату Купруму.

Отримані розчини були поміщені в закриті пробірки ємністю по 5 мл, для інкубування тривалістю в 2 години. Для порівняння структурних особливостей утворених фацій використано додатково 1 % і 7 % розчини альбуміну у воді.

Заздалегідь були підготовлені предметні скельця, вони були очищені та знежирені. Предметне скельце розміщувалося під об'єктивом мікроскопу строго горизонтально. Поступово на кожне скельце наносили по 5 краплин підготовленого розчину і проводили дослідження кінетики висихання фацій шляхом щосекундного їх фотографування. Після утворення фацій предметне скельце розміщували для остаточного висихання краплин на горизонтальній поверхні у місці, де немає прямого попадання сонячних променів та відсутні

рухи повітряних мас. Так зразки досихали впродовж доби при кімнатній температурі і при відносній вологості повітря 70–80 %.

## **2.8 Методики оптичних досліджень активованих водних розчинів та розчинів білків з наночастинками**

У роботі основні дослідження спектрів оптичного пропускання, збудження та люмінесценції розчинів проводили за допомогою спектрофлуориметра Solar CM 2203. Спектрофлуориметр Solar CM 2203 призначений для вимірювання спектрів хемілюмінесценції, відносного квантового виходу, а також спектрів флуоресценції, фосфоресценції, пропускання і поглинання рідких та твердих зразків. Важлива особливість приладу – використання двох подвійних монохроматорів, що гарантує високу точність вимірювань. Крім того, даний спектрофлуориметр автоматично підтримує постійним виділений спектральний інтервал у всьому діапазоні сканування, що істотно підвищує достовірність отримуваних результатів вимірювань при реєстрації широкодіапазонних спектрів. Виміряні спектри відображаються в істинному вигляді у відносних квантових одиницях. Спектральний діапазон у режимі спектрофлуориметра становить 220–820 нм, а у режимі спектрофотометра – 220–1100 нм.

З роботи [277] відомо, що спектри збудження люмінесценції води мають декілька максимумів при збудженні світлом у діапазоні 200–400 нм. Внаслідок такого впливу буде спостерігатися люмінесценція чистої води, яка матиме складний спектр. На цьому спектрі можна виділити дві смуги - короткохвильову з максимумом близько 360 нм і довгохвильову з максимумом біля 410 нм. Причому, така характерна люмінесценція спостерігається як для природної, так і для дистильованої води. Важливим висновком роботи [277] є те, що вода характеризується широкими смугами збудження, ці смуги мають декілька максимумів (при 240, 260, 280 та 310 нм). Це означає, що для коректних висновків потрібно підібрати експериментальним шляхом такі

довжини хвиль збудження, щоб у результаті отримати або короткохвильову, або довгохвильову люмінесценцію. Спектри збудження люмінесценції та спектри люмінесценції вимірювали у повільному режимі сканування з кроком зміни довжини хвилі у 1 нм, а спектри пропускання вимірювали у середньому режимі сканування з кроком зміни довжини хвилі у 2 нм. Дослідження здійснювали у кюветах типу КУ-1 із кварцового скла з довжиною оптичного ходу 10 мм, оскільки таке скло порівняно зі звичайним склом може вносити менший вклад у поглинання і люмінесцентні процеси [278].

Частина спектрів оптичного пропускання досліджуваних зразків вимірювали за допомогою спектрофотометра СФ-46. Спектрофотометр СФ-46 призначений для вимірювання спектрів пропускання та оптичної густини рідин та твердих речовин у спектральному діапазоні 190–1100 нм. Важливою особливістю приладу є те, що диспергуючим елементом є дифракційна решітка зі змінним кроком та криволінійним штрихом. Це дозволяє проводити дослідження спектрів з можливістю плавної зміни довжини хвилі і, що найважливіше, однаковою точністю встановлення довжини хвилі у всьому спектральному діапазоні. Внаслідок цього гранична допустима абсолютна похибка вимірювання коефіцієнту пропускання не перевищує 0,5–1 %. Дослідження спектрів пропускання проводили з кроком 3 нм у спектральному діапазоні 200–400 нм, оскільки у ній проявляються особливості спектрів пропускання водних розчинів, зумовлені як власним, так і домішковим поглинанням води [279–281]. Досліджувані розчини як і у випадку вимірювання люмінесценції також поміщали у кювети із кварцового скла типу КУ-1 з довжиною оптичного ходу 10 мм. Оскільки спектрофотометр СФ-46 – двопроменевий, то отримані спектри оптичного пропускання нормували за спектром дистильованої води.

Для приготування водних розчинів білка з НЧ використовувався сироватковий альбумін людини у концентрації 10 г/л. Для досліджень цей розчин розводився бідистильованою водою до концентрації 1 г/л. З такого розчину відбирали по 1,15 мл і додавали до кожної відібраної порції відповідно:

1. 0,15 мл розчину НЧ Феруму концентрацією 10 мг/мл. Усереднені розміри частинок Феруму становили 40 нм.

2. 0,15 мл розчину цитрату Купруму концентрацією 2 мг/мл. Усереднені розміри частинок цитрату Купруму становили 200 нм.

3. 0,30 мл розчину цитрату Феруму концентрацією 1 мг/мл. Усереднені розміри частинок цитрату Феруму становили також 200 нм.

Отримані розчини інкубували при кімнатній температурі впродовж 2 год.

Люмінесценція білків може бути обумовлена амінокислотами, що входять до складу поліпептидного ланцюга макромолекул (власна люмінесценція), простетичними групами, пов'язаними з білковою частиною складних ферментів, хімічно приєднаною міткою (барвником), а також зондом (зондова люмінесценція). Власна люмінесценція білка обумовлена в цілому амінокислотами, що мають ароматичний радикал, а значить це - триптофан, тирозин, гістидин, фенілаланін. Поглинання цих амінокислот в області 250 – 300 нм досить значне, пептидний зв'язок поглинає в області більше 220 нм. Включення ароматичних амінокислот до складу білків супроводжується невеликим зрушенням в «червону» область спектру, при цьому злегка збільшується поглинальна здатність хромофорів [282]. Оскільки область оптичної активності білків – це фіолетова і ультрафіолетова область спектру, то для проведення експериментів, як і у попередніх випадках, використовували кювети з кварцового скла типу КУ-1. В усіх випадках вимірювання проводили за стандартних умов, а температура досліджуваних розчинів становила  $20 \pm 2$  °С.

## **Висновки до розділу 2**

1. На основі аналізу статистичних даних показано, що рослинництво України щорічно генерує великі обсяги різноманітних відходів та залишків, основна маса яких залишається незадіяною і підлягає утилізації. З метою отримання АВ, придатного до застосування у різних природоохоронних

технологіях і водопідготовці, обрано качани, стебла і листя кукурудзи та жом із цукрових буряків. Для піролізу та подальшої фізичної активації АВ з/без додаткового хімічного активатора розроблено експериментальну установку та відпрацьовано режими синтезу. Описано розроблені методики модифікування за допомогою УЗ опромінення у кавітаційному і докавітаційному режимах синтезованого АВ.

2. Описано розроблені під керівництвом автора дисертації конструкції електроактиваторів і методики дослідження електрохімічних процесів у виготовлених пристроях. 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>).

3. Здійснено розробку експериментальних пристроїв та опис методик дослідження процесів водопідготовки і водоочистки для ЕКБ технологій. Зокрема описано методику клиновидної дегідратації для оцінювання впливу зовнішніх факторів на живі організми, описані адаптовані комплексні методики дослідження структури та морфологічних особливостей вугільних матеріалів з метою визначення шляхів їхнього модифікування для збільшення адсорбційної ємності відносно різних забруднень НС, покращення електросорбції іонів з водних розчинів у системах накопичення заряду чи ємнісних очищувачах води. Описано умови та методики вимірювання параметрів водних розчинів, електрохімічних, адсорбційних і оптичних вимірювань.

Матеріал розділу викладено у публікаціях автора [236, 237, 238, 244, 245, 258, 259, 260, 261].

### РОЗДІЛ 3

## НАУКОВО-МЕТОДИЧНІ ЗАСАДИ ЕКОЛОГІЧНОГО МОНІТОРИНГУ ВПЛИВУ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ З НАНОЧАСТИНКАМИ НА БІОБ'ЄКТИ

### 3.1 Токсичний вплив наночастинок на здоров'я людини

Людина, як і інші живі організми, постійно стикається у процесі своєї життєдіяльності з водними розчинами, які мають у собі розсосереджені НЧ. У першу чергу такими НЧ природного походження є глини, різноманітні мінерали та продукти життєдіяльності бактерій. Частина з цих НЧ використовувались людством протягом століть цілково, частина була у контакті з людиною випадковою, але за останні кілька десятиліть відбувся перерозподіл наявних НЧ за рахунок розвитку технологій, заснованих на виробництві і використанні НЧ. Тобто поряд з природними постали штучно створені ШНЧ. І саме потрапляння цих ШНЧ у водне середовище може призвести до різних перетворень і процесів, які і визначатимуть їх подальший вплив на екологічні системи [164]. Розуміння цих процесів і перетворень має вирішальне значення для контролю за розповсюдженням ШНЧ і дає можливість встановити їхній рівень токсичності. Однак як було вже зазначено у розділі 1, токсичність НЧ залежить від багатьох факторів, пов'язаних як з властивостями самих НЧ, так і з тим, як вони потрапляють в навколишнє середовище та як взаємодіють з вибраним модельним організмом [165]. Тому постає потреба розробок науково-методичних засад екологічного моніторингу впливу НЧ на різні модельні організми чи модельні розчини, які моделюють рідкі тканини живих організмів. Найчастіше у якості останньої використовують модель сироватки крові людини.

Прямий чи опосередкований вплив ШНЧ становить серйозний ризик для здоров'я людини. Надходження НЧ до організму людини не відрізняється від

надходження інших забруднень і відбувається через дихальні шляхи, шлунково-кишковий тракт, шкіру і слизові оболонки [179].

Якщо брати до уваги надходження НЧ через водне середовище, то пряма взаємодія зазвичай відбувається при контакті з водою, що містить якусь кількість ШНЧ, наприклад, такою як промислові стоки, що скидаються у водні системи. В загальному випадку до прямих контактів можна віднести контакт через шкіру, споживання забрудненої питної води або вдихання водних аерозолів [283, 284]. Споживання риби та молюсків є прикладом непрямого впливу ШНЧ через водне середовище на людину. Слід додати, що молюски мають здатність накопичувати НЧ як природного походження, так і штучно виготовлених при їх попаданні у осади [285].

Завдяки своїм дуже малим розмірам НЧ можуть проникати через біологічні мембрани і потрапляти в клітини, тканини, органи легше, ніж частинки мікро і макророзмірів. Надходячи до організму, НЧ здатні пошкоджувати біомембрани, порушувати функції біомолекул, зокрема молекул генетичного апарату клітини і клітинних органел, дискоординувати регуляторні процеси і призводити до загибелі клітини. НЧ проникають крізь клітини епітелію, поширюються по ходу відростків нервових клітин, кровоносних і лімфатичних судин. При цьому вони вибірково накопичуються в різних типах клітин і в певних клітинних структурах. Настільки висока проникаюча здатність не тільки робить НЧ найціннішим лікарським компонентом, але й підвищує їхню потенційну небезпеку для здоров'я людини [179].

На жаль, реальних фактів негативного впливу на здоров'я людини, пов'язаних із наявністю НЧ у водному середовищі, все ще бракує і важко проаналізувати кожен конкретний випадок, оскільки НЧ змінюють свої властивості у водному середовищі [286].

Незалежно від шляху надходження НЧ у організм людини, вони на першому етапі потрапляють у кровоносну систему. Після потрапляння у кровоносну систему НЧ з кров'ю розносяться по всьому організму і можуть накопичуватися в кістковому мозку, центральній і периферичній нервовій



системах, органах шлунково-кишкового тракту, легенях, печінці, нирках, лімфатичних вузлах, мати тривалий період напіввиведення. НЧ діаметром більше 40 нм за розміром співмірні з великими протеїнами, які можуть формувати з ними різні комплекси в залежності від властивостей поверхні. Як наслідок, комплекси можуть мати іншу біокінетику, активність і навіть функцію. Якщо частинка не розпадається, а її розмір понад 5 нм, вона не виводиться через нирки і, таким чином, може викликати більш виражені ушкоджуючі ефекти в організмі. Вивільнення медіаторів запалення внаслідок накопичення НЧ в легенях може стати причиною гіперкоагуляції крові і збільшити кардіоваскулярний ризик. Розвиток атеросклерозу також пов'язують з впливом НЧ [179].

НЧ, потрапивши в кров, лімфу або будь-яку іншу біологічну рідину, покриваються шаром білків, які весь час знаходяться в розчині та адсорбуються на поверхні частинок. Внаслідок цього модифікуються як властивості самих частинок, так і білків. Основні білки, що прикріплюються до НЧ, це альбумін, імуноглобуліни, фактори комплементу, фібриноген та аполіпопротеїни. Також встановлено, що білки та інші органічні речовини збільшують розчинність НЧ (наприклад, оксиду цинку, міді) [287]. Отже, аналіз взаємодії НЧ з білками може дати багато інформації про токсичність такого впливу [288]. Але для цього потрібно порівняти характеристики модельного розчину білка з умовним поняттям «норма» і розчину білка з певними «патологіями». Для цього використано метод клиновидної дегідратації і оптичні методи досліджень.

### **3.2 Аналіз модельного розчину сироватки крові при порушенні її складу**

Сироватка крові – складна колоїдна система, 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 [289]. В інтересах практичної лабораторної діагностики розроблено поняття

норми або нормального складу – діапазон концентрацій, що не свідчить про захворювання. Саме виходячи із поняття норми і були запропоновані та досліджені водно-сольові розчини білку. Таким чином, наші модельні розчини (тобто розчини, які моделюють сироватку крові людини у нормі та при патологіях) можна умовно поділити на дві групи:

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

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

### **3.2.1 Дослідження модельного розчину сироватки крові при зміні вмісту солі**

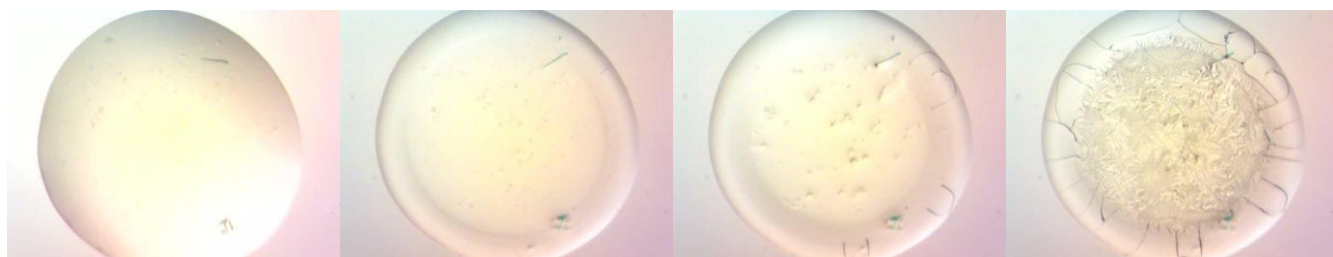
На рис.3.1 а) –д) наведено фотографії фацій білково-сольових розчинів, які мають у своєму складі 7 % білка, але різну концентрацію солі. Для порівняння на рис.3.1 а) показано фації розчину білка без солі. Для кожного випадку наведено по 4 фотографії – початкова крапля на підкладі, дві проміжних краплі під час висихання – формування білкового валика і початок кристалізації, кінцева повністю суха фація. З одержаних фотографій маємо підтвердження наступних положень, які відзначено нами у розділі 1, а саме, що у фації утворюються три зони – білковий валик по зовнішньому краю, зона білково-сольова проміжна і центральна зона сольових структур. Білки складаються приблизно з 22 різних амінокислот і мають молекулярну вагу більше 15 000. Амінокислоти мають як гідрофобні, так і гідрофільні частини, об'єднуючись в білок, вони розташовуються так, щоб гідрофобні частини молекул знаходилися всередині, а гідрофільні – ззовні. Тому перебуваючи у водному розчині, білкові молекули набувають квазісферичної форми. За рахунок різниці коефіцієнтів дифузії іонів солі та білку [274] у приблизно 14 разів і маємо отримувану картину при висиханні колоїдного розчину.



а)



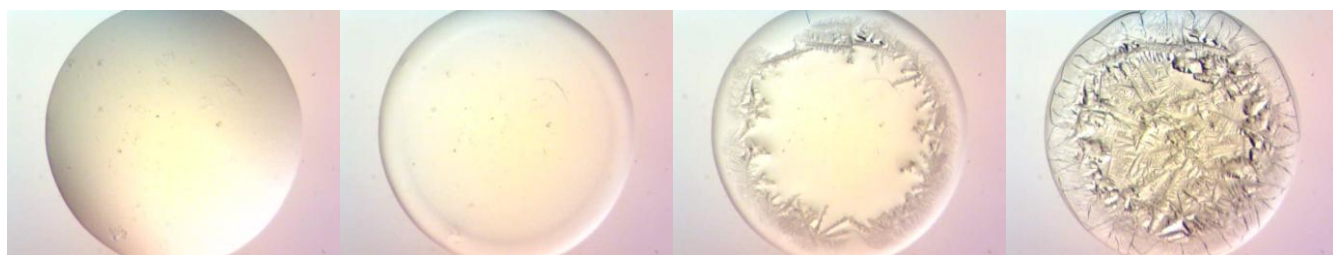
б)



в)



г)



д)

Рисунок 3.1 - Фотографії фацій, отриманих з 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 %

Як видно з отриманих фотографій на рис. 3.1, візуально ширина білкового валика практично не змінюється, однак аналіз за допомогою програми Grafula 3 показує, що з ростом концентрації солі усереднена ширина білкового валика буде зменшуватися (Табл. 3.1). Це підтверджує ідею, висунуту в роботі [290]. Коротко її суть наступна – на картину фації з білково-сольового розчину має вплив не лише вміст білка, але і співвідношення концентрацій білок – сіль. І це має спричиняти зменшення ширини білкового валика при зростанні концентрації солі. Слід додати, що умови одержання фацій і у нас, і у аналізовані роботі [290] були ідентичними.

Таблиця 3.1 - Відношення площі білкового валика до площі фацій для різних концентрацій солі (усі дані – у мас. %)

Водний розчин	Відношення площі білкового валика до площі фації
7 % білок	0,538
7 % білок+0,1 % NaCl	0,492
7 % білок+0,5 % NaCl	0,406
7 % білок+0,9 % NaCl	0,389
7 % білок+1,5 % NaCl	0,363

Ще один ефект, який спостерігається на рис. 3.1 в) – д) – це утворення кристалів солі різної форми при висушуванні фацій. Це означає, що створюються умови для нерівноважного росту кристалів – ростуть кристали у формі дендритів, однак утворюється і незначна кількість кристалів кубічної форми, як при рівноважному рості (рис. 3.1 а)). Дендрити мають фрактальну будову, яку можна чітко спостерігати високих значеннях збільшення мікроскопа. Для таких вимірювань було використано електронний мікроскоп (рис. 3.2 а), б)), збільшення становило 2000 – 5000 разів.

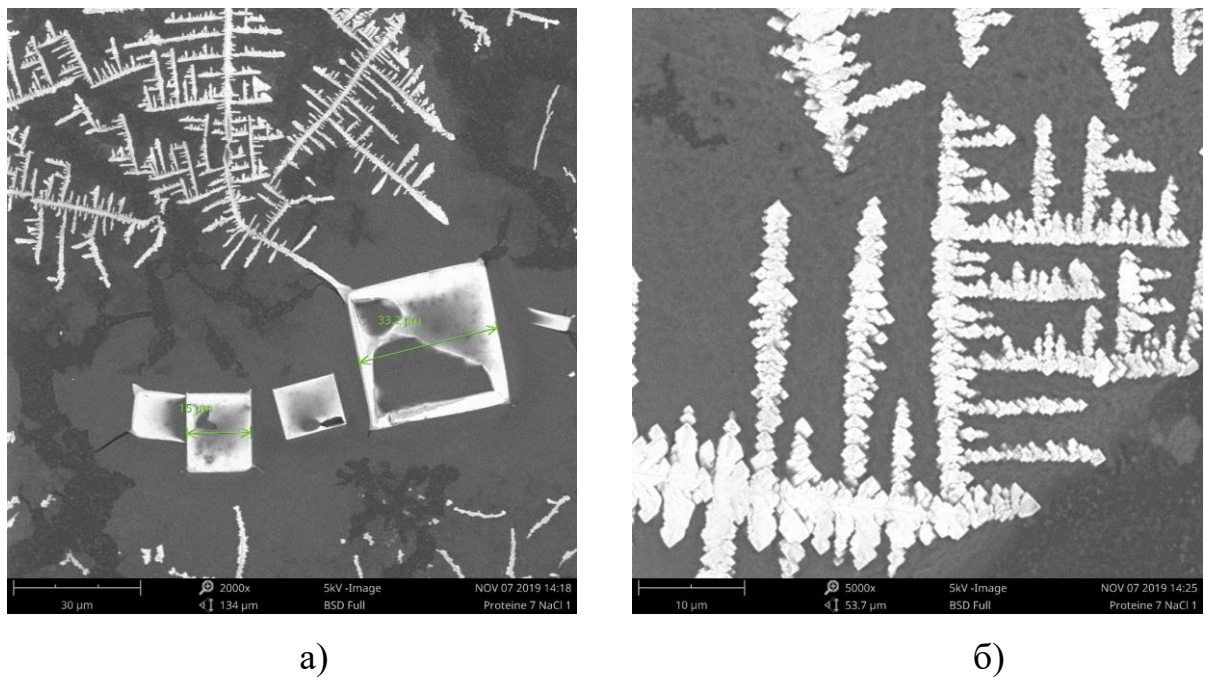


Рисунок 3.2 – Електронні фотографії кристалів NaCl у фаціях водно-сольового розчину білка (7 мас. %) з вмістом солі 0,9 мас. %

Умови росту є залежними від вмісту солі у розчині, але дендритна форма кристалів солі зумовлена тим, що кристали ростуть у білковому гелі, який швидко висихає, а отже, сприяє протидії рівномірному росту кристалів солі.

### 3.2.2 Аналіз модельного розчину сироватки крові при зміні властивостей водного середовища внаслідок дії електричного поля

Вплив електричного поля на біологічні об'єкти спричинює реакцію організму на різних його рівнях. Намагаючись зрозуміти цей вплив на молекулярному чи на атомарному рівнях, не потрібно забувати, що спричинювані ефекти не обов'язково обумовлюватимуть реакцію всього організму. Відомо, що система більш складного рівня організації, як організм людини чи тварин - це не тільки сукупність простіших систем, вона володіє новими властивостями, які не є властивими для її складових частин. Тому часто патологічні зміни, які вже відбулися у організмі, не спричинюють загального погіршення стану за рахунок саморегуляції і механізмів відновлення складного

організму. Цей факт ускладнює співвідношення ефектів, що виникають на різних рівнях організму, і пошук їх взаємозв'язку. З другого боку, такі впливи на простіші організми, наприклад, патогенні мікроорганізми, дозволяють їх ефективно знищувати без застосування додаткових хімічних реагентів, що робить такий метод ЕКБ для навколишнього середовища. Крім того, електричне поле придатне до сепарування організмів, які мають електричний поверхневий заряд, що показано ефективно на синьо-зелених водоростях [290].

Основним механізмом впливу електричного поля на живий об'єкт є у першу чергу зміна властивостей водних розчинів організму, основними мішенями при цьому є плазматичні мембрани клітин, внутрішньо і міжклітинна рідина. Також важливим є питання процесів, які визначають механізм формування структури біологічних рідин. А ця структура пов'язана у першу чергу із властивостями води [292, 293]. Додамо, що при попаданні НЧ у організм людини вони можуть також змінювати ці властивості за рахунок наявності поверхневих зарядів.

Як і у попередньому параграфі, дослідження проводились із розчином, що моделював сироватку крові людини. У якості білка використовувався людський сироватковий альбумін, його концентрація у розчині становила 7 мас. %. У якості солей сироватки був використаний хлорид натрію марки о.с.ч., вміст якого був 0,9 мас. %. Основою розчину була як дистильована вода, так і дистильована вода після ЕХА обробки у непротічному електролізері. Питомий опір дистильованої води є досить високим (не менше, ніж  $10^4$  Ом·м), тому для ефективної ЕХА дистильованої води прикладали різницю потенціалів у 600 В, при цьому середнє значення напруженості поля у електролізері становило близько 17 кВ/м, що дозволяло отримувати високоактивні ЕХА розчини при низькій густині струму, що протікав через електролізер.

Для мінімального впливу на іонне перенесення між камерами електролізера тривалість ЕХА дистильованої води становила 20 с. Внаслідок дії електричного поля було отримано ЕХА розчини, які використано для

подальшого приготування білково-сольових розчинів з характеристиками, представленими у табл. 3.2.

Таблиця 3.2 – Зміна властивостей дистильованої води внаслідок ЕХА

Використана вода	pH	ОВП, мВ
Дист. вода	5,76	94,0
Аноліт	5,70	95,7
Католіт	6,30	67,5
Католіт + Аноліт	5,74	95,3

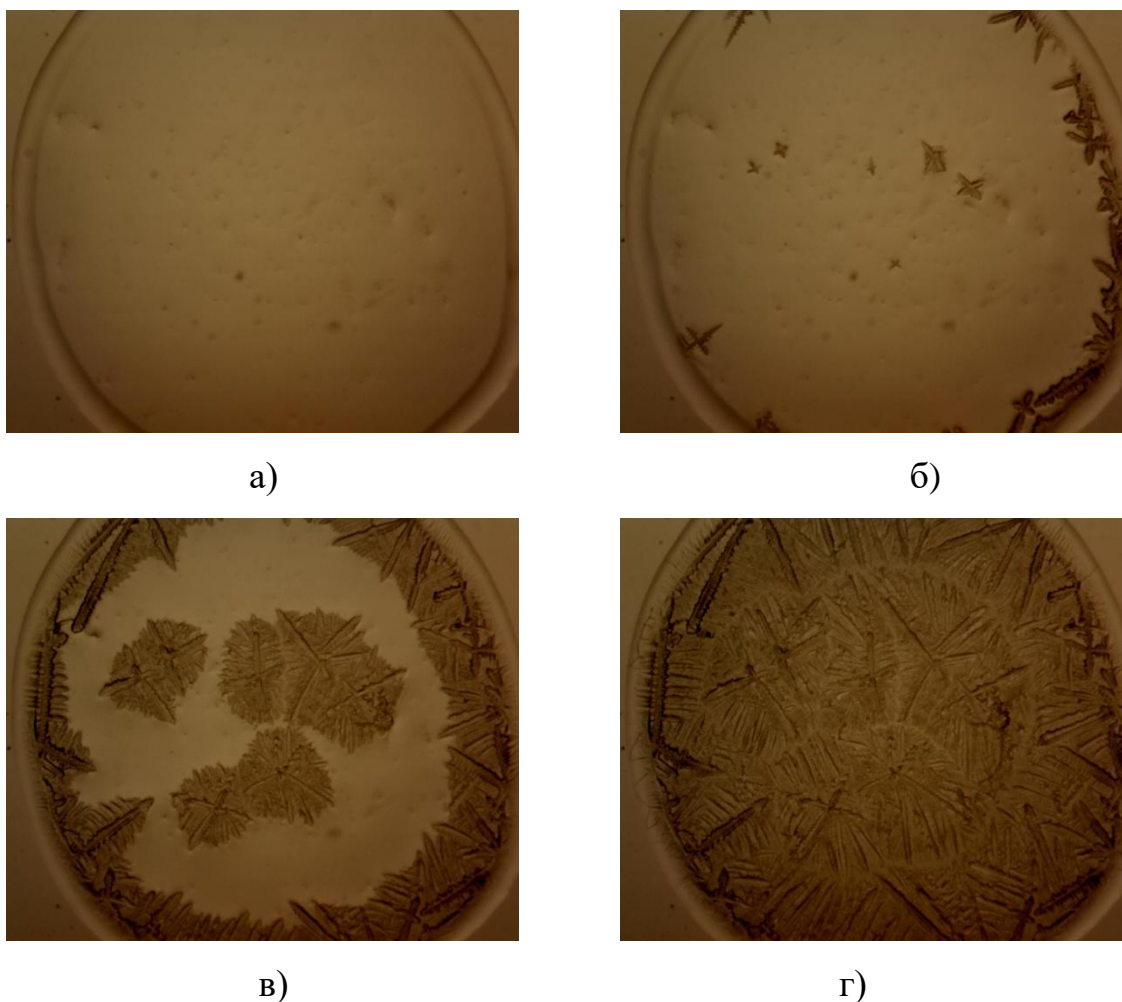


Рисунок 3.3 – Морфологічна еволюція при висиханні крапель модельного розчину на основі дистильованої води. Збільшення  $36^{\times}$

а) Формування білкового валика; б) Початок кристалізації;

в) Кристалізація; г) Закінчення кристалізації

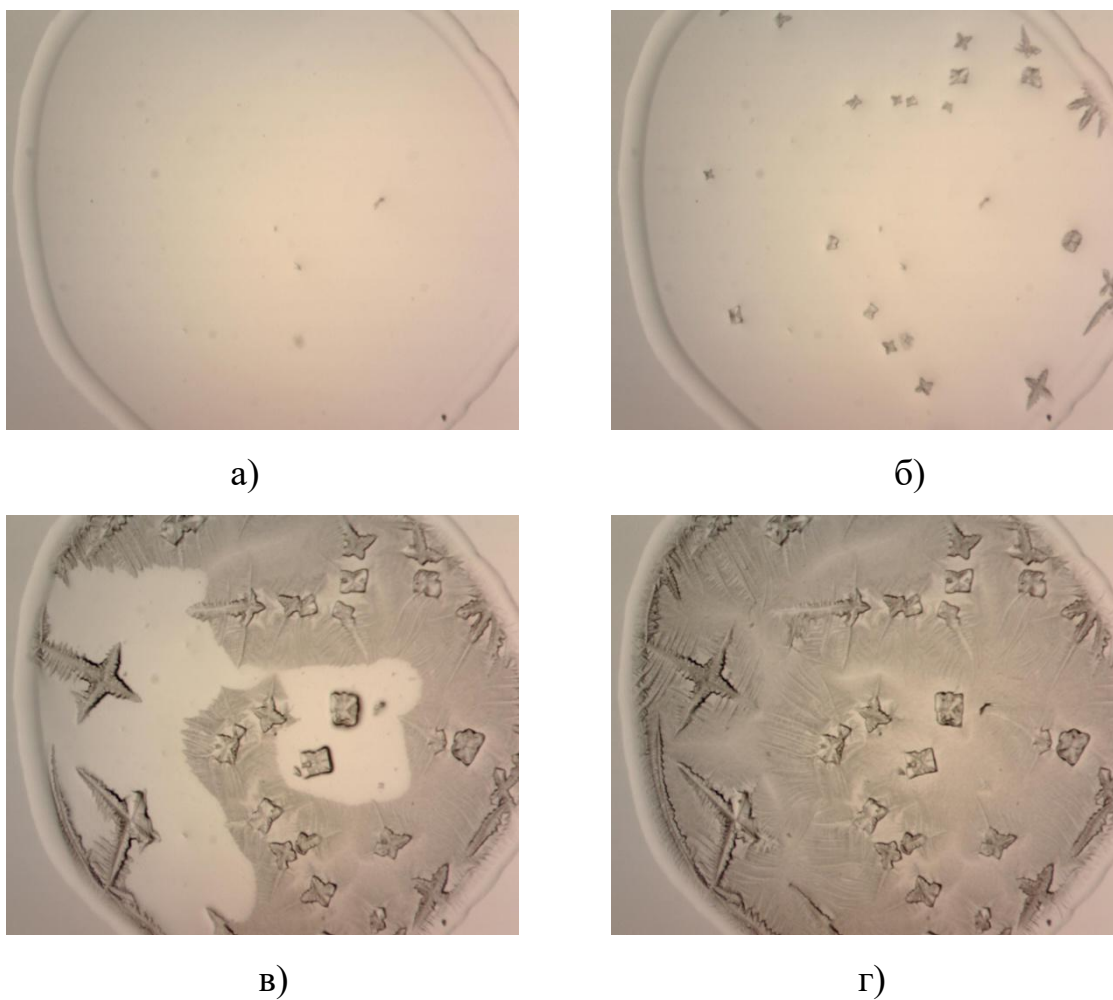
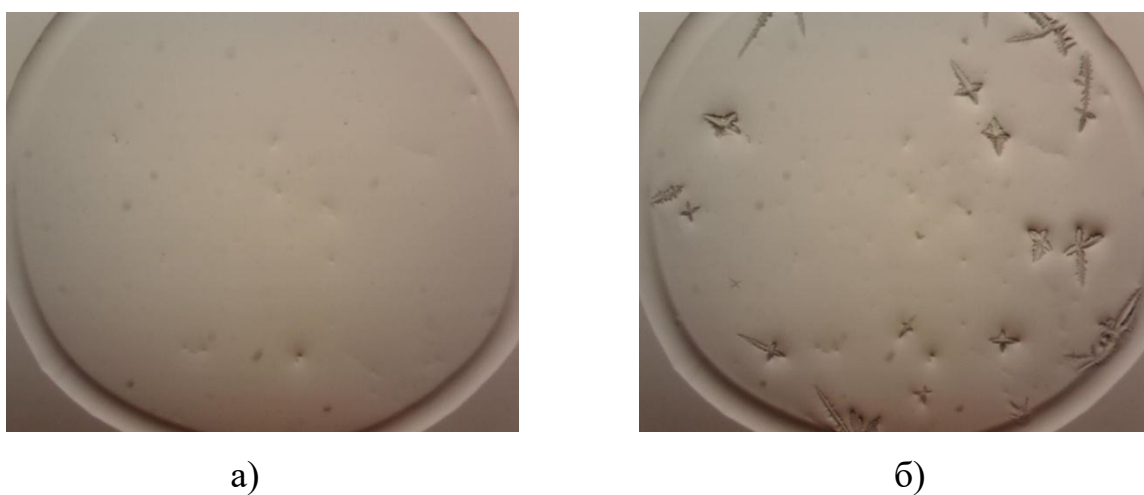


Рисунок 3.4 – Морфологічна еволюція при висиханні крапель модельного розчину на основі католіту (20 с ЕХА). Збільшення  $36^{\times}$

- а) Формування білкового валика; б) Початок кристалізації;  
в) Кристалізація; г) Закінчення кристалізації







в)

г)

Рисунок 3.5 – Морфологічна еволюція при висиханні крапель модельного розчину на основі аноліту (20 с ЕХА). Збільшення  $36^x$

а) Формування білкового валика; б) Початок кристалізації;  
в) Кристалізація; г) Закінчення кристалізації



а)



б)



в)



г)

Рисунок 3.6 – Морфологічна еволюція при висиханні крапель модельного розчину на основі суміші католіту та аноліту (20 с ЕХА). Збільшення  $36^x$

а) Формування білкового валика; б) Початок кристалізації;  
в) Кристалізація; г) Закінчення кристалізації

Як видно з табл. 3.2, електричне поле досить сильно змінило властивості дистильованої води з катодної камери електролізера – католіту, а от суміш католіту та аноліту за своїми показниками у межах похибки є практично однаковою з вихідною дистильованою водою.

Етапи висихання крапель білково-сольових розчинів наведено на рис. 3.3 – 3.6. Проаналізувавши фації модельних розчинів, які наведено на рис. 3.3 – 3.6 (фото г), бачимо, що усі вони відповідають типовій картині фації білково-сольового розчину – вздовж краю розміщений білковий валик, а посередині – білково-сольова зона [269, 294, 295].

На відміну від звичайної води, фації на основі ЕХА води відрізняються якраз цією білково-сольовою областю. На рис. 3.6 г) та рис. 3.7 г) видно, що у ній є значна кількість правильних кристалів солі із дендритними відгалуженнями, а на рис. 3.5 г) та рис. 3.8 г) фації відрізняються характером утворених «клітин» у білково-сольовій області.

Зміна характеру кристалізації у фаціях білково-сольових розчинів, як і сама їхня природа – питання до кінця не вирішене. Одні автори, як показано у роботі [296], вважають, що білок і сіль розділені між собою, на межі кристал-розчин відбувається повне витіснення білка кристалом, що росте, без взаємодії, у результаті чого білок накопичується лише на поверхні кристалу. З другого боку, є роботи типу [294], де вважається, що розділення на окремі фази між білком та сіллю не відбувається, а вирості кристали – це білково-сольові мезокомпозиції, лише трикутні за формою кристали вздовж граней дендрита є чистими кристалами солі. Аналогічні висновки дає і дослідження, проведене у роботі [297], де також вважається сумнівним розділення білково-сольової суміші на окремі фази. Аналіз рис. 3.4 г) та рис. 3.5 г) показує, що поряд із сольовими дендритами утворюються і кристали солі правильної форми. Це означає, що заміна дистильованої води на ЕХА воду призводить до якісно нового утворення у висохлій краплі розчину.

Оскільки у процесі висушування досліджувалась кінетика утворення елементів фацій, то важливо порівняти результати комп'ютерної обробки

фотографій щодо часу формування білкового валика і знаходження його ширини (рис. 3.3 – 3.6, фото а)) та часу кристалізації білково-сольових утворень (рис. 3.3 – 3.6, фото б) – г)). Отримані результати наведено в табл. 3.3.

Розглянемо можливі причини таких змін [298]. Процес кристалізації розділяють на два етапи: утворення зародку кристала і його подальший ріст. Зародок може утворитися тільки у перенасиченому розчині. Вважається, що спочатку зародок кристалу – це лише неупорядковане скупчення атомів, іонів або молекул. Поступово всередині цього скупчення частинки розміщуються у вузлах кристалічної ґратки. Таким чином, зародження зародків із пересиченого розчину починають процес росту кристалів.

Таблиця 3.3 - Зміна характеристик фацій у залежності від використаної води для приготування розчину

Використана вода	Характеристика фації		
	Ширина білкового валика, мм	Час формування білкового валика, с	Час кристалізації білково-сольової області, с
Дистильована вода	0,329	1256	55
Католіт	0,319	1080	84
Католіт +аноліт	0,361	1141	121
Аноліт	0,362	1587	103

Звичайно, при активації у водні розчини можуть попадати додаткові частинки, які пізніше стають додатковими центрами кристалізації. Однак цей процес нами не розглядався, бо дистильована вода, яка була використана для створення моделей розчинів для утворення фацій, також попередньо витримувалась у вимкненому електролізері. Крім того, було зроблено заміну електродів електролізера з графітових на титанові. Ця процедура також не

призвела до зміни картини фацій. Паралельно досліджено було і спектри випромінювання води до і після перебування у електролізері. Вони також не змінювалися. Отже, домішки, які можуть попадати у воду з електродів при активації, не впливають на нові утворення у фаціях.

З цього можна зробити висновок, що на процеси кристалоутворення впливатимуть зміни у самій воді, у першу чергу – за рахунок зміни показника рН, тобто концентрацій іонів гідроксилу і протонів. Біологічні процеси у таких змінених умовах описано у роботі [299]. Встановлено, що кислі розчини – а у нашому випадку це аноліт – буде гальмувати за рахунок надлишкової кількості протонів протікання біологічних процесів і ріст клітин. Отже, аноліт спричинюватиме такі конфірмаційні зміни білка, наслідком яких буде утворення кластерних білкових структур і сповільнення (чи навіть припинення) обмінних процесів у живій клітині. Хоча з даних табл. 3.2 для аноліту є зміна показника рН незначною, але з точки зору кінетики висихання фацій маємо сузьєве зростання часу формування білкового валика (табл. 3.3).

Католіт має надлишок іонів гідроксилу, що є причиною пришвидшення обмінних процесів у живій клітині. Іншими словами – така вода є природнім допінгом, який має антиканцерогенні властивості [299]. Такі властивості води сприяють за рахунок наявності процесів відштовхування між іонами гідроксилу, бо вони мають заряди одного знаку, відкриттю каналів у мембранах клітин (а мембрани складаються з різних білків) для проходження мікро- та макроелементів. Таке відштовхування також спричиняє кращому розділенню білкових молекул, а це проявляється у зменшенні товщини білкового валика фацій, отриманих з розчинів на основі католіту, і зменшенні часу його формування (табл. 3.3).

Якщо взяти до уваги дані табл. 3.2 щодо суміші аноліту і католіту, то параметри її практично не відрізняються від параметрів вихідної дистильованої води. Отже, лише метастабільні продукти ЕХА можуть мати вплив на формування і висихання фацій. Щодо потенційної наявності структурних змін, які зумовлені впливом електричного поля на дипольні молекули води, то у [38]

показано, що водневі зв'язки між молекулами у електричному полі можуть впорядковуватися, а це сприятиме утворенню метастабільних кластерів достатньо великого – порядку  $10^4$  нм. Солі, які розчинені у такій метастабільній воді, будуть кристалізуватися з утворенням фрактальних кристалів, які є відмінними від анізотропних кристалів, що утворюються під час висихання розчину на звичайній воді [300].

### **3.3 Використання методу клиновидної дегідратації як інтегрального методу індикації взаємодії наночастинок з біооб'єктами**

Проведені експериментальні дослідження процесів висихання крапель біологічних рідин показали наявність двох режимів клиновидної дегідратації: випаровування з фіксованим кутом змочування і з фіксованою межею фаз [301]. Перший режим є характерним для біологічних рідин з малою початковою концентрацією розчинених речовин (до 1 мас. %), а другий – для рідин з концентрацією від декількох процентів до 13 мас. %. Отже, важливо для білкової основи вибрати таку концентрацію білка, щоб уже проявлялися структурні особливості та послідовні процеси при утворенні фацій.

Фації 1 мас. % водного розчину білка наведені на рис. 3.7. Як видно з рис. 3.7 а) – в), відбувається процес формування білкового валика, який утворюється впродовж гідродинамічного етапу на периферії сухої краплі. Оскільки солей у розчині не було, то білковий гель висох без зміни структурних характеристик фації (рис. 3.7 г).

Для фацій з більшим вмістом білка (7 мас. %, що відповідає вмісту білка у сироватці крові людини) результати висихання були наведені на рис. 3.1 а). Перший етап є таким самим, як і для фацій з концентрацією білка в 1 мас. %, лише ширина білкового валика є більшою. Однак на етапі висихання гелю спостерігається утворення тріщин, яке зумовлене механічними напругами у півці фації.

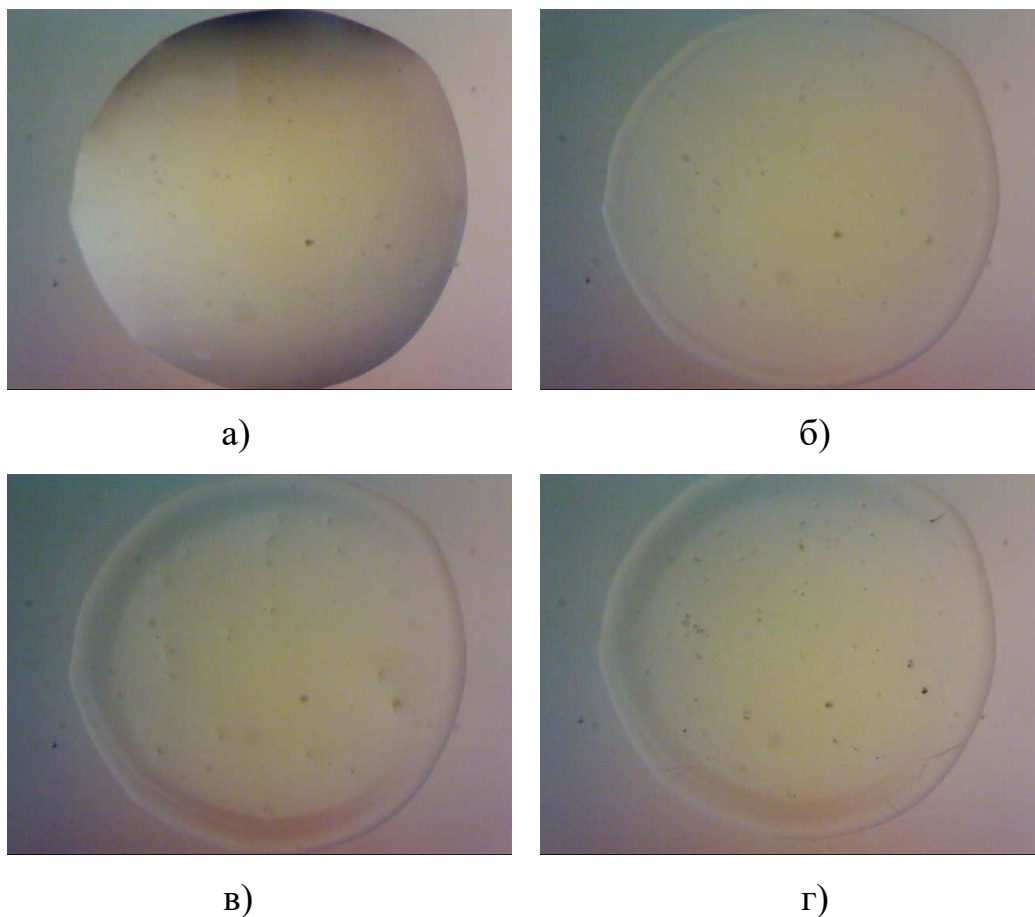


Рисунок 3.7 – Фації 1 % водного розчину білка  
Збільшення  $36^x$

Отже, усі подальші експерименти було проведено з концентрацією білка в розчині 1 мас.%, оскільки на етапі гелеутворення та висихання гелю така концентрація не спричинює утворення додаткових структурних елементів фацій.

При додаванні до розчину білка НЧ Fe та цитрату Fe спостерігаємо зміни на лише на різних етапах висихання, але й у кінцевому вигляді висохлих фацій.

На рис. 3.8 а) наведено краплину водного розчину білка з НЧ Fe. Як видно з цього рисунку, у порівнянні з рис. 3.7 а), маємо зміну забарвлення розчину, що може бути зумовлене окисненням НЧ Fe. Як уже було зазначено раніше, НЧ нуль-валентного заліза ( $Fe^0$ ) мають високу активність у окисно-відновних процесах і застосовуються для очищення навколишнього середовища від забруднювачів органічного та неорганічного походження [275]. Часткове або повне окиснення НЧ  $Fe^0$  у водних розчинах призводить до зниження їхньої

окисно-відновної активності. Однак у процесі подальшого висихання розчину можна спостерігати лише зміну забарвлення фації, але без утворення типового білкового валика чи інших елементів фацій, отримуваних з білкових розчинів (рис. 3.8 б) – г)).

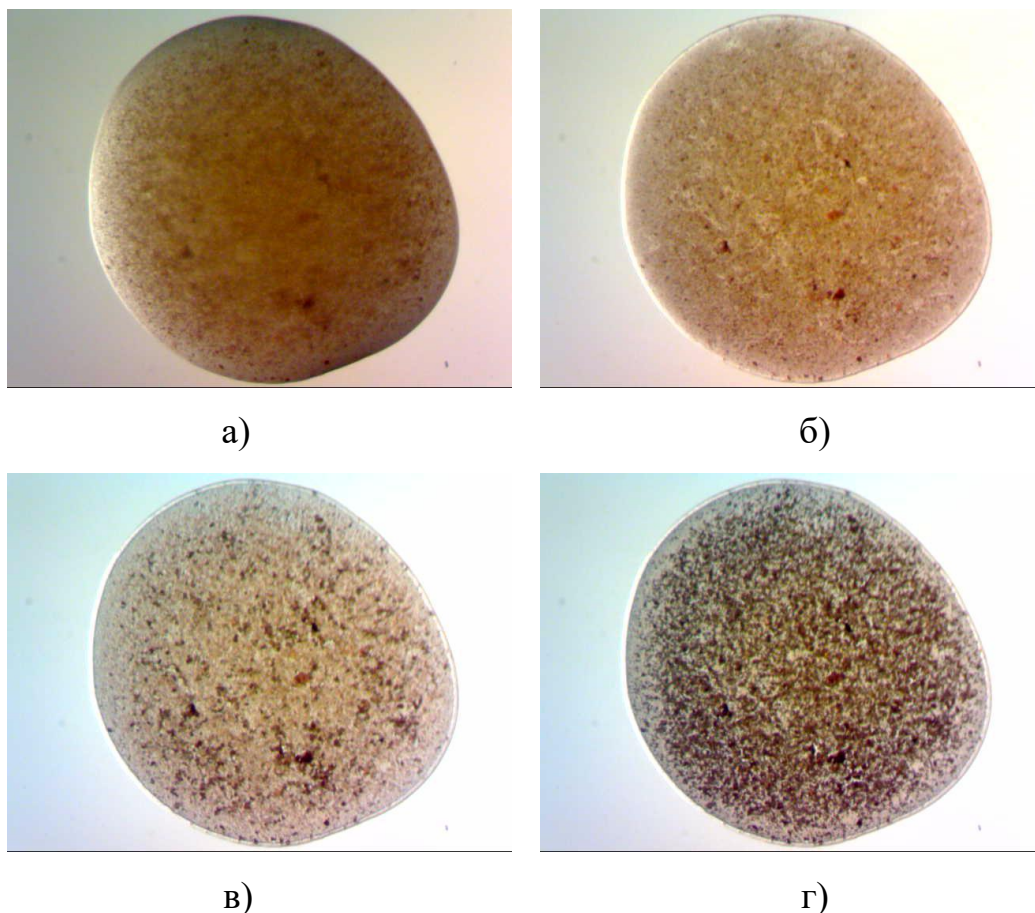


Рисунок 3.8 – Фація 1 мас. % водного розчину білка з НЧ Fe  
Збільшення 36<sup>x</sup>

З 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.

При висиханні фацій білкового розчину з частинками цитрату Fe картина вже дещо інша. У процесі висихання утворюється білковий валик (рис. 3.9 в)), а далі відбувається висихання гелю білка з розчиненим цитратом (рис. 3.9 г)). Якщо розглядати цитрат Феруму, то у водному розчині він за рахунок доброї розчинності переходить у іонний стан, утворюючи іони  $Fe^{3+}$  та цитрат-іони

$C_3H_5O(COO)_3^{3-}$ . Іони Феруму  $Fe^{3+}$  хоча і мають найменший іонний радіус у ряді  $Fe^0-Fe^{2+}-Fe^{3+}$ , але, як й іони інших важких металів, міцно зв'язуються з зарядами на поверхні білкової молекули, чим спричинюють денатурацію частини білка [302]. Решта білка осідає у вигляді білкового валика.

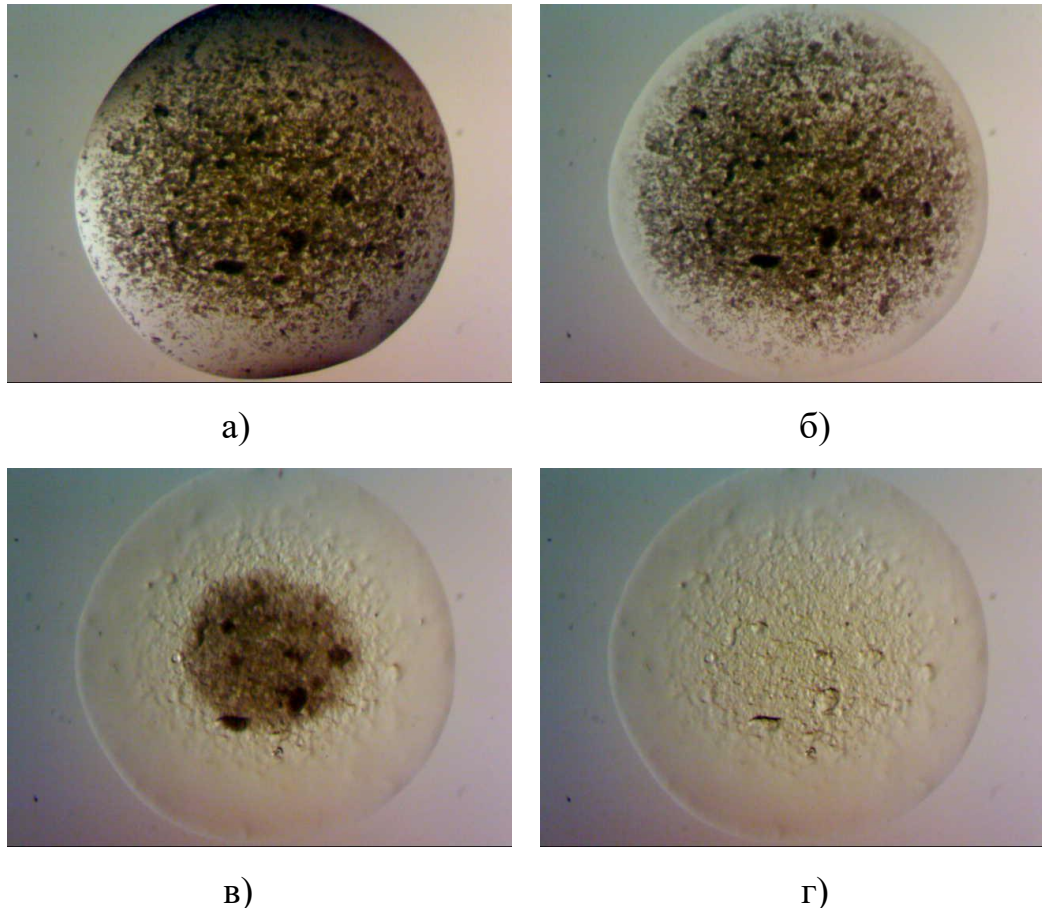


Рисунок 3.9 – Фація 1 % водного розчину білка з частинками цитрату Fe  
Збільшення  $36^x$

У процесі висихання білкових розчинів з НЧ Си та частинками цитрату Си на гідродинамічному етапі та етапі гелеутворення структурних відмінностей у порівнянні з рис. 3.7 а) – в) практично немає. Тому такі фотографії не наведено. Однак є відмінності у структурі фацій після їхнього повного висихання (рис. 3.10 а), б)). З цього рисунку видно, що обидва типи фацій мають чіткий білковий валик, проте внутрішня частина фацій є різною. Для розчину з НЧ Си маємо дві області – внутрішню світлу та зовнішню темну, а для розчину з частинками цитрату Си внутрішня область є однорідно. Така



різниця між собою та фаціями розчинів з НЧ на основі Fe може бути зумовлена наступними причинами. НЧ Cu як найменші з розглядуваних нами (20 нм), у даному розчині за рахунок відцентрових течій, що виникають у краплині при висиханні [269, 300], переносяться до краю краплі, адсорбуються там та осідають на поверхню, зумовлюючи темну область всередині фації на рис. 3.10 а). Якщо ж розглядати цитрат Cu, який практично не розчиняється у воді, то за рахунок суттєво більших розмірів цих НЧ (до 200 нм) дифузія у гелі є малою і внутрішня частина фації є практично однорідною (рис. 3.10 б)). Відмінність між фаціями розчинів білка з НЧ на основі Fe та на основі Cu може бути викликана набагато слабшою взаємодією НЧ на основі Cu з молекулами альбуміну у порівнянні з взаємодією НЧ на основі Fe з альбуміном. Цей же висновок зроблено і у роботі [303], де показано, що найбільшою денатуруючою активністю відносно білків плазми крові людини володіють НЧ Fe у порівнянні з НЧ Cu, Zn і Mg.

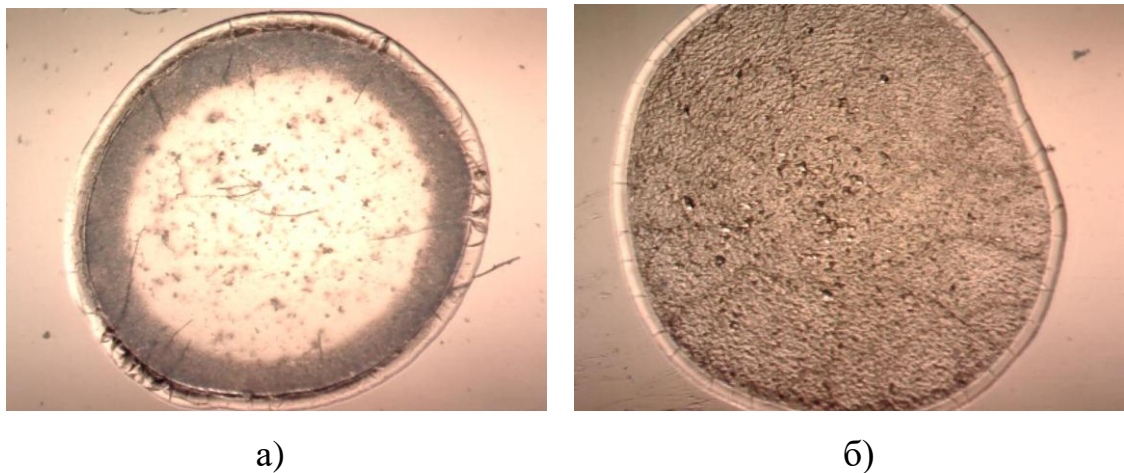


Рисунок 3.10 – Фація 1 % водного розчину білка з  
а) НЧ Cu, б) частинками цитрату Cu. Збільшення 36<sup>x</sup>

Аналогічні висновки щодо взаємодії НЧ з білками відображаються і через співвідношення між площею білкового валика і загальною площею фації

(табл. 3.4). Як видно з табл. 3.4, найменшим відношенням характеризуються саме фації, утворені з розчинів НЧ Fe та частинок цитрату Fe.

Таблиця 3.4 – Відношення площі білкового валика до площі фації для різних концентрацій солі

Водний розчин	Відношення площі білкового валика до площі фації
1 мас. % білок	0,292
1 мас. % білок+ наночастинки Fe	0,052
1 мас. % білок+ наночастинки Cu	0,212
1 мас. % білок+ частинки цитрату Fe	0,041
1 мас. % білок+ частинки цитрату Cu	0,133

Аналіз одержаних фацій показує, що взаємодія НЧ з білковими молекулами проявляється не лише у зміні структурних елементів фацій, але і у зміні кінетики висихання краплин. Встановлено, що крапля чистого розчину альбуміну повністю висихає за час, близький до 1100 с, а усі розчини з НЧ висихали за час, близький до 750 с.

Отримані результати досліджень [304–306] свідчать, що зміна характеристик фацій альбуміну при взаємодії з НЧ зумовлена у першу чергу денатуруючою дією НЧ. Денатуруюча активність одного і того самого металу є різною, що може вказувати на різні механізми денатурації молекул білка. Однак у першу чергу, найімовірніше, порушується система гідрофобних зв'язків, у результаті чого починає порушуватися третична структура альбуміну.

Таким чином, клиновидна дегідратація є оперативним методом якісного аналізу взаємодії НЧ з біоб'єктами. Вдосконалення методики проведення досліджень дозволить широко використовувати його для екологічного моніторингу забруднень, спричинених нанотехнологіями. Особливо це стосується НЧ есенціальних металів, які застосовуються у фармакології,

медицині та сільському господарстві, що сприяє їхньому безпосередньому надходженню в організм людини.

### 3.4 Дослідження спектрів поглинання водних розчинів білок-наночастинки

При виготовленні біосенсорів для медичних та біофізичних застосувань постійно використовують НЧ як окремих металів, так і їх сполук. Серед них визначальне місце займають НЧ благородних металів – золота і срібла – які мають яскраво виражені оптичні властивості. Білкові молекули добре зв'язуються з такими НЧ, а контроль за процесом зв'язування можна здійснювати за допомогою вимірювання спектрів оптичного поглинання [307]. На спектрах внаслідок плазмонного резонансу виникають максимуми поглинання, за допомогою яких можна оцінити розміри поглинаючих центрів та встановити факт взаємодії білків і НЧ.

Щоб зробити висновки про таку взаємодію, необхідно спочатку проаналізувати спектр поглинання чистої бідистильованої води у діапазоні 200 – 1000 нм. Його представлено на рис. 3.11.

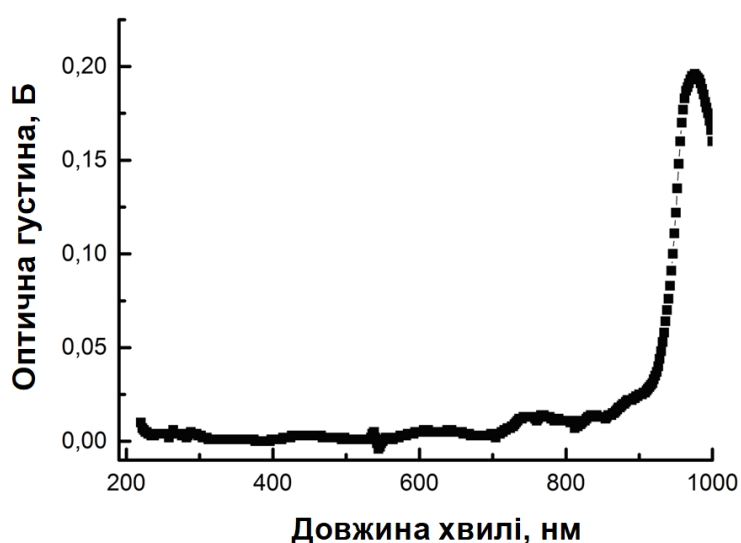


Рисунок 3.11 – Спектр поглинання бідистильованої води

З рис. 3.11 бачимо, що спектр поглинання чистої води має лише один характерний максимум у ближній інфрачервоній області біля 1000 нм, а у решті частині спектру практично не поглинає. Це говорить про високу чистоту використовуваної нами води, оскільки за даними робіт [308, 309] домішки у воді спричиняють поглинання у ультрафіолетовій області – до 300 нм, та у червоній області спектру – після 600 нм.

При внесенні у розчин білка спектр поглинання змінюється (рис. 3.12).

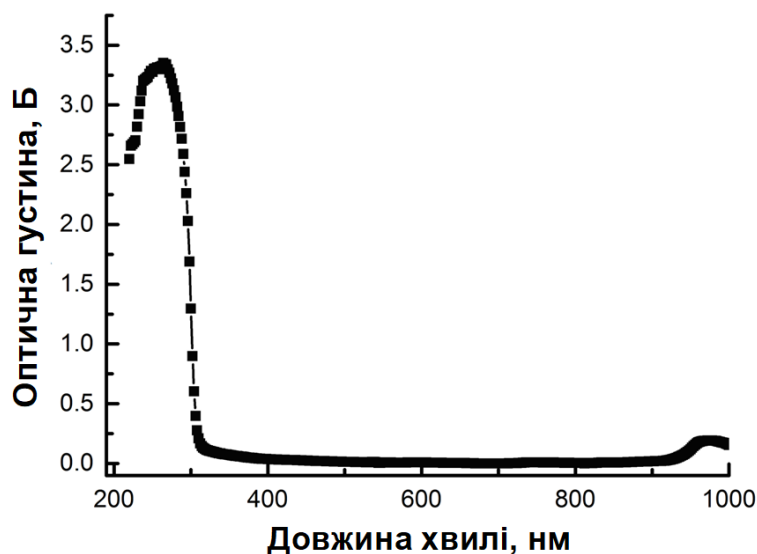


Рисунок 3.12 – Спектр поглинання водного розчину альбуміну

У спектрі поглинання появляється вузька інтенсивна смуга в УФ області спектру 250–290 нм, яка відповідає поглинанню амінокислот, що входять до складу білка альбуміну [310]. Виходячи з цього спектру, можна визначити область довжин хвиль, які будуть інтенсивно збуджувати молекули білка і спричиняти їхню люмінесценцію.

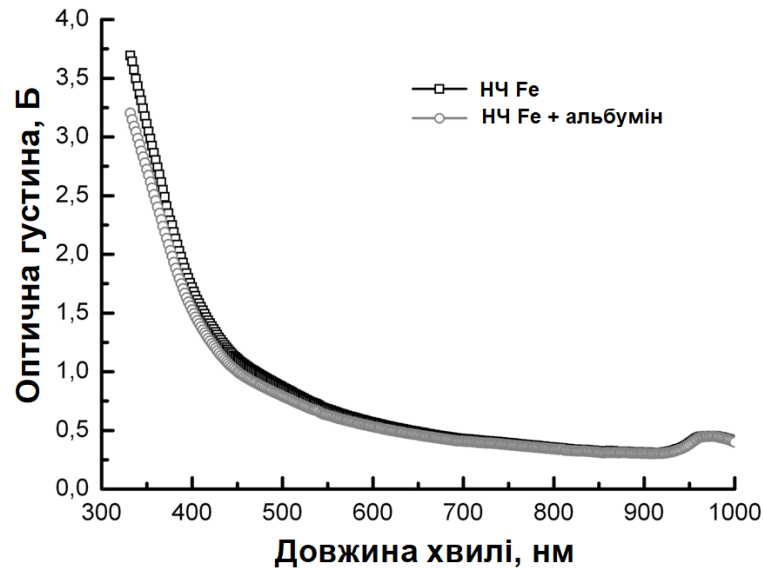


Рисунок 3.13 – Спектри поглинання водних розчинів НЧ Феруму та НЧ Феруму з альбуміном

При внесенні у воду НЧ Феруму спектр поглинання також має великий максимум у УФ області (рис. 3.13), і разом із альбуміном ці НЧ ефективно поглинають УФ світло. Як видно з рис. 3.13, спектри дисперсного розчину НЧ Феруму та НЧ Феруму із альбуміном практично є ідентичними, оскільки їхні області поглинання збігаються, а визначальним у таких розчинах буде поглинання НЧ Феруму, оскільки воно є суттєвішим у порівнянні з поглинанням водного розчину молекул альбуміну (рис. 3.12 та рис. 3.13).

Іншу картину ми будемо спостерігати, коли до розчину альбуміну додамо дисперсний розчин частинок цитрату Феруму (рис. 3.14). Як видно з представлених спектрів, поглинання розчину цитрату Феруму і альбуміну є суттєвим у всій області видимого світла і значно більшим, ніж поглинання розчину цитрату Феруму.

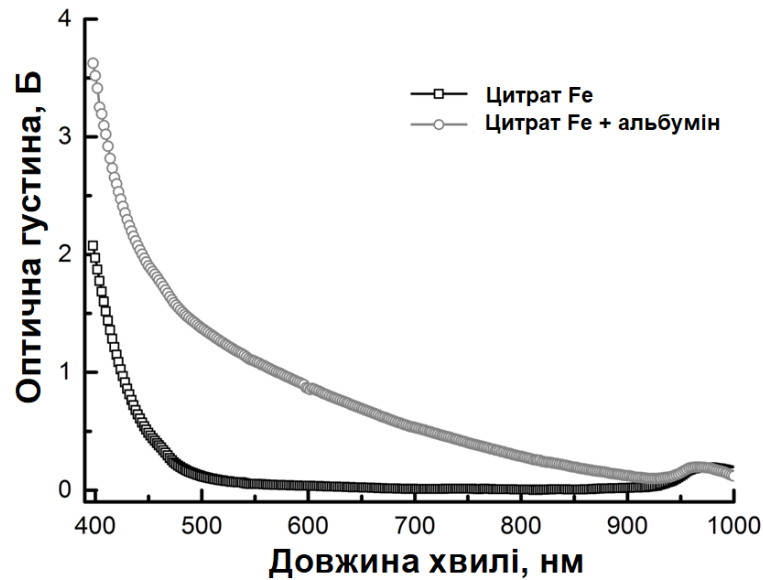


Рисунок 3.14 – Спектри поглинання водних розчинів цитрату Феруму та цитрату Феруму і альбуміну

Білки у водному розчині і, відповідно, в організмі зберігаються у нативному стані за рахунок факторів стійкості, до яких належить заряд білкової молекули і гідратна оболонка навколо неї. Позбавлення білка таких захисних факторів призводить до «склеювання» білків та їхнього випадання у осад. Причому випадання у осад може бути як оборотним, так і необоротним. Причиною утворення осаду може бути вплив температури, кислот та основ, а також солі важких металів – при взаємодії з такими чинниками білки денатуруються. Якщо розглядати цитрат Феруму, то у водному розчині він за рахунок доброї розчинності переходить у іонний стан, утворюючи іони  $\text{Fe}^{3+}$  та цитрат-іони  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}(\text{COO})_3^{3-}$ . Іони Феруму спричиняють денатурацію частини білка, що і викликає зміну спектрів поглинання за рахунок утворення осаду.

Якщо ж розглядати цитрат Купруму, який практично не розчиняється у воді, то його спектри поглинання разом з білком у порівнянні зі спектрами поглинання чистого дисперсного розчину цитрату Купруму практично ідентичні (рис. 3.15).

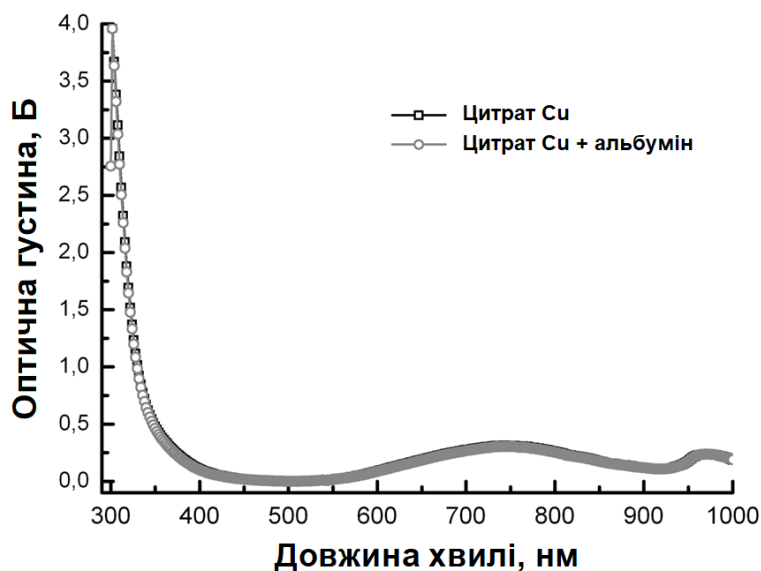


Рисунок 3.15 – Спектри поглинання водних розчинів цитрату Купруму та цитрату Купруму і альбуміну

Отже, з розглядуваних спектрів зробити висновок про взаємодію білків та НЧ досить складно – лише при денатурації білка іонами Феруму маємо чітку зміну спектрів поглинання. Тому необхідно проводити додаткові дослідження взаємодій у системі білок-НЧ.

### 3.5 Дослідження спектрів люмінесценції водних розчинів білок-наночастинки

Серед існуючих оптичних методів люмінесцентні методи аналізу є одними з найчутливіших методів визначення кількісних і якісних показників у біологічних зразках. Характеристики люмінесценції чутливі до структури оточення флуоресцентних центрів, що дозволяє використовувати такі методи аналізу при вивченні структурних перетворень у різних речовинах. Білки у розчині є поліелектролітами, основною взаємодією у яких є сили кулонівського відштовхування. При попаданні НЧ чи іонів металів у такі розчини буде відбуватися взаємодія з різними групами на поверхні білка, нейтралізуючи поверхневий заряд макромолекул. У такому випадку характер взаємодії

білкових макромолекул буде визначатися конкуренцією сил диполь-дипольного притягання і сил кулонівського відштовхування. А це спричинятиме утворення нанокластерів, характер люмінесценції яких залежатиме від того, як взаємодіють між собою і білкові молекули, і білкові молекули з НЧ.

На рис. 3.16 наведено спектр флуоресценції вихідної бідистильованої води.

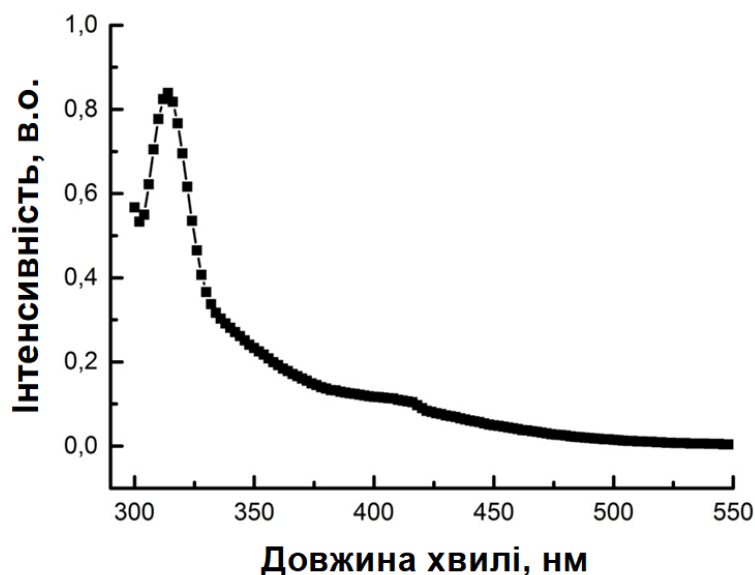


Рисунок 3.16 – Спектр флуоресценції вихідної бідистильованої води

З аналізу цього спектру видно, що чиста вода практично не люмінесціює, а інтенсивний пік при 320 нм є піком комбінаційного розсіювання [311]. Це підтверджує той факт, що полярні розчинники є активними гасниками флуоресценції.

При додаванні до такої води білка альбуміну і при збудженні розчину у області поглинання складових білка спостерігаємо досить інтенсивну власну флуоресценцію з максимумом в області 340 нм (рис. 3.17).

Флуоресценція білків визначається виключно флуоресценцією ароматичних амінокислот, які входять до його складу [312]. У білках, які мають усі три амінокислоти, як у сироватковому альбуміні, таке випромінювання відповідає свіченню триптофана. Така ситуація зумовлена тим, що хоча сировотковий альбумін і має 33 залишки фенілаланіна, 18 залишків тіроzinу і



лише один залишок триптофана, останній флуоресцює лише тому, що вся енергія збудження передається йому. Це означає, що триптофан володіє найнижчим рівнем збудження.

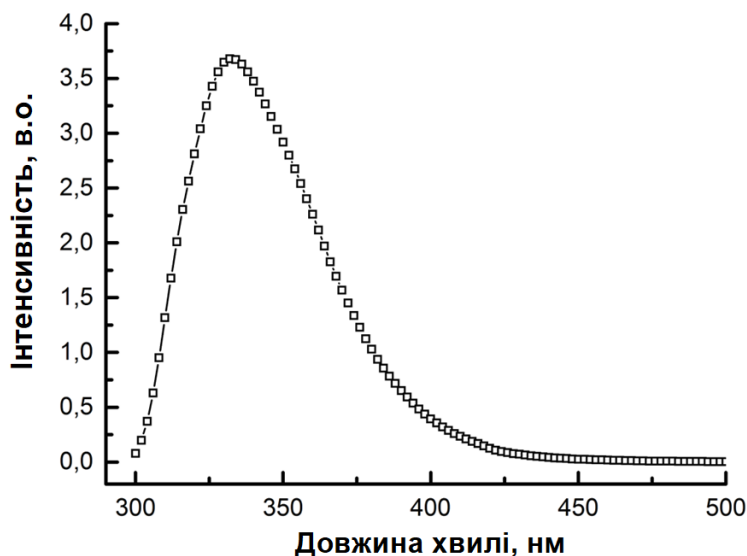


Рисунок 3.17 – Спектр власної флуоресценції альбуміну у водному розчині

При додаванні до розчину альбуміну НЧ Феруму спостерігаємо на порядок слабшу флуоресценцію, ніж у розчині білка (рис. 3.18).

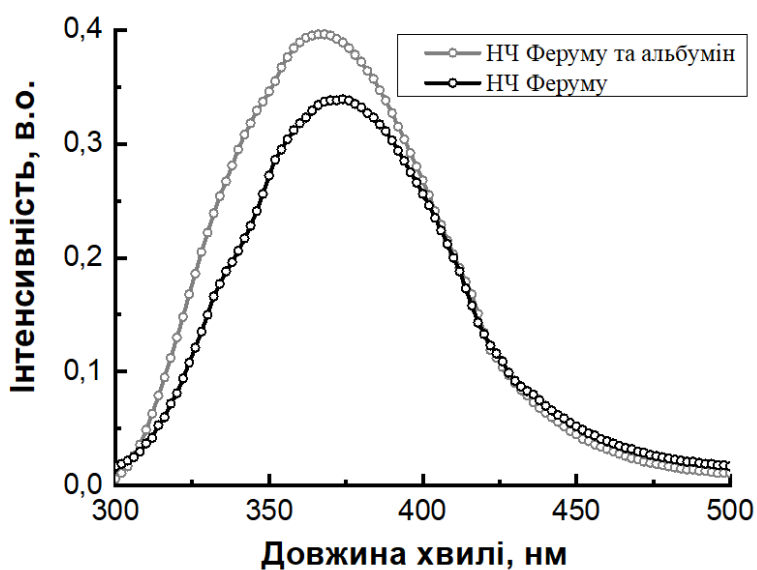


Рисунок 3.18 – Спектр флуоресценції водних розчинів НЧ Феруму та системи НЧ Феруму-альбумін

Це викликано тим, що іони Феруму найчастіше характеризуються як гасники флуоресценції, хоча у роботі [313] пропонується використовувати оксид Феруму як флуоресцентну мітку при дослідженні біооб'єктів методами флуоресцентної мікроскопії та флуоресцентної томографії. Як вже зазначалося вище, НЧ нуль-валентного заліза ( $\text{Fe}^0$ ) мають високу активність у окисно-відновних процесах [275]. Часткове або повне окиснення НЧ  $\text{Fe}^0$  у водних розчинах призводить до зниження їхньої окисно-відновної активності. При додаванні альбуміну енергія збудження передається на ці окиснені НЧ, викликаючи флуоресцентне свічення саме останніх. Відсутність власної флуоресценції альбуміну показує достатньо сильну взаємодію НЧ Феруму та молекул білка.

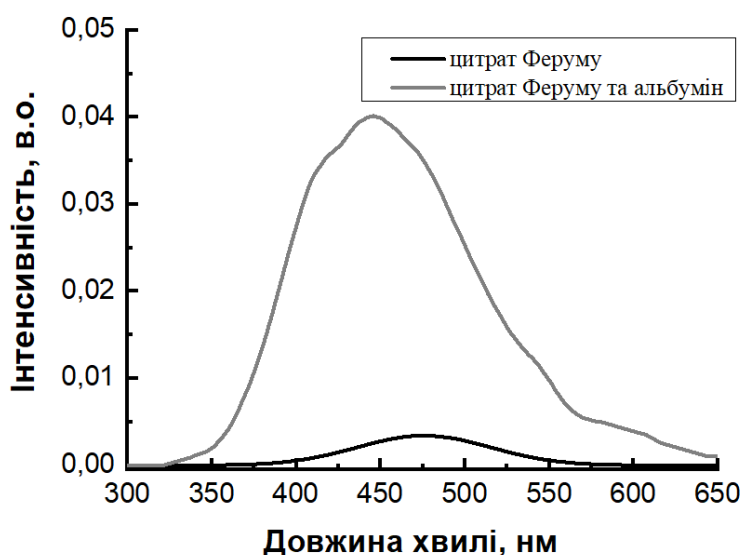


Рисунок 3.19 - Спектр флуоресценції водних розчинів НЧ цитрату Феруму та системи НЧ цитрату Феруму-альбумін

Оскільки цитрат Феруму добре розчиняється у воді, утворюючи іони  $\text{Fe}^{3+}$  та цитрат-іони  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}(\text{COO})_3^{3-}$ , то його розчин практично не люмінесціює (рис. 3.19). Іони Феруму  $\text{Fe}^{3+}$  хоча і мають найменший іонний радіус у ряді  $\text{Fe}^0$ - $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{Fe}^{3+}$ , але, як і іони інших важких металів, міцно зв'язуються з зарядами на поверхні білкової молекули, чим спричинюють денатурацію частини білка [302]. При денатурації білка, який активно взаємодіє з іонами Феруму,

спостерігається суттєве – майже на два порядки порівняно із свіченням чистого альбуміну, яке показано на рис. 3.17 – зменшення інтенсивності флуоресценції альбуміну.

Якщо ж розглядати цитрат Купруму, який практично не розчиняється у воді, то його взаємодія з білком є набагато слабшою, що проявляється у незначній зміні спектрів флуоресценції (рис. 3.20). Як бачимо, смуга з максимумом при 360 нм дещо зменшує свою інтенсивність, а смуга з максимумом при 420 нм практично не змінює своєї інтенсивності. І, як і у попередніх випадках, власна флуоресценція альбуміну не спостерігається.

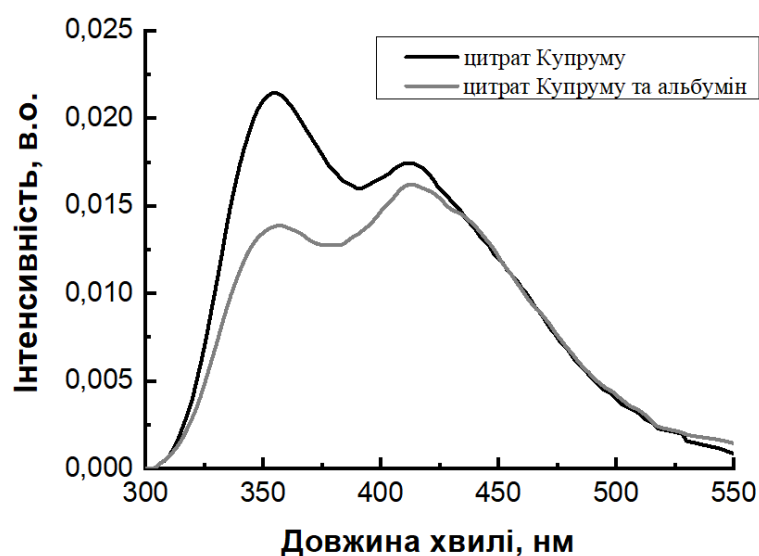


Рисунок 3.20 – Спектр флуоресценції водних розчинів НЧ цитрату Купруму та системи НЧ цитрату Купруму–альбумін

Підсумовуючи вищевказані результати люмінесцентних досліджень [314], можна зробити висновок, що зміна характеру свічення альбуміну при взаємодії з НЧ і зменшення власного свічення триптофана зумовлено денатуруючою дією НЧ. У першу чергу порушується система гідрофобних зв'язків, у результаті чого починає порушуватися третична структура, а триптофан змінює своє положення у білковій глобулі. Він позбувається того оточення, яке мав у нативному білку, а це спричинює суттєве зменшення інтенсивності люмінесценції. Окрім того, можливі процеси гасіння

люмінесценції триптофана сусідніми білковими групами у результаті конформаційних змін молекули альбуміну.

### Висновки до розділу 3

1. Показано, що дослідження модельних розчинів сироватки крові людини має перспективу при вивченні взаємодії НЧ з живими організмами. Встановлено, що метод клиновидної дегідратації можна використовувати для оцінки наявності чи відсутності взаємодій у системі білок – НЧ. В результаті аналізу зображень фацій виявлено, що зміна характеристик фацій альбуміну при взаємодії з НЧ зумовлена у першу чергу денатуруючою дією НЧ. Денатуруюча активність одного і того самого металу є різною, що може вказувати на різні механізми денатурації молекул білка. Однак у першу чергу, найімовірніше, порушується система гідрофобних зв'язків, у результаті чого починає порушуватися третична структура альбуміну. Показано, що клиновидна дегідратація є оперативним методом якісного аналізу взаємодії НЧ з біоб'єктами, а вдосконалення методики проведення досліджень дозволить широко використовувати його для екологічного моніторингу стану екологічної безпеки екосистем.
2. Досліджено спектри оптичного поглинання водних розчинів білків з НЧ Феруму, Купруму та їх сполук. Встановлено, що з розглядуваних спектрів поглинання зробити висновок про взаємодію білків та НЧ досить складно – лише при денатурації білка іонами Феруму маємо чітку зміну спектрів поглинання. Тому даний метод дослідження окремо непридатний до аналізу взаємодій у системах вода–білок–НЧ, а має бути доповнений додатковими методиками.
3. З аналізу літературних даних та експериментально отриманих спектрів власної люмінесценції альбуміну встановлено, що люмінесценція такого білка визначається виключно люмінесценцією триптофану. Зміна характеру свічення альбуміну при взаємодії з НЧ і зменшення власного свічення

триптофану зумовлено денатуруючою дією НЧ - порушується система гідрофобних зв'язків, у результаті чого починає змінюватися третична структура, а триптофан змінює своє положення у білковій глобулі. Він позбувається того оточення, яке мав у нативному білку, а це спричинює суттєве зменшення інтенсивності люмінесценції. Окрім того, можливі процеси гасіння люмінесценції триптофана сусідніми білковими групами у результаті конформаційних змін молекули альбуміну. Люмінесцентний аналіз підтвердив висновки розробленого методу екологічного моніторингу, що НЧ Феруму, а також цитратів Феруму та Купруму, володіючи великою поверхневою енергією і спричинюючи конформаційні зміни альбуміну, можуть призвести до порушення функціональної активності цього білка у живих організмах.

Матеріал розділу викладено у публікаціях автора [288, 290, 292, 293, 298, 304, 305, 306, 314].

## РОЗДІЛ 4

# ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНІ МЕТОДИ ОДЕРЖАННЯ, ЗБЕРІГАННЯ І ЗАСТОСУВАННЯ БАГАТОФУНКЦІОНАЛЬНИХ ПРОМИСЛОВИХ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ З ВИКОРИСТАННЯМ АКТИВАЦІЇ ЕЛЕКТРИЧНИМ ПОЛЕМ

### 4.1 Розробка методу контролю процесу електрохімічної активації

Для успішного використання електричного поля у зміні властивостей води необхідно визначити способи контролю протікання самого процесу активації. Розроблені і впроваджені у виробництво способи контролю процесу активації мають багато обмежень, оскільки або ставлять великі вимоги до стану вихідного розчину (мінералізації, об'єму, температури тощо), або дають дуже наближені кінцеві властивості отримуваних ЕХА розчинів. Внаслідок цього важко співставляти отримані за допомогою різних установок результати, що викликає певні труднощі у трактуванні теоретичних даних, так і перешкоджає практичному застосуванню отриманих активованих розчинів.

Розглянемо основні підходи до контролю процесу активації водних розчинів електричним полем при безпосередньому контакті електродів з розчином та з'ясуємо їхні недоліки. Першим показником візьмемо електропровідність розчину. Аналіз зміни цього показника можна проводити при низькій мінералізації вихідного розчину, що активується. Крім того, кожен розчин за рахунок різного іонного складу, а відповідно – і різної рухливості та концентрації іонів, буде мати свої критерії активації. Те ж саме можна сказати і за аналіз таких параметрів, як водневий показник рН чи ОВП. Наприклад, для водопровідної води, параметри якої мають відповідати ДСанПіН 2.2.4–171–10 [315], показник рН може знаходитися у межах 6,5–8,5, і це відповідатиме нормі.

Наступний параметр – це температура. Вона буде змінюватися, оскільки при проходженні електричного струму через систему виділятиметься джоулеве тепло. Ефективність зміни температури залежатиме від початкової температури

і мінералізації розчину, форми і розмірів активатора, тепловтрата у процесі активації. Ще однією особливістю активації є факт неоднорідності розподілу температури у самих камерах електролізера [316], до того ж цей розподіл буде залежати від іонного складу активованого водного розчину.

Виходячи з наявності такої проблеми, було розроблено і апробовано метод контролю процесу активації водних розчинів у діафрагмових стаціонарних електролізерах з метою оптимізації властивостей отримуваних ЕХА розчинів для різних технологічних процесів. Метою розробки було уніфікувати сам процес контролю, зменшити енергозатратність одержання ЕХА водних розчинів, збільшити ЕКБ самих технологій, а отже, – зменшити техногенне навантаження на довкілля. Основною ідеєю запропонованого способу є контроль зміни електричного струму, що протікає через електролізер при постійній напрузі на електродах [317]. Встановлення певних реперних точок на кривій зміни сили струму дозволяє фіксувати досягнення активованим розчином певного стану із заданими властивостями. Апробація даного способу показала, що він має добру відтворюваність і повторюваність для вихідних розчинів з широким діапазоном мінералізації і з різними початковими температурами.

#### **4.1.1 Контроль процесу активації дистильованої та водопровідної води**

Дистильована вода за рахунок практичної відсутності розчинених іонів-носіїв заряду слабо проводить електричний струм, але навіть таке слабе значення сили струму змінюється при ЕХА з часом. Встановлено (рис. 4.1), що густина струму буде зменшуватися за рахунок перенесення через діафрагму до робочих електродів наявних іонів. Процес можна описати у рамках звичайного підходу до електролізу за допомогою рівняння Лінгана [318], яке є експоненційною залежністю. Неідеальність отриманої експериментальної кривої у рамках такої моделі можна пояснити додатковим впливом на молекули води електричного поля [319].

Спочатку проаналізуємо причини провідності дистильованої води. Основними носіями заряду є протони та іони гідроксилу. Протон може переноситися під дією електричного поля вздовж ланцюжка молекул води, утворюючи при цьому окремі іони – іони гідроксонію  $\text{H}_3\text{O}^+$  або, відірвавшись від молекули води, - іони гідроксилу  $\text{OH}^-$  (рис. 4.2). Крім цих двох типів іонів можуть утворюватися описані у роботі [320] орієнтаційні додатні (D) чи від'ємні (L) дефекти Б'єррума (рис. 4.3). Ці дефекти утворюються за рахунок просторової неоднорідності молекул води під час їхнього обертання.

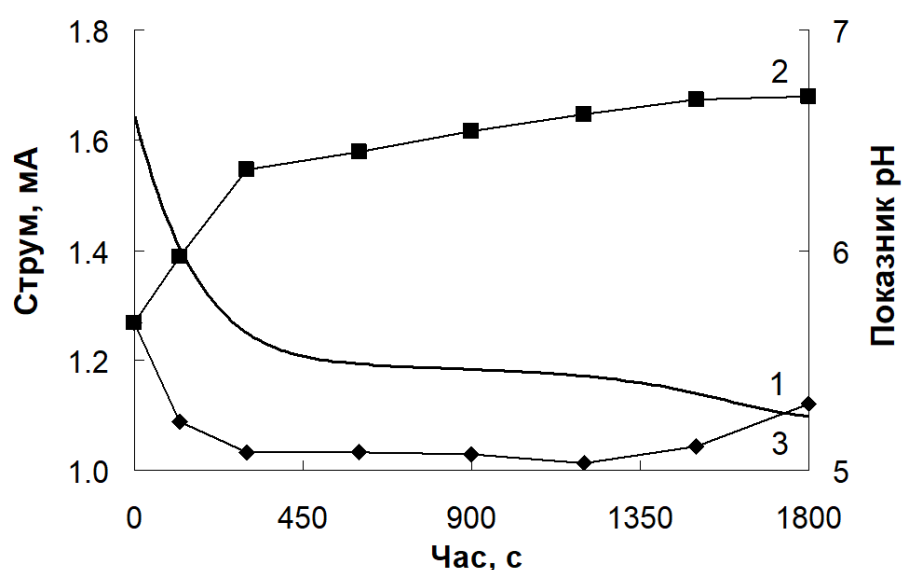


Рисунок 4.1 – Типова залежність сили струму, що протікає крізь електролізер (1), зміна рН католіту (2) і аноліту (3) у процесі ЕХА дистильованої води

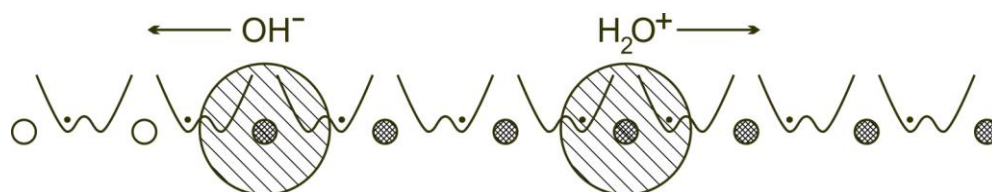


Рисунок 4.2 – Модель переміщення іонів  $\text{H}_3\text{O}^+$  та  $\text{OH}^-$  у воді під дією електричного поля [321]



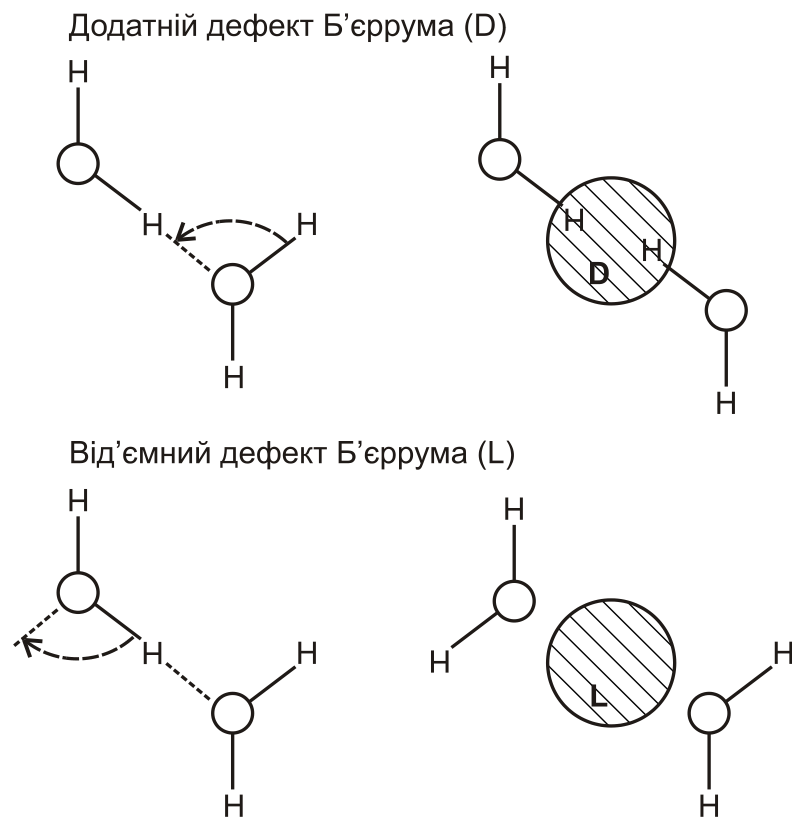


Рисунок 4.3 – Модель утворення додатніх (D) та від'ємних (L) дефектів Б'єррума [321]

Вказані механізми провідності по різному впливають на саму величину провідності. За оцінками роботи [322], протони забезпечують перенесення 64 % електричного заряду, а дефекти Б'єррума – 36 %. У зв'язку з цим такий параметр протона, як рухливість, є практично у два рази більшим за рухливість іона гідроксиду  $\text{OH}^-$  і у декілька разів за рухливість більшості інших іонів. Додатковим доказом значного впливу такої різниці рухливостей є зміна показника рН, яка є більшою за теоретично розраховану [323] за витратами струму на реакцію  $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \Rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ .

У процесі ЕХА у анодній камері активатора завдяки більшій рухливості протонів порівняно із рухливістю іонів гідроксиду буде утворюватися надлишковий від'ємний об'ємний заряд. Важливим є і те, що у катодній камері також буде надлишковий від'ємний об'ємний заряд, зумовлений швидшим розрядом катіонів на електроді у порівнянні із відтоком аніонів із катодної

камери. Ці об'ємні заряди вносять впродовж певного часу свій внесок у підвищення показника рН католіту та у зниження рН аноліту [319, 324].

Для технологічного застосування звичайною є практика використання природної чи водопровідної води, які на відміну від дистильованої, мають у своєму складі розчинені органічні та неорганічні речовини і гази. Тому очищення і безпечне повернення у НС відпрацьованих технологічних розчинів на основі таких вод є важливою науковою проблемою.

Зміна величини струму, температури у камерах електролізера, рН та електропровідності аноліту та католіту під час ЕХА водопровідної води показано на рис. 4.4–4.7 [325, 326].

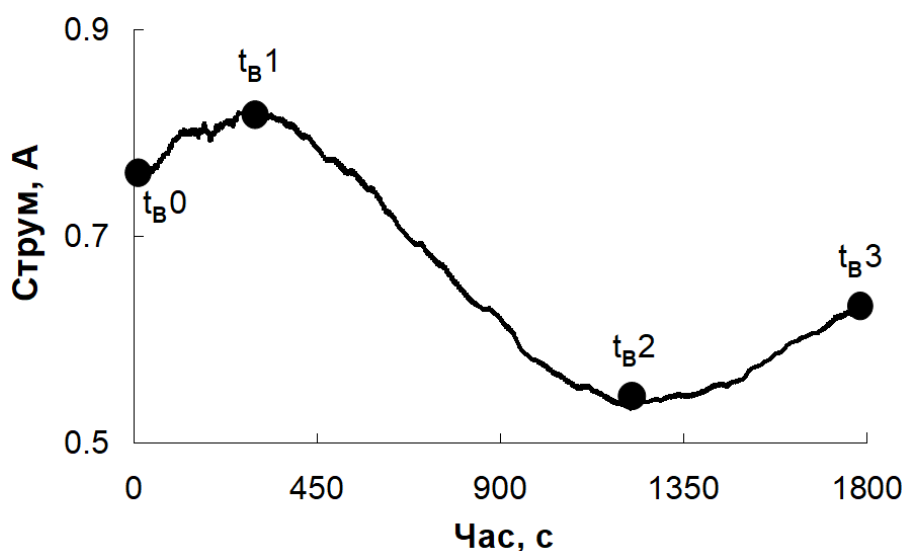
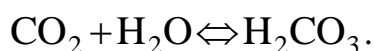
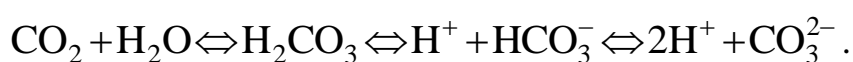


Рисунок 4.4 – Зміна значення сили струму при ЕХА водопровідної води

Важливою компонентою водопровідної води є розчинений у ній вуглекислий газ [321], який взаємодіє з її молекулами і внаслідок цього утворює вугільну кислоту:



Вугільна кислота може набувати різних форм, що описує так звана вуглекислотна рівновага [327]:



Кількісні співвідношення між  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  визначаються значенням рН води [321321, 327], який у камерах електролізера буде змінюватися за рахунок протікання електрохімічних реакцій. У аноліті цей показник зменшуватиметься, що спричинятиме перехід іонів  $\text{HCO}_3^-$ , які завжди є у водопровідній воді, поступово у вільну вугільну кислоту. При досягненні рН аноліту значення 4, такі іони повністю зникають [327]. Таким чином можна пояснити зменшення провідності аноліту (рис. 4.7) [325].

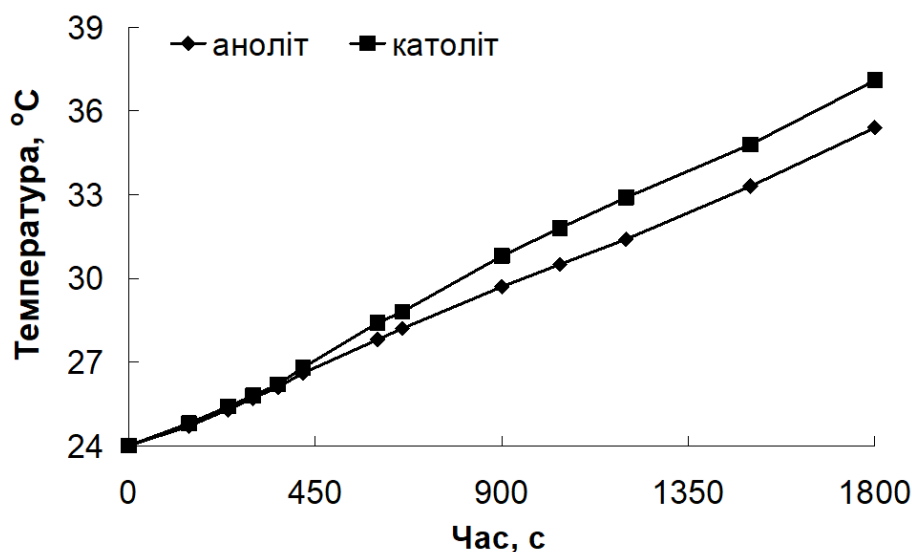


Рисунок 4.5 - Зміна температури розчинів при ЕХА водопровідної води

Відповідне зростання показника рН католіту (рис. 4.6) впливатиме на солі твердості водопровідної води, спричинюючи її пом'якшення [323]. При досягненні католітом  $\text{pH} > 8$  майже увесь розчинений вуглекислий газ переходитиме у гідрокарбонатну, а після досягнення  $\text{pH} > 12$  – у карбонатну форму [327]. Додатково потрібно врахувати добуток активності іонів  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{CO}_3^{2-}$ . Якщо він буде більшим за добуток розчинності карбонату кальцію, то внаслідок зростання рН буде утворюватися осад карбонату кальцію [323], що є важливою причиною зменшення електропровідності католіту до 1000 с (рис. 4.7).

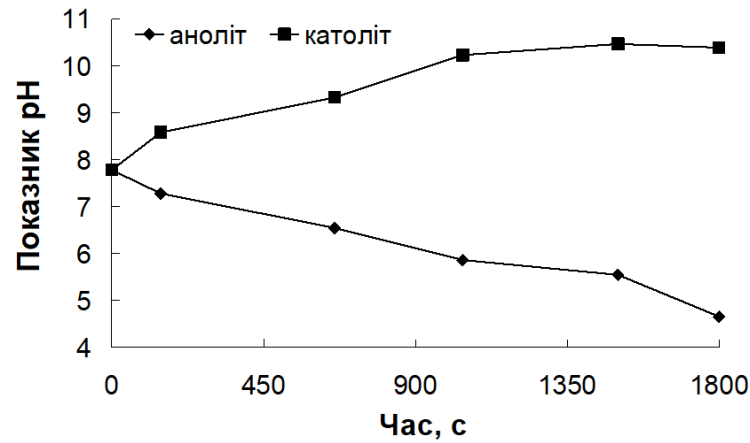


Рисунок 4.6 – Зміна показника рН під час ЕХА водопровідної води

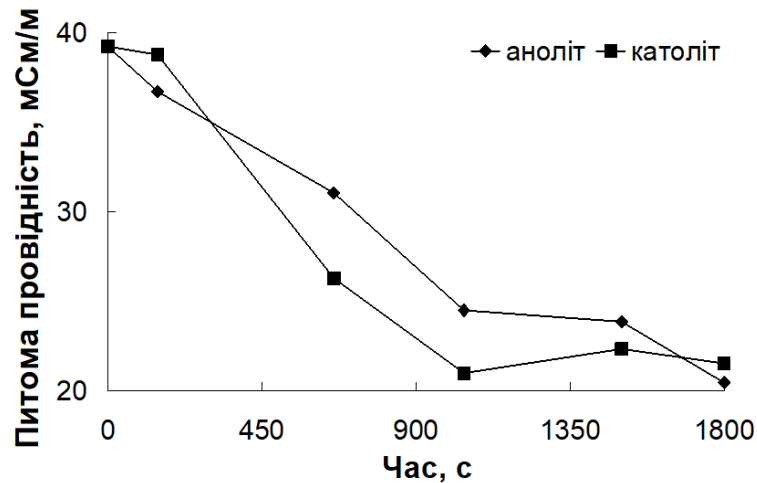


Рисунок 4.7 – Зміна питомої електропровідності під час ЕХА водопровідної води

Збільшення значення сили струму, який протікає крізь електролізер (рис. 4.4) та провідності католіту (рис. 4.7) після 1000-ої секунди при ЕХА водопровідної води зумовлені особливостями конструкції електролізера, а саме використанням проникної діафрагми між його камерами. Внаслідок цього кислий розчин з анодної камери потрапляє у катодну і спричинює часткове розчинення твердої фази карбонату кальцію у католіті [18].

Таким чином, типова крива зміни сили струму у електролізері, яка наведена на рис. 4.4, відображає певні фізико-хімічні перетворення у активованих розчинах. Така поведінка струму дозволяє виділити деякі точки на

графіку зміни сили струму під час ЕХА водопровідної води, а саме вибрати точку  $t_{в1}$ , яка відповідатиме моменту часу, коли сила струму у електролізері досягає максимального значення, точку  $t_{в2}$  для моменту часу, коли сила струму у електролізері досягає мінімального свого значення, а точка  $t_{в3}$  відповідатиме моменту часу, коли сила струму, який протікає через електролізер, виходить на насичення. Тому для характеристики тривалості процесу ЕХА водопровідної води для конкретних досліджень чи технологічних застосувань будемо використовувати саме такі позначення, а символом  $t_{в0}$  позначатимемо водопровідну неактивовану воду.

#### **4.1.2 Контроль процесу активації для розчинів із заданим хімічним складом**

Для вирішення як технічних, так і наукових задач часто використовуються водні розчини із наперед заданим хімічним складом. Виходячи з цього, було проведено дослідження зміни сили струму, показника рН, електропровідності та температури у камерах електролізера у залежності від часу активації розчинів хлоридів, нітратів та карбонатів різних іонів [325, 328]. Підбір солей здійснювали за характером їх гідролізу у воді, тобто були вибрані солі КСl, NaCl (гідроліз практично не відбувається), NH<sub>4</sub>Cl (гідроліз за катіоном) та NaHCO<sub>3</sub> (гідроліз за аніоном).

Так як метою було отримання ефективних ЕКБ розчинів для різних технологій, то у дослідженні використано розчини з початковою концентрацією, що не перевищувала 0,001 М. Тобто для отримання вихідного розчину використано мінімальну кількість хімічних реагентів зі збереженням необхідної глибини активації водних розчинів.

Типові залежності зміни сили струму, температури у камерах активатора, показника рН і електропровідності ЕХА розчинів, отриманих на основі 0,0001 М розчину КСl, наведено на рис. 4.8–4.11. Як видно з цих рисунків, для водних розчинів із заданим хімічним складом такі залежності, як зміна рН, так

і зміна електропровідності є нелінійними функціями, які відрізняються для кожної камери. Така поведінка ускладнює контроль процесу активації при використанні цих параметрів.

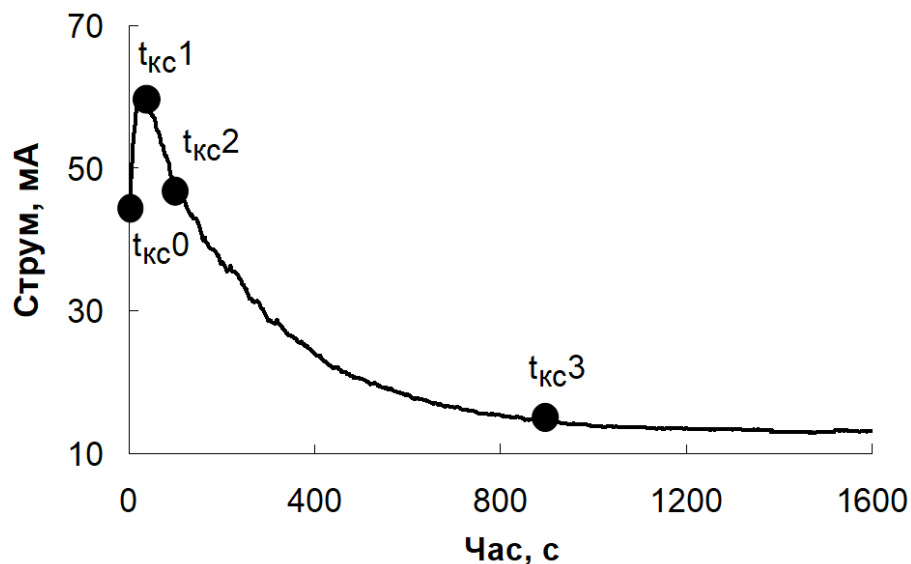


Рисунок 4.8 – Зміна сили струму при ЕХА 0,0001 М розчину КСІ

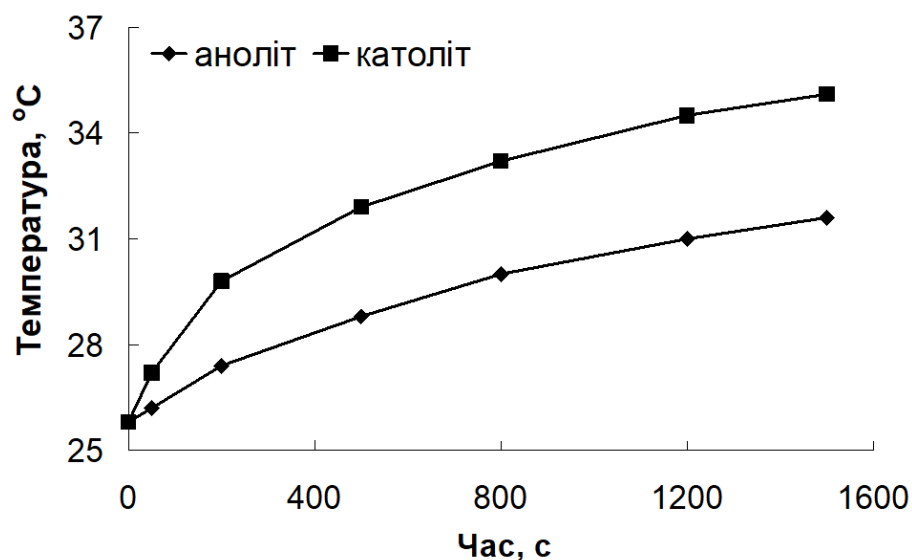


Рисунок 4.9 – Зміна температури у камерах електролізера при ЕХА 0,0001 М розчину КСІ

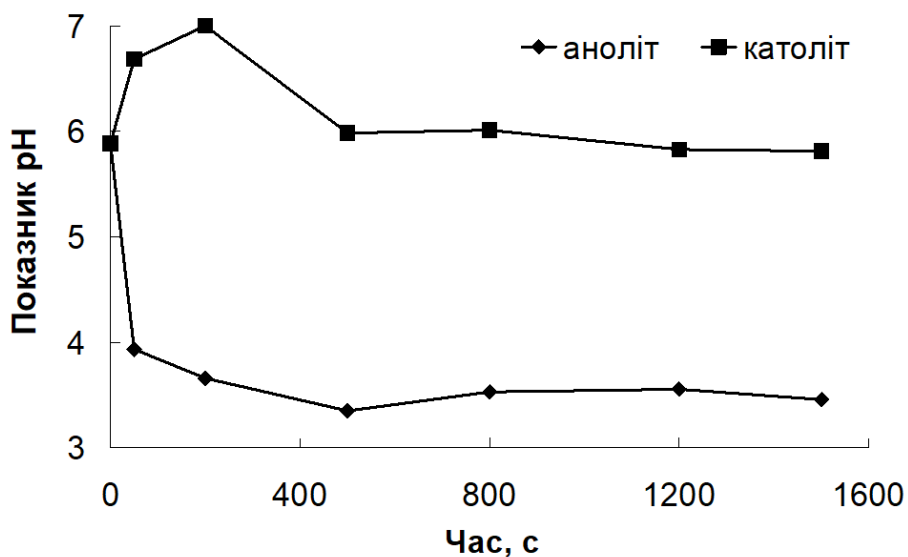


Рисунок 4.10 – Зміна показника рН у камерах електролізера при ЕХА 0,0001 М розчину КСІ

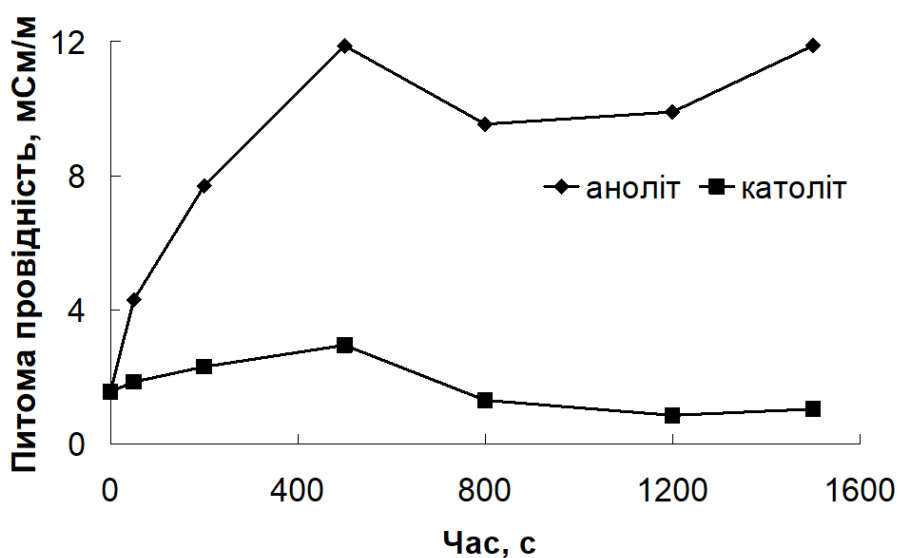


Рисунок 4.11 – Зміна питомої електропровідності у камерах електролізера при ЕХА 0,0001 М розчину КСІ

Температура у камерах електролізера, як видно з рис. 4.9, збільшується впродовж усього часу проведення ЕХА. Якщо брати цей факт до уваги, то температура може слугувати параметром контролю завершення певних етапів активації. Однак, як було зазначено у [316], розподіл температури вздовж камер

є неоднорідним, а для встановлення температурних міток необхідно провести додаткові дослідження з різними концентраціями і паралельним аналізом усіх ключових показників ЕХА розчинів. До того ж певну невизначеність становитиме вплив початкової температури розчину.

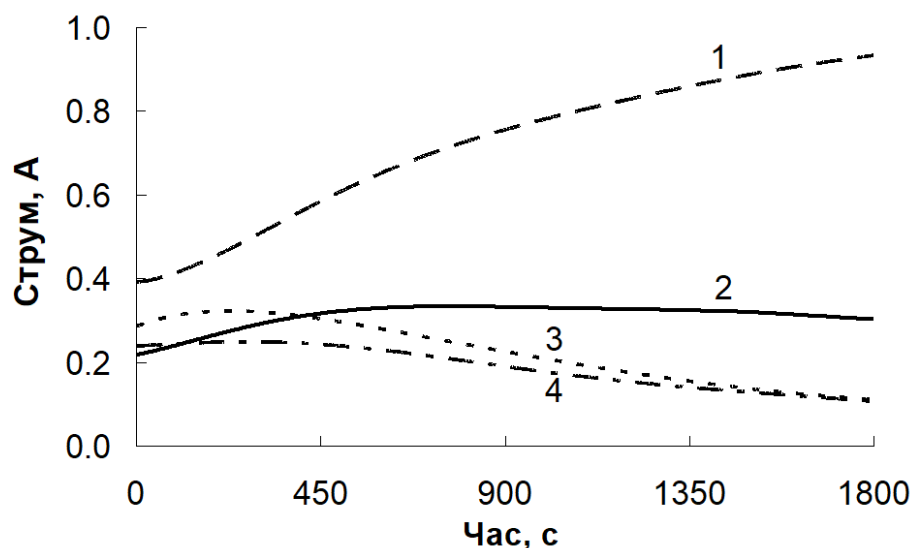
З другого боку, проведені у широкому діапазоні концентрацій до 0,2 М дослідження залежностей зміни сили струму під час ЕХА показали, що усі вони є подібними за формою і відрізняються лише часом виходу струму на насичення. Час виходу сили струму на насичення зі збільшенням концентрації буде зменшуватися [325].

Якщо порівнювати залежності сили струму для водопровідної води і водних розчинів із заданим хімічним складом, які наведено на рис. 4.4 і рис. 4.8, то основною відмінністю буде скорочення часу досягнення струмом точки максимуму для розчинів заданого складу.

Для встановлення процесів, які відбуваються на початкових етапах активації таких розчинів, було проведено дослідження 0,001 М розчинів солей  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  та  $\text{NaHCO}_3$  при низьких напруженостях зовнішнього електричного поля. Встановлено, що при ЕХА розчинів  $\text{NaHCO}_3$  та  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (рис. 4.12, криві 3 та 4) спостерігається явно виражений пік густини струму на початковому етапі ЕХА, який є аналогічним до піку густини струму для водопровідної води і розчину  $\text{KCl}$ . Але при активації розчину  $\text{NaCl}$  такого піку немає. Таку поведінку можна пояснити утворенням слаборозчинної вільної вугільної кислоти, яка виникає при зміні вуглекислотної рівноваги у розчині  $\text{NaHCO}_3$  за рахунок зменшення показника рН у анодній камері електролізера. Цей факт підтверджують і безпосередні вимірювання питомої електропровідності розчинів, відібраних при ЕХА, які показано на рис. 4.13.

Цікавим є те, що значення питомої електропровідності і католіту, і аноліту, отриманих у результаті ЕХА розчину  $\text{NaCl}$ , збільшуються з часом (рис. 4.13, криві 1 і 2). З цих залежностей видно, що електропровідність аноліту є більшою, ніж електропровідність католіту.





1 – NaCl; 2 – NH<sub>4</sub>Cl; 3 – Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; 4 – NaHCO<sub>3</sub>

Рисунок 4.12 – Залежності густин струму, що протікають через електролізер, від часу ЕХА для 0,001 М розчинів солей

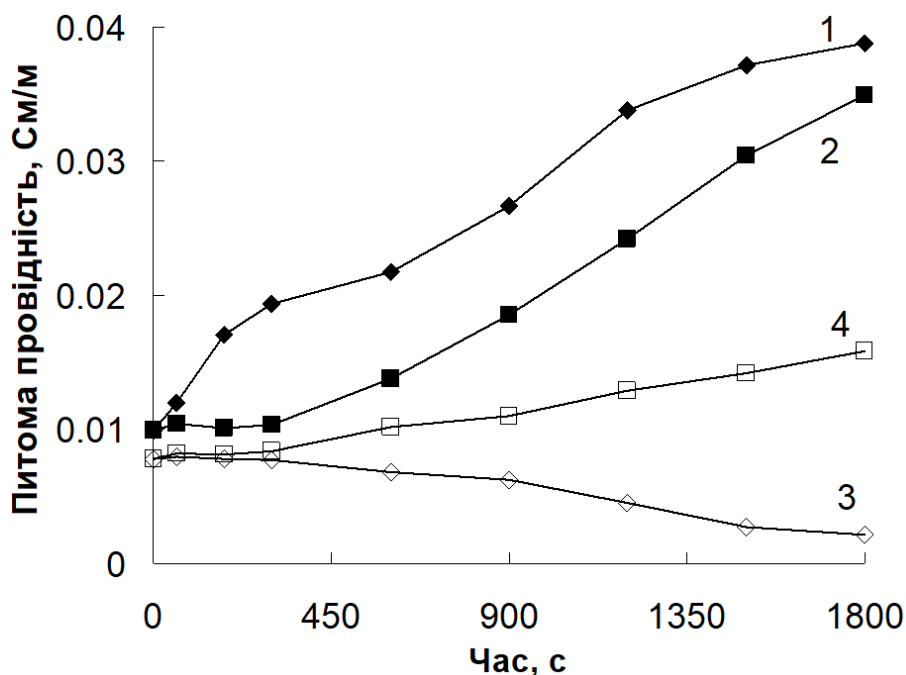


Рисунок 4.13 – Залежність електропровідності аноліту (1, 3) та католіту (2, 3) одержаних при ЕХА з 0,001 М розчинів NaCl (1, 2) та NaHCO<sub>3</sub> (3, 4)

Як вже зазначалося раніше, причиною може бути суттєво більша рухливість протонів у порівнянні з іонами гідроксилу на фоні суттєво менших рухливостей іонів Na<sup>+</sup> і Cl<sup>-</sup>. З другого боку, при ЕХА розчину NaHCO<sub>3</sub> питома

електропровідність аноліту зменшується (рис. 4.13, крива 3). Тут уже визначальною буде вуглекислотна рівновага, яка при зменшенні показника рН буде зміщуватися у сторону утворення вільної вугільної кислоти. А таке зміщення повідуватиме зменшення кількості іонів, які можуть брати участь у перенесенні електричного заряду [329].

Важливою складовою самого процесу ЕХА водних розчинів є утворення у аноліті і католіті метастабільних продуктів електролізу, що не описуються у рамках законів Фарадея. Такі дослідження проведено з 0,001 М розчином NaCl при активації електричним полем з напруженістю від 800 В/м до 5400 В/м [330]. Параметром, який залишався сталим під час проведення експериментів, була величина заряду, який проходив крізь електролізер. Отже, зміни фізико-хімічних параметрів розчинів мали б бути однаковими. Проте виявилось, що такі показники як рН, ОВП, електропровідність є функціями напруженості електричного поля. Встановлено, що при збільшенні середнього значення напруженості електричного поля між електродами активатора від 800 до 5400 В/м провідність одержаного католіту зменшується, а аноліту – зростає, у той же час рН та ОВП католіту залишаються практично незмінними, а водневий показник рН та ОВП аноліту досягають максимуму та мінімуму відповідно при напруженості поля у 1350 В/см. З другого боку, коли величина заряду, що проходить через електролізер, змінюється у залежності від прикладеної напруженості поля за певним законом, то знову ж таки, отримані параметри активованих розчинів не корелюють із наданою величиною заряду [331]. Тобто, єдиною незмінною характеристикою залишається залежність сили струму, що протікає через електролізер при ЕХА.

Отже, як і у випадку водопровідної води, можна виділити на рис. 4.8 реперні точки, що відповідатимуть певним перетворенням у активованому розчині. Такі точки вибрано за аналогією з рис. 4.4, а саме момент часу  $t_{кc1}$  відповідає часу, при якому сила струму у електролізері досягає максимального значення,  $t_{кc2}$  – це момент часу, що відповідає точці перегину на тій частині кривої, де відбувається зменшення сили струму, а  $t_{кc3}$  – момент часу, коли сила

струму у електролізері виходить на насичення. Відповідно, позначатимемо  $t_{кс0}$  вихідний розчин.

Оскільки характер кривих, показаних на рис. 4.4 і рис. 4.8, відображає фізико-хімічні перетворення у активованих розчинах, то контроль залежності сили струму, що протікає через стаціонарний діафрагмовий електролізер за постійної напруги на електродах під час ЕХА можна використовувати як метод контролю глибини активації. Розроблений метод дозволяє без додаткового впливу на активований розчин проводити його активацію до заданих властивостей, необхідних для тих чи інших ЕКБ технологій.

#### **4.2 Дослідження розчинів після електрохімічної активації методами люмінесцентної спектроскопії**

Люмінесцентна спектроскопія є не лише ефективним методом аналізу біооб'єктів, але і водних розчинів різного іонного складу. Це зумовлено можливістю впливу зовнішнього збудження на окремі іони та їх асоціати, що дозволяє за спектрами випромінювання ідентифікувати наявність тих чи інших домішок у розчині, тобто проводити екологічний моніторинг гідросфери. Таким чином, люмінесцентна спектроскопія дозволяє встановити наявність метастабільних продуктів електрохімічних перетворень, а отже, і потенційну небезпеку чи, навпаки, безпечність отриманого ЕХА розчину для НС.

Люмінесцентний аналіз, проведений для дистильованої води [311], показав наявність неконтрольованих домішок, які і зумовлюють свічення. Більш інтенсивна люмінесценція характерна для природної води за рахунок наявності більшої кількості домішок. Підтвердженням домішкової теорії випромінювання є те, що окремі смуги випромінювання зникають, а загальна інтенсивність зменшується при очищенні такої природної води, наприклад, шляхом подвійної дистиляції. Проте розвиток вимірювальної апаратури і додаткові дослідження показали, що за рахунок тісного зв'язку гідросфери із процесами життєдіяльності різноманітних організмів водні розчини можуть

люмінесціювати за рахунок наявності розчинених білковоподібних речовин та гумінових і фульвокислот [332]. З другого боку, водні розчини мають досить значну кількість з розчинених та диспергованих газів, які можуть бути причиною випромінювання [333], до того ж можуть у воді люмінесціювати різні асоціати молекул води та розчинених іонів [277, 334, 335].

Незалежно від причини люмінесцентного випромінювання, твердо встановленим є факт наявності для люмінесценції води двох широких неелементарних смуг випромінювання, які умовно назвали «короткохвильовою» і «довгохвильовою». Перша має спектральну півширину до 100 нм, а максимум біля 360 нм, а друга має максимум біля 410 нм [277]. Звичайно, за рахунок неелементарності смуг для різних зразків води, ці максимуми можуть зміщуватися у меншу сторону на 10–20 нм.

Спектри збудження люмінесценції дистильованої води, виміряні для максимумів випромінювання при 360 нм і 410 нм наведено на рис. 4.14. Обидва спектри неелементарні, на них можна виділити чітко лише один пік – для збудження випромінювання з максимумом при 360 нм цей пік має максимум при 320 нм, а для 410 нм пік має максимум при 360 нм [336].

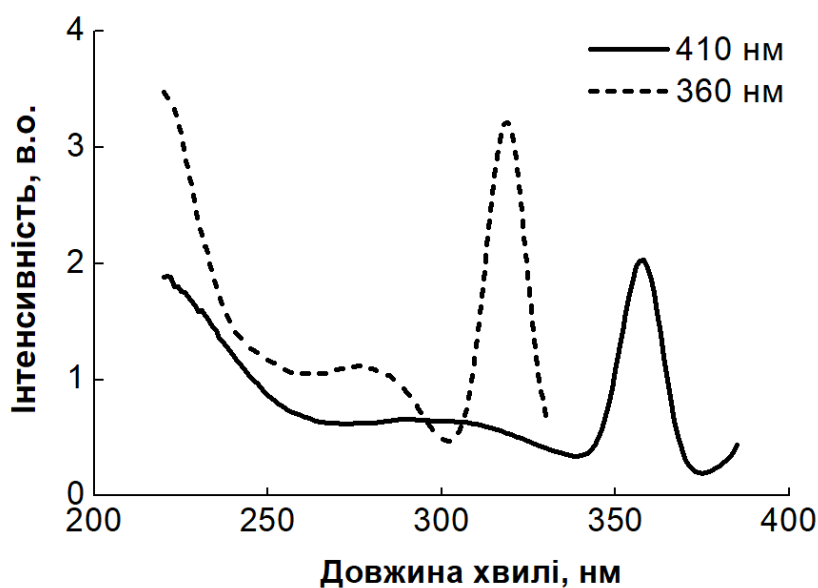


Рисунок 4.14 – Спектри збудження люмінесценції дистильованої води для максимумів випромінювання при 360 нм і 410 нм

Звичайно, зовнішнє збуджуюче випромінювання не лише поглинається з подальшим випромінюванням у вигляді фотонів люмінесценції, але і зазнає процесів розсіювання. Це розсіювання може бути зумовлене зміною напрямку руху збуджуючого променя без зміни енергії самих квантів світла, а може бути і зумовлене певними енергетичними перетвореннями, що дає певний зсув за енергіями випромінених квантів. Тобто, спостерігатиметься раманівське розсіювання за рахунок переходу частини енергії на здійснення обертального руху молекул води [311]. Але ця частина енергії може і віддаватися назад кванту випромінювання. Внаслідок цих процесів частота розсіяного світла буде відрізнятися від частоти падаючого світла  $\nu_0$  або у напрямку її зростання  $\nu_0 + \tilde{\nu}$ , або у напрямку її зменшення  $\nu_0 - \tilde{\nu}$ . Раманівське розсіяння у воді було досліджено у [337], де встановлено, що для всіх довжин збуджуючого світла величина зсуву хвильового числа становить  $\tilde{\nu} = 0,338 \text{ мкм}^{-1}$ . Цей зсув викликаний впливом на коливання зв'язків О-Н. На основі цього, у [338] було виведено співвідношення, яке дозволило розрахувати довжину хвилі, яка відповідатиме раманівському розсіянню  $\lambda_{\text{рам}}$  для довільним чином заданої довжини хвилі збуджуючого світла  $\lambda_{\text{зб}}$ :

$$\lambda_{\text{рам}} = \frac{\lambda_{\text{зб}}}{1 - \lambda_{\text{зб}} \cdot \tilde{\nu}}, \quad (4.1)$$

Обчислення за формулою (4.1) показали, що чіткі піки на спектрах збудження відповідають власне раманівському розсіянню, а не люмінесценції [338]. Це означає, що спектри збудження для дистильованої води, які наведено на рис. 4.14, є широкими неелементарними смугами.

Після ЕХА дистильованої води люмінесценція відібраних зразків змінюється за інтенсивністю, але додаткові піки не виникають. Для люмінесценції із максимумом випромінювання при 410 нм (рис. 4.15 і рис. 4.16) інтенсивність з ростом часу впливу електричного поля зростає. Відповідний пік при 360 нм зумовлений наявністю раманівського розсіяння.

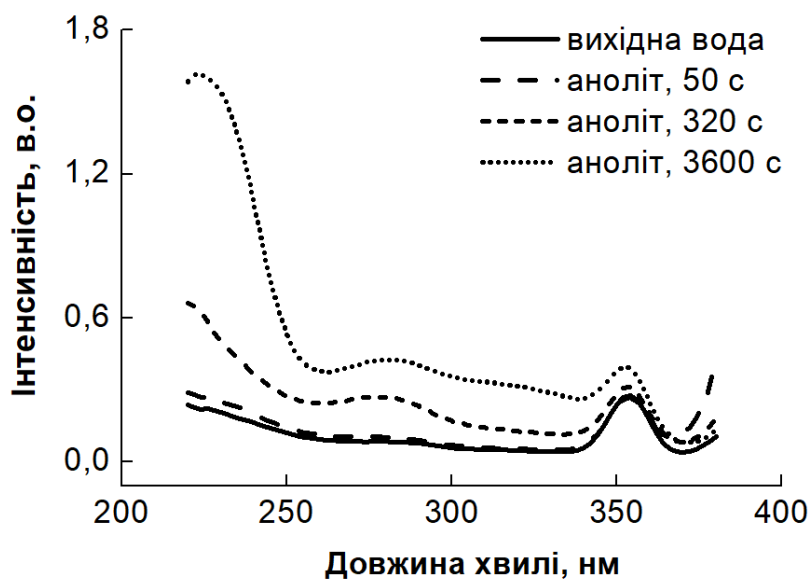


Рисунок 4.15 – Спектри збудження аноліту, відібраного на різних етапах ЕХА дистильованої води, для максимуму випромінювання у 410 нм

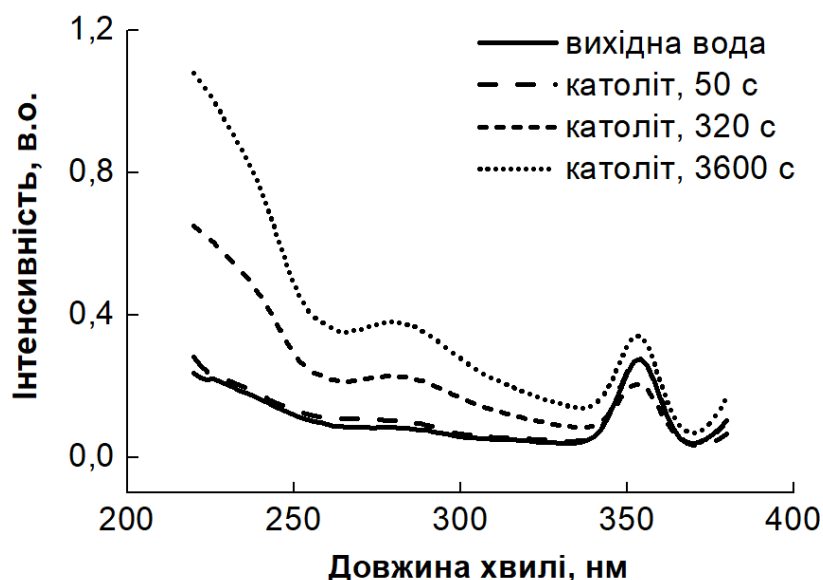


Рисунок 4.16 – Спектри збудження католіту, відібраного на різних етапах ЕХА дистильованої води, для максимуму випромінювання у 410 нм

Дослідження люмінесценції води, проведене у [277] показало, що при збудженні люмінесценції випромінюванням з довжиною хвилі  $\lambda_{зб} \geq 310$  нм «короткохвильова» смуга у спектрі люмінесценції води практично відсутня, а

якщо  $\lambda_{36} \leq 260$  нм, то навпаки «довгохвильова» смуга стає менш інтенсивною за «короткохвильову». У зв'язку з цим, дослідження люмінесценції було проведено для довжин хвиль світла збудження у 260 нм і 320 нм.

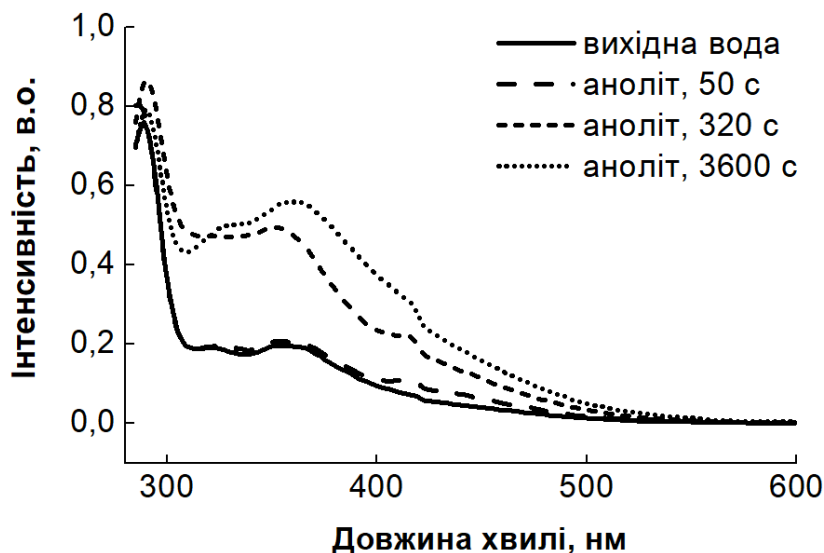


Рисунок 4.17 – Спектри люмінесценції дистильованої води та аноліту, відібраного на різних етапах ЕХА дистильованої води, при збудженні світлом з довжиною хвилі 260 нм

Спектри люмінесценції при збудженні довжиною хвилі 260 нм як вихідної дистильованої води, так і аноліту та католіту, відібраних після різного часу впливу електричного поля, показано на рис. 4.17–4.18. З цих рисунків видно, що спектри є широкими неелементарними смугами випромінювання із максимумами біля 320, 360 та 420 нм. Чіткий максимум у околі  $\approx 290$  нм відповідає раманівському розсіянню світла. Зауважимо, що поведінка спектрів люмінесценції є подібною і для аноліту, і для католіту, а це дає підставу вважати подібними механізми люмінесценції для обох видів отриманих ЕХА розчинів. Також слід відзначити непропорційне зростання інтенсивності люмінесценції при збільшенні часу впливу електричного поля на воду.

Схожі висновки дає аналіз спектрів люмінесценції дистильованої води, аноліту та католіту за умови збудження довжиною хвилі 320 нм (рис. 4.19, рис. 4.20). Максимум у області 360 нм відповідає раманівському розсіянню.

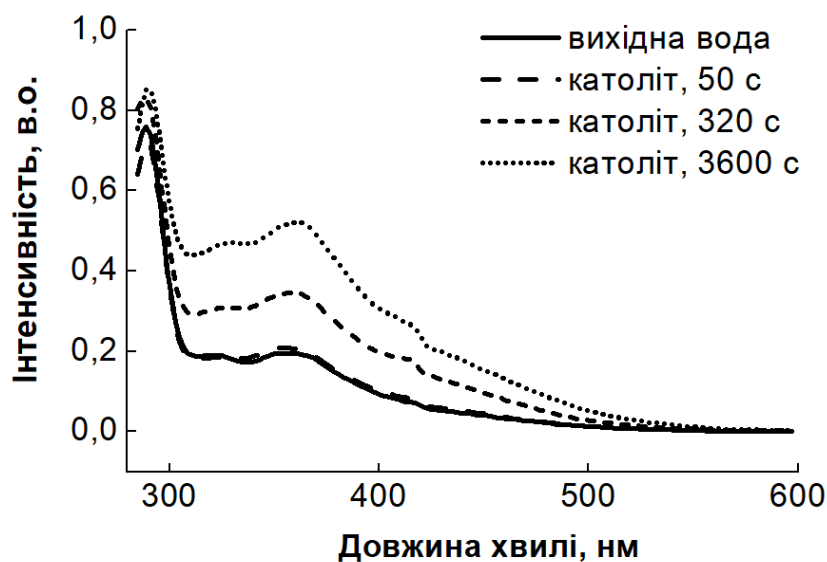


Рисунок 4.18 – Спектри люмінесценції дистильованої води та католіту, відібраного на різних етапах ЕХА дистильованої води, при збудженні світлом з довжиною хвилі 260 нм

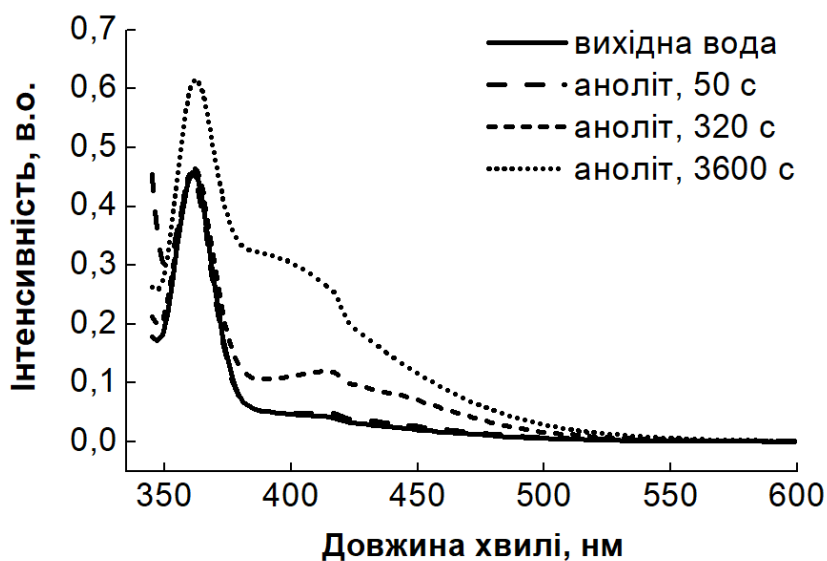


Рисунок 4.19 – Спектри люмінесценції дистильованої води та аноліту, відібраного на різних етапах ЕХА дистильованої води, при збудженні світлом з довжиною хвилі 320 нм



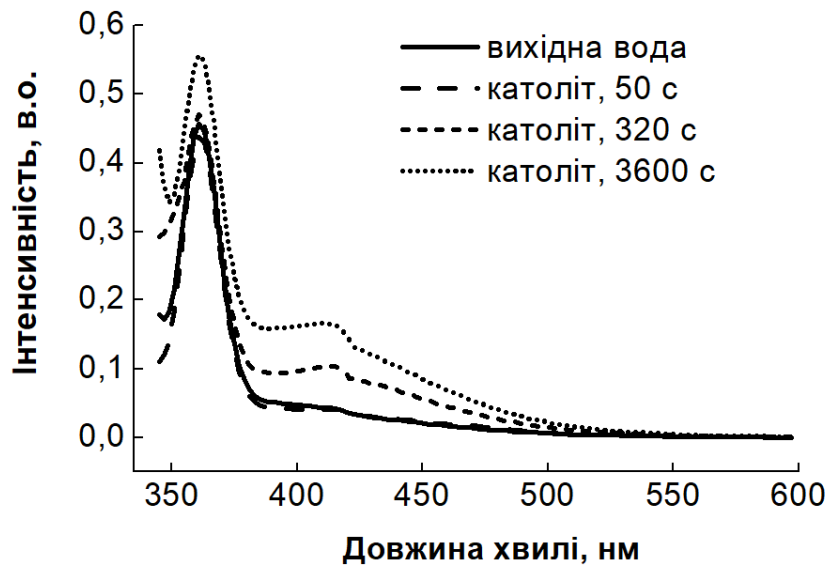


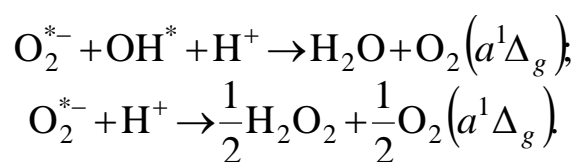
Рисунок 4.20 – Спектри люмінесценції дистильованої води та католіту, відібраного на різних етапах ЕХА дистильованої води, при збудженні світлом з довжиною хвилі 320 нм

Спектри люмінесценції, які ми маємо на рис. 4.19 і рис. 4.20- це широкі неелементарні смуги з умовним виділенням максимуму при  $\approx 420$  нм.

Поведінка спектрів, показаних на рис. 4.17 – 4.20, може бути пояснена наступним. При зовнішньому опроміненні відбувається збудження гідроксилу  $\text{OH}^*$ , далі він взаємодіє з протоном за реакцією  $\text{H}^+ + \text{OH}^* \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^- + h\nu$ , що дає випромінювання з максимумами 310, 318 та 340 нм. Крім того, випромінювання супроводжує перехід до основного стану із коливального збудженого окремих молекул води. Таке випромінювання є широкою неелементарною смугою, яка охоплює область від 380 нм до 600 нм [339, 340]. Як уже зазначалося вище, при протіканні електричного струму у катодній і анодній камерах утворюються водень і кисень, а також продукти електрохімічних перетворень води - пероксид водню та активні радикали. Вплив цих компонент водного розчину на люмінесцентні процеси досліджено у [333], де у якості методу виведення розчину з рівноваги використано механічне струшування. Наслідком такого впливу було зростання інтенсивності

люмінесценції у області 380–420 нм. Причиною таких змін автори вважають утворення внаслідок механічного впливу на водний розчин синглетного кисню та інших активних форм кисню у воді. Підставо такого висновку було додаткове дослідження люмінесценції при опроміненні іонами супероксидного радикалу. Внаслідок такого впливу при збудженні довжиною хвилі у 310 нм спостерігалась широка неелементарна смуга люмінесценції з максимумом у області 420 нм, як і у проведених нами дослідженнях люмінесценції ЕХА розчинів.

Підтвердженням можливості появи синглетного кисню з продуктів, які утворюються при ЕХА водних розчинів, є дослідження, проведені і у роботах [341, 342]. Приклади відповідні реакцій наступні:



Продукти реакцій іонів і радикалів, які є у водному розчині, взаємодіючи із синглетним киснем, можуть переходити у збуджений стан та давати випромінювання в області з  $\lambda < 400$  нм. Також можливе утворення димерів із двох збуджених молекул  $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ . А під час дезактивації такого димера спостерігається випромінювання у смугах 361, 381, 478, 634 та 703 нм [342, 343]. Втім, у проведених нами дослідженнях [336, 338] останні дві смуги у спектрах люмінесценції не проявлялися.

Дослідження «короткохвильової» люмінесценції бідистильованої води, проведене у [344], підтвердило висновок, що ЕХА не дає появи додаткових смуг випромінювання у спектрах люмінесценції. Проте, причиною зростання інтенсивності свічення автори вважають надходження у воду домішок внаслідок контакту води із матеріалами самого електролізера-реактора, оскільки інтенсивність зростає і без пропускання електричного струму через реактор.

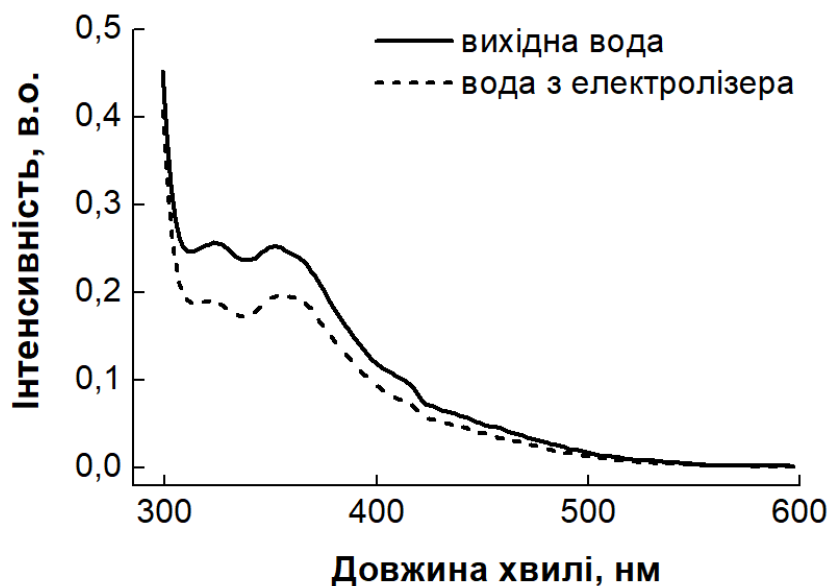


Рисунок 4.21 – Спектри люмінесценції вихідної води та води, витриманої у електролізері, при збудженні світлом з довжиною хвилі 260 нм

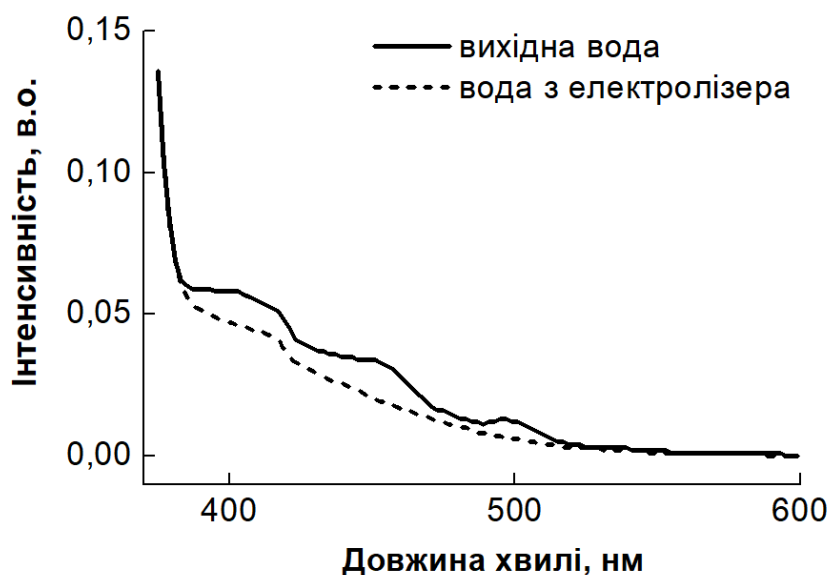


Рисунок 4.22 – Спектри люмінесценції вихідної води та води, витриманої у електролізері, при збудженні світлом з довжиною хвилі 320 нм

Дане припущення було перевірено шляхом порівняння інтенсивностей і спектрів люмінесценції як вихідної дистильованої води, так і дистильованої води, що перебувала у вимкненому електролізері впродовж 1 години [336].

Як видно з отриманих результатів вимірювань, наведених на рис. 4.21 та рис. 4.22, перебування води у електролізері не збільшує інтенсивності випромінювання, а навіть дещо зменшує її, а спектр люмінесценції практично ідентичний до спектру вихідної води, відбувається лише перерозподіл інтенсивностей окремих смуг. Отже, перебування води у вимкненому електролізері практично не впливає на люмінесцентні властивості води.

Таким чином, проведені дослідження люмінесценції ЕХА розчинів показали визначальну роль у причинах появи випромінювання утворених газів, у першу чергу – різних форм кисню. Більше його утворюється на аноді, тому інтенсивність випромінювання аноліту зростає більше інтенсивності випромінювання католіту. Додатковим чинником впливу можуть бути і структурні перебудови за рахунок впливу електричного поля у міжіонному оточенні, як це показано у [345] на прикладі дослідження люмінесценції водних розчинів хлориду натрію. Релаксаційне руйнування таких кластерів, як це показано у [346], має великий вплив на оптичні властивості досліджуваних ЕХА розчинів.

Проте найважливіші висновки проведених досліджень стосуються ЕКБ водних розчинів після ЕХА впливу. Люмінесцентний аналіз показав, що визначальною є наявність у таких розчинах синглетного кисню. Ця сполука є важливою для протікання природних процесів. Цей факт ще раз показує, що ЕХА може бути основою для ЕКБ технологій.

### **4.3 Зміна оптичного пропускання електрохімічно активованих розчинів**

Зміну спектрів оптичного пропускання у залежності від часу, який минув від моменту отримання, досліджено для ЕХА водних розчинів Калію хлориду концентрацією 0,01 М та 1 М. Оскільки особливості оптичних спектрів води проявляються в УФ області спектру [279 – 281], то вимірювання проведено для

довжин хвиль 190–320 нм. Оскільки спектрофотометр був двопробним, то розчином порівняння служила вихідна дистильована вода без активації.

Експериментально виміряні спектри пропускання показано на рис. 4.23 – рис. 4.26. З них одразу можна зауважити подібність кривих як для католіту, так і для аноліту, що говорить про спільну причину такої поведінки оптичного пропускання цих розчинів. Тобто, як і у попередньому параграфі, маємо чіткий вплив метастабільних продуктів електролізу та зміни у оточенні окремих іонів або молекул.

З точки зору часової еволюції отриманих спектрів, як і для інших досліджених раніше показників, маємо основні зміни впродовж 50 годин після проведення активації. Далі змін у спектрах пропускання практично немає [347].

Додатковий висновок з проведених вимірювань - спектри пропускання як аноліту, так і католіту, виміряні одразу після одержання, відрізняються для різних концентрацій вихідного розчину. Загальна форма кривих зберігається, але числові значення коефіцієнта пропускання є близьким до його значення для речовини у релаксованому стані.

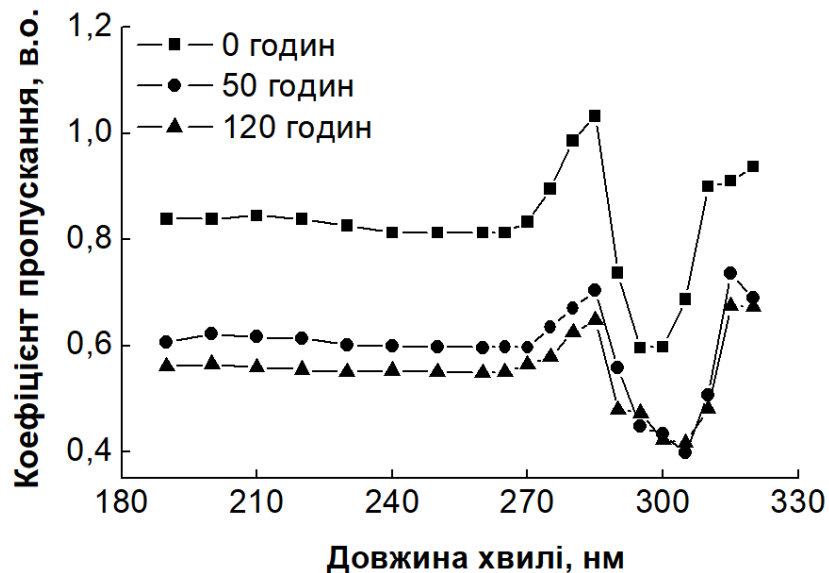


Рисунок 4.23 – Часова еволюція коефіцієнта оптичного пропускання аноліту 0,01 М розчину КСІ

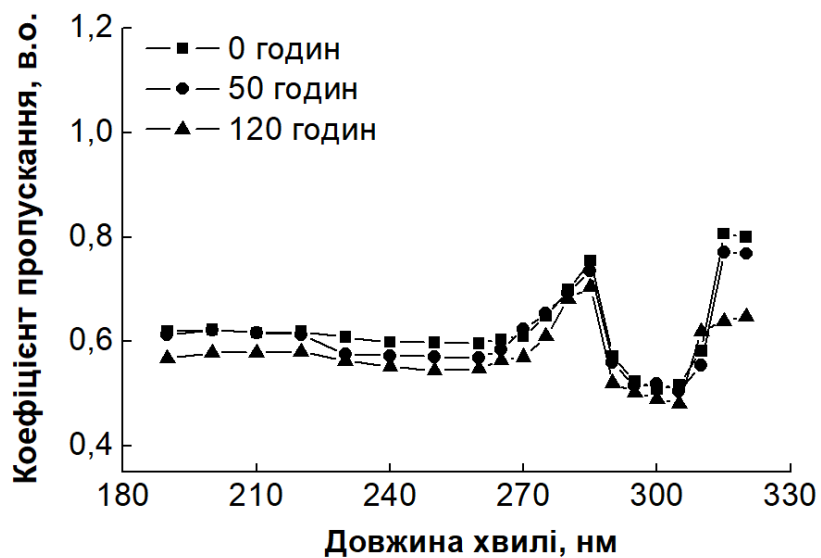


Рисунок 4.24 – Часова еволюція коефіцієнта оптичного пропускання аноліту  
1 М розчину КСl

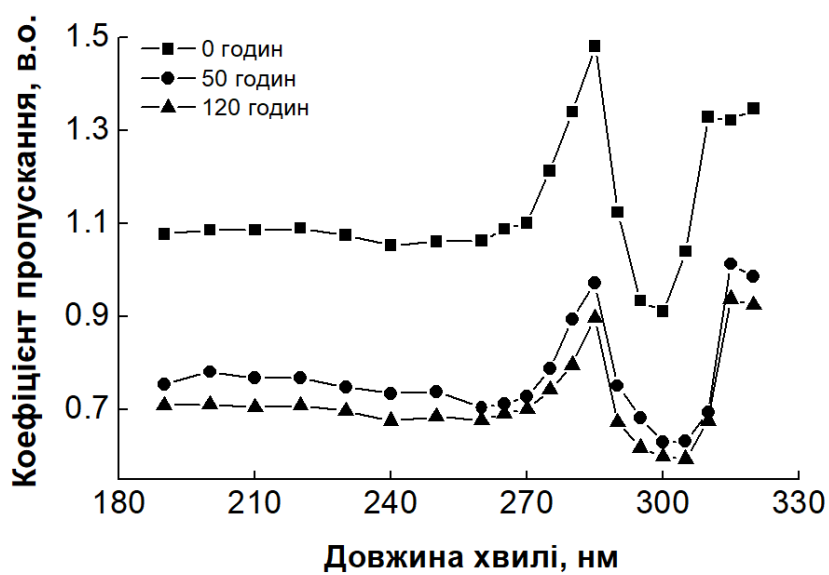


Рисунок 4.25 – Часова еволюція коефіцієнта оптичного пропускання католіту  
0,01 М розчину КСl

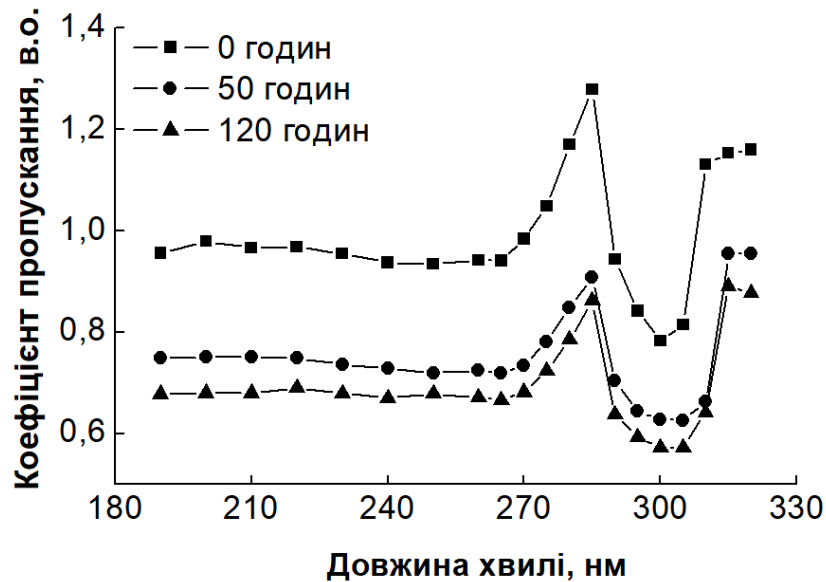


Рисунок 4.26 – Часова еволюція коефіцієнта оптичного пропускання католіту  
1 М розчину КСІ

Для пояснення спостережуваних релаксаційних змін у залежності від концентрації розчину використаємо аналіз координаційного оточення іонів у ньому. Наприклад, зміну об'єму розчину при розчиненні різних сполук у воді можна пояснити на основі моделі, згідно з якою розчинені іони займають певні місця у структурних утвореннях води [348]. За рахунок наявності зарядів іони зазнають кулонівської взаємодії між собою. Ця взаємодія сильно залежить від концентрації розчину. У розчинах малої концентрації вплив електричного поля окремих іонів поширюється на декілька шарів води, але при зростанні концентрації зростає і кількість іонів у розчині, що спричинює вплив окремих іонів лише на найближчу гідратну оболонку, бо наступні шари зазнають впливу інших розчинених іонів. Оцінити середні відстані між іонами у досліджених розчинах хлориду калію можна згідно з моделлю, описаною в [349], яка дає наступні результати - для концентрації 0,01 М ця відстань становить 4,4 нм, а для концентрації 1 М – 0,94 нм. Отже, така велика різниця спричинятиме різний вплив на окремі молекули води. Слід додати, що молекула води є полярною, а отже, у безпосередній близькості до іона має бути шар досить жорстко

орієнтованих електричним полем молекул води [349]. Якщо додатково прикласти зовнішнє електричне поле, то у структурі води з часом утворюються великі кластери за рахунок переважної орієнтації водневих зв'язків вздовж ліній поля. Впорядкованість системи зростає і через міграційну поляризацію великих кластерів, оскільки зі збільшенням розмірів їхній дипольний момент та поляризованість зростають [38]. Великі кластери менш чутливі до теплового розупорядкування та можуть бути орієнтовані невеликими електричними полями аналогічно до колоїдних частинок [350]. Але після припинення дії електричного поля поляризований стан релаксує. Для окремої молекули води при 20 °С час релаксації становить  $9,5 \cdot 10^{-12}$  с [349]. Проте для водно-сольових кластерів цей час є суттєво більшим. З експериментально визначеного часу релаксації можна оцінити розміри таких кластерів за наступним співвідношенням:

$$\tau = \frac{4\pi\eta r^3}{kT}, \quad (4.2)$$

де  $\tau$  – час релаксації;  $\eta$  – в'язкість;  $r$  – розмір орієнтованих частинок.

Зміна з часом спектрів пропускання аноліту та католіту показала, що орієнтовно час релаксації становить близько 50 годин. Розрахунок за формулою (4.2) дає у цьому випадку розмір водно-сольових кластерів  $\approx 3.87 \cdot 10^{-5}$  м. Отримане число співмірне зі значеннями, наведеними у [38].

Отже, розчинені іони впливають на впорядкованість води - чим більшою є концентрація розчину, тим більшою є його невпорядкованість. Внаслідок цього маємо меншу різницю між коефіцієнтами пропускання у релаксованому та нерелаксованому станах [346]. Після релаксації криві практично повторюються незалежно від концентрації. З цього можна зробити висновок, що кластерна структура, сформована активацією, порушується тепловим впливом за однаковий проміжок часу.



Додатковим підтвердженням впливу температури на релаксацію є дослідження температурної залежності електропровідності ЕХА розчинів, які наведено у [351]. Дослідження показали, що після температури у 40 °С кількість кластерних утворень у ЕХА розчині стає нехтовно малою. Отже, для ефективного застосування у певних технологічних процесах ЕХА водних розчинів немає потреби у їх нагріванні на відміну від традиційних розчинів, які необхідно нагрівати для збільшення їх хімічної активності.

#### **4.4 Аналіз процесів релаксації у електрохімічно активованих розчинах**

Попередньо описані дослідження ЕХА водних розчинів показали наявність у них метастабільних сполук, які виконують роль як окисників, так і відновників. У переважній більшості тривалість життя таких сполук є достатньо малою. Наприклад, півперіод існування супероксид-аніон-радикалу  $O_2^*$  становить  $10^{-6}$  с, а півперіод існування збудженого гідроксил-радикалу  $OH^*$  –  $10^{-9}$  с. Тому необхідна умова ефективного впровадження ЕХА розчинів у технологічні процеси - це ґрунтовне дослідження релаксаційних процесів, які відбуваються після отримання таких розчинів.

У процесі проведення ЕХА водного розчину співвідношення між окисно-відновними парами постійно змінюється. На рис. 4.27 показано зміну концентрації іонів  $H^+$  та  $OH^-$ , яка була розрахована із значення рН аноліту та католіту, відібраних на різних етапах активації. Як видно з цього рисунку, концентрація іонів  $OH^-$  перевищує майже на два порядки концентрацію іонів  $H^+$ . Така різниця може бути зумовлена наявністю солей твердості та розчиненого вуглекислого газу у водопровідній воді. Оскільки іони  $CO_3^{2-}$  гідролізуються та утворюють нерозчинні карбонати, а розчинений вуглекислий газ, який є у католіті, при  $pH > 8,4$  переходить у гідрокарбонатну, а потім у карбонатну форми [327], то ці процеси суттєво зменшують кількість вільних іонів  $H^+$ .

Важливою стороною ЕХА залишається утворення кисню на аноді та водню на катоді. Останній згідно з дослідженнями, наведеними у [352352, 353], спричинює аномально високі значення ОВП і відновних властивостей католіту. За рахунок малих розмірів водень дифундує швидше, а його розчинність при 20 °С є майже у два рази меншою, ніж кисню при цій же температурі [327]. Отже, релаксаційні процеси у католіті будуть відбуватися швидше, ніж у аноліті. Такі висновки зроблено у роботі [354] на основі проведеного дослідження процесів релаксації у різного типу посудинах для зберігання продуктів ЕХА. Встановлено, що у закритій посудині процеси релаксації відбуваються набагато повільніше, ніж у відкритій.

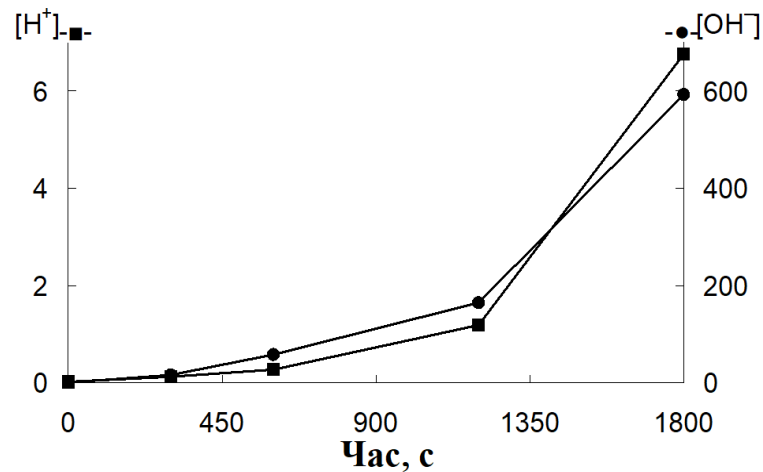
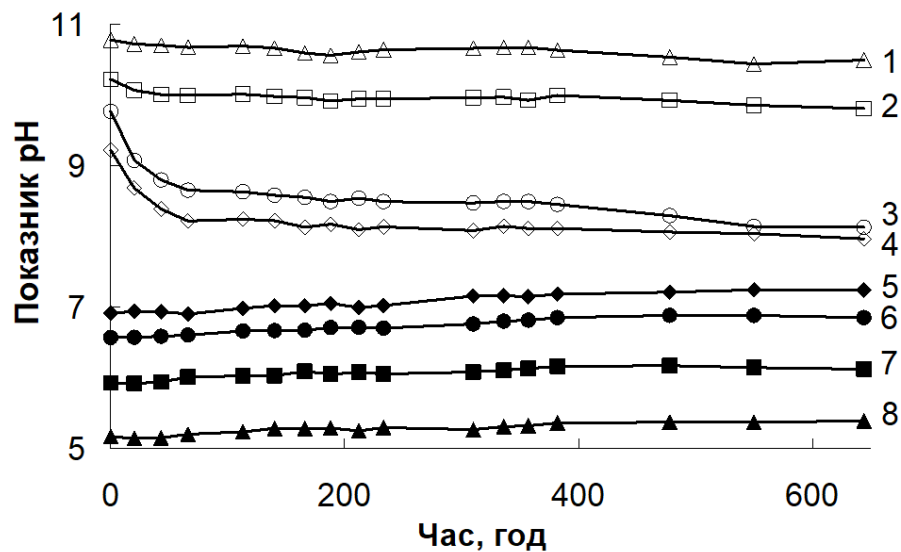


Рисунок 4.27 – Зміна концентрації (у мкмоль/л) іонів Н<sup>+</sup> та ОН<sup>-</sup> при ЕХА водопровідної води

З аналізу рис. 4.27 велика зміна концентрації іонів ОН<sup>-</sup> у католіті буде спричинювати суттєво більші зміни при релаксації у порівнянні з анолітом [355]. Це і показує порівняння кривих релаксації показника рН на рис. 4.28.

Зі зростанням глибини активації у ЕХА розчині буде зростати і кількість стабільних продуктів електрохімічних перетворень. Властивості таких сполук з часом несуттєво змінюються, тому релаксаційні зміни при великих часах

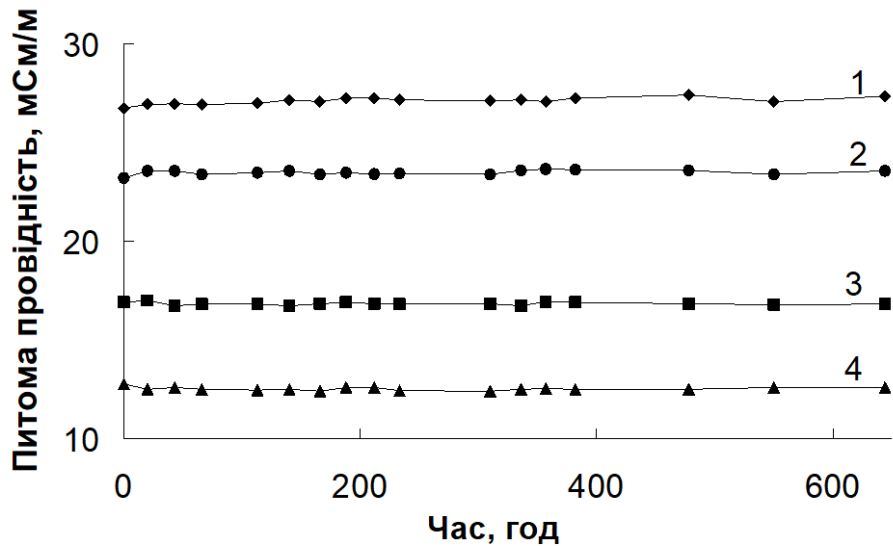
електролізу практично не спостерігаються. Важливо, що це є характерним як для католіту, так і для аноліту (рис. 4.28).



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

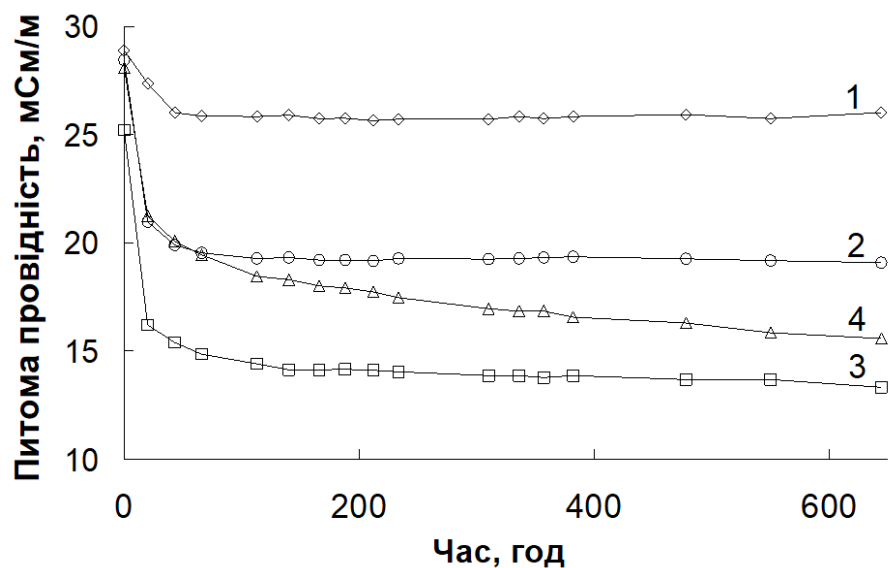
Рисунок 4.28 – Релаксація значень рН зразків аноліту і католіту, відібраних на різних етапах процесу ЕХА водопровідної води

Крім електрохімічних перетворень, при ЕХА відбувається перебудова іонного оточення, що спричинює появу водно-сольових кластерів, які також зазнають руйнування впродовж часу до двох діб після активації [346, 349]. Крім оптичних досліджень, це підтверджують і дослідження релаксації електропровідності католіту і аноліту (рис. 4.29, рис. 4.30). Для водних розчинів при дії електричного поля можна виділити три механізми провідності – конвективний механізм перенесення заряду, що не враховує структури води, естафетний механізм, що полягає у транспортуванні в електричному полі гідратованих іонів гідроксилу та гідроксонію з утворенням нової гідратної оболонки, і крокетний механізм перенесення електричного заряду, що відбувається за участі асоційованих молекулярних комплексів [356].



1, 2, 3, 4 –аноліт відібраний у момент часу  $t_{в1}$ ,  $t_{в1} - t_{в2}$ ,  $t_{в2}$ ,  $t_{в3}$  відповідно

Рисунок 4.29 – Релаксація значень питомої електропровідності зразків аноліту, відібраних на різних етапах процесу ЕХА водопровідної води



1, 2, 3, 4 –католіт відібраний у момент часу  $t_{в1}$ ,  $t_{в1} - t_{в2}$ ,  $t_{в2}$ ,  $t_{в3}$  відповідно

Рисунок 4.30 – Релаксація значень питомої електропровідності зразків католіту, відібраних на різних етапах процесу ЕХА водопровідної води

Як видно з рис. 4.29, значення електропровідності аноліту з часом практично не змінюється, оскільки глибина його активації при однакових умовах є меншою, як католіту. У католіті (рис. 4.30) релаксація електропровідності проходить для усіх досліджених зразків незалежно від

глибини активації. Якщо порівняти криві 1, 2, наведені на рис. 4.28 і криві 3, 4 на рис. 4.30, то бачимо, що незначна зміна показника рН супроводжується значною релаксацією питомої електропровідності.

Таким чином, проведені вимірювання часової еволюції параметрів ЕХА розчинів показали, що усі вони в тій чи іншій мірі зазнають релаксаційних змін. І оптичні дослідження, і вимірювання водневого показника рН, і електропровідність показали, що такі зміни відбуваються впродовж двох діб після активації. Причиною релаксаційних змін є як наявність продуктів електрохімічних перетворень, так і релаксаційна і орієнтаційна поляризація кластерних утворень у воді [355]. Причому, при зростанні концентрації вихідного розчину наявність великої кількості іонів перешкоджає утворенню метастабільних сполук і формуванню великих кластерів у воді.

Для збереження активованих розчинів у метастабільному стані найпростішим методом є використання закритих посудин. Порівняння релаксаційних змін для аноліту, який зберігався у відкритій та закритій без газового прошарку посудинах (рис. 4.31), показало, що у відкритій посудині релаксація є більшою. Цей експеримент додатково підтверджує, що релаксаційні процеси зумовлені як хімічними причинами – газообмін з НС, так і структурною перебудовою – руйнуванням кластерів у самому розчині [354].

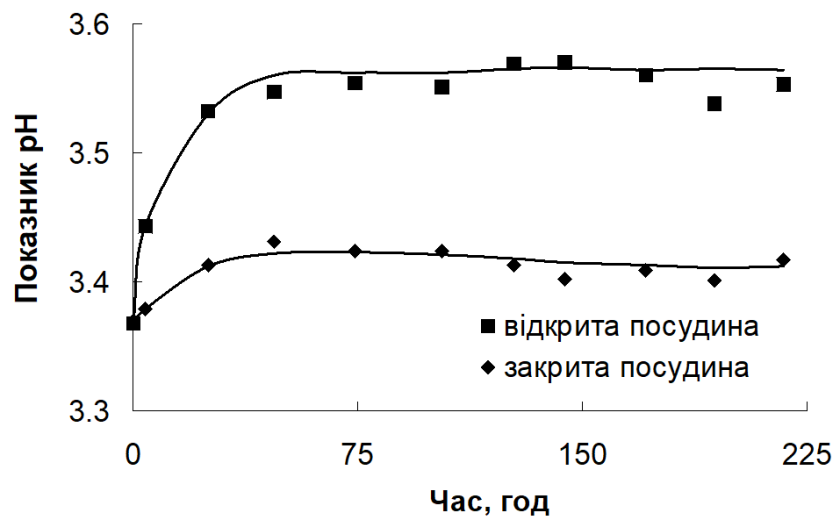


Рисунок 4.31 – Релаксація рН аноліту з часом

Інша картина була для католіту, який також зберігався у відкритій і у закритій посудинах. І рН (рис. 4.32), і ОВП релаксують, причому у випадку зберігання у відкритій посудині основні зміни відбуваються значно швидше. Основною причиною релаксації католіту вважається наявність розчиненого водню [357], який виходить у газову фазу, та структурна перебудова метастабільних кластерів.

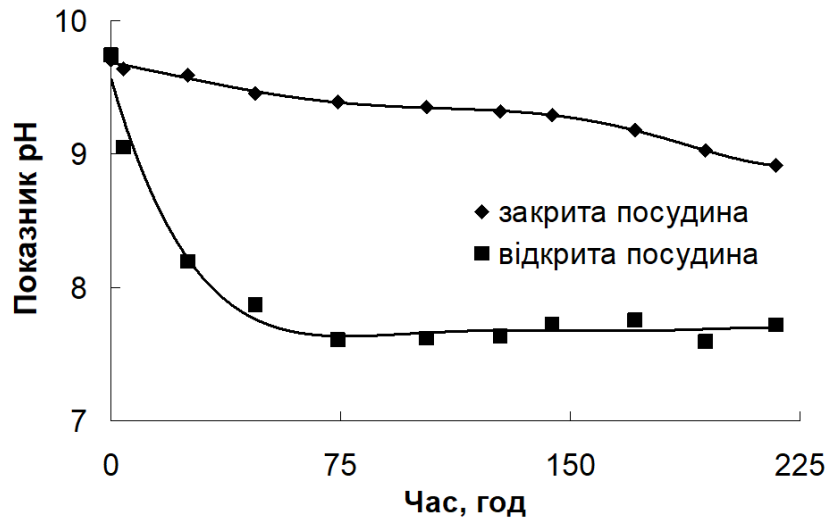
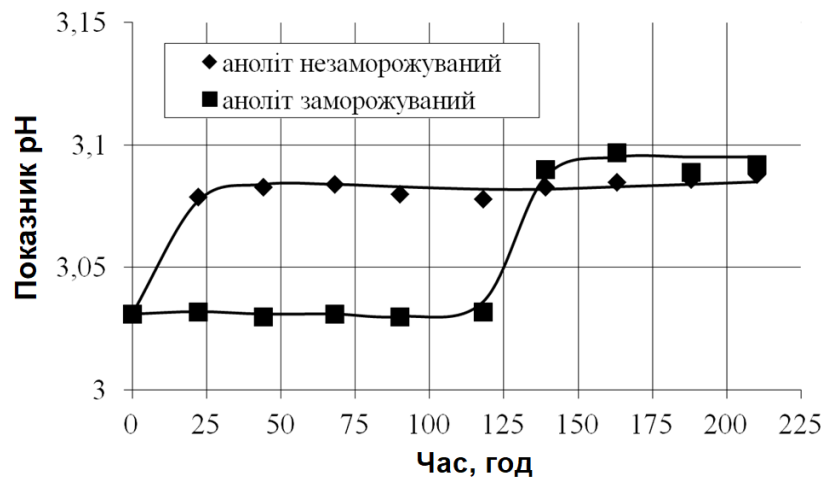


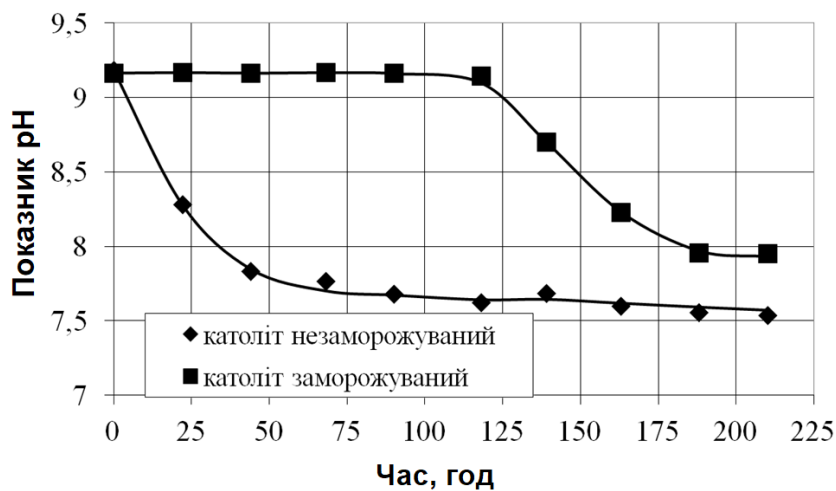
Рисунок 4.32 – Релаксація рН католіту з часом

У роботі [358] показано, що збереження метастабільних властивостей активованих розчинів можливе шляхом заморожування. Цю ідею перевірено наступним чином. Одразу після активації зразки ЕХА розчинів розливали у пластикові посудини об'ємом по 15 мл та охолоджували до температури  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ . За такої температури зразки перебували впродовж 120 годин, після цього їх розморозували та зберігали за стандартних умов.

Встановлено, що після витримання зразків у замороженому стані всі контрольовані параметри ЕХА розчинів були такими ж, як і до заморожування. При подальшому зберіганні вже у розмороженому стані, як і для раніше досліджених розчинів, усі параметри релаксували, причому знову ж таки основні зміни відбувалися у межах двох діб після розморозування (рис. 4.33).



а)



б)

Рисунок 4.33 – Релаксація рН католіту і аноліту при заморожуванні

Отже, наведені вище дослідження показують, що водневий показник рН та ОВП католіту та аноліту зазнають релаксаційних змін до квазістабільного стану при зберіганні впродовж 50 годин. Визначальною причиною у цих процесах є наявність надлишкових розчинених газів - кисню у аноліті і водню у католіті. Для зменшення релаксації і аноліт, і католіт необхідно зберігати у закритих посудинах без газового прошарку. Для повного збереження метастабільних властивостей активованих розчинів найкраще підходить заморожування. Зберігання аноліту і католіту у замороженому стані забезпечує повне збереження параметрів, зокрема значень рН та ОВП.

#### **4.5 Електрохімічно активовані водні розчини як екологічно безпечні дезінфектанти**

Відомо [267, 359, 360], що зовнішні електричні і не лише електричні слабкі за інтенсивністю поля мають помітний вплив на живі організми. Звичайно, впливають такі поля на функціонування клітин чи організму в цілому, але передавальною ланкою такого впливу часто вважають саме воду. Тобто зв'язана у організмі вода виступає сенсором слабких фізичних і хімічних впливів, які змінюють її фізико-хімічні властивості і біологічну активність, тобто здатність регулювати процеси життєдіяльності біологічних об'єктів. Біологічні рідини – це розчини іонів та білків, за рахунок взаємодій між ними та молекулами води відбувається стабілізація властивостей таких розчинів [361]. На думку авторів [362], енергія індуктивних ефектів є визначальною силою, яка впливає на розподіл гідратованих іонів. Це робить поляризовані шари молекул води мобільними, здатними швидко змінюватися при зовнішніх і внутрішніх змінах у живій протоплазмі. Утворене електричне поле, яке є складовою частиною функціонування клітини, здатне не тільки захищати молекули білка від пошкоджуючого впливу несприятливих факторів зовнішнього середовища, але й активно впливати на їхню внутрішню конформаційну структуру при активній участі молекул води. Таким чином, зміна властивостей води, наприклад, за допомогою ЕХА, може змінити її біологічну активність.

Слід додати, що механізми біологічної дії водних розчинів після ЕХА до кінця не встановлені [29, 363, 364]. Така ситуація вимагає встановити механізми впливу активованих розчинів на біологічні об'єкти різного рівня організації у контексті розроблення ЕКБ технології одержання дезінфектантів, оскільки саме технологія одержання і визначатиме ефективність та екологічність дезінфікуючого розчину [19, 365].

Підсилити біологічну дію ЕХА розчину можна за рахунок додавання до вихідної води хлориду натрію, внаслідок чого додаткову дезінфікуючу дію будуть надавати хлорноватиста кислота  $\text{HClO}$  і гіпохлорит-аніони  $\text{ClO}^-$ . При



показнику рН, близькому до нейтрального, концентрації цих сполук приблизно однакові. Зменшення рН призводить до зсуву рівноваги реакції  $\text{HClO} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{ClO}^-$  у напрямі збільшення концентрації  $\text{HClO}$ , а зростання рН – до збільшення вмісту гіпохлорит-аніонів. Раніше було встановлено, що у водних розчинах при ЕХА утворюються сполуки на основі пероксиду водню  $\text{H}_2\text{O}_2$ , які також володіють високою антимікробною активністю -  $\text{HO}_2^-$  – аніон гідропероксида,  $\text{O}_2^{2-}$  – пероксид-аніон,  $\text{O}_2^-$  – супероксид-аніон,  $\text{HO}_2$  – супероксид водню,  $\text{HO}_2^*$  – радикал пероксиду водню. Додатково утворюється надзвичайно реакційно-здатний синглетний кисень  $^1\text{O}_2$ , наявність якого була показана нами з використанням люмінесцентного методу аналізу. Як зазначено вище, при ЕХА вміст синглетного кисню у водному розчині зростає, а отже, зростає і його біологічна активність. Отже, комплекс таких впливів важливо дослідити на рівні базових взаємодій із молекулами білка, як найважливішою частиною біологічних рідин.

Такі дослідження можна проводити різними методами, проте одним із простих та зручних методів є методика клиновидної дегідратації або функціональної морфології біологічних рідин. Найчастіше використовується метод клиновидної дегідратації [366], який із краплі біологічної рідини – сироватки крові, слини, спинномозкової рідини, тощо – дозволяє отримати плівку-фацію, структура якої визначається якісними та кількісними параметрами досліджуваної рідини.

З ЕХА розчинами, отриманими на основі дистильованої води, дослідження описані у розділі 3. Показано, що аноліт буде гальмувати за рахунок надлишкової кількості протонів протікання біологічних процесів і ріст клітин. Отже, аноліт спричинюватиме такі конфірмаційні зміни білка, наслідком яких буде утворення кластерних білкових структур і сповільнення (чи навіть припинення) обмінних процесів у живій клітині. Але властивості ЕХА розчинів будуть залежати від глибини активації таких розчинів. Для перевірки впливу глибини ЕХА на взаємодію у системі молекули білка – аноліт у водно-сольових модельних розчинах сироватки крові людини, було відібрано

зразки аноліту, отриманого із дистильованої води, після активації різною тривалістю - 50, 300, 1500 с. Результати досліджень наведено на рис. 4.34.

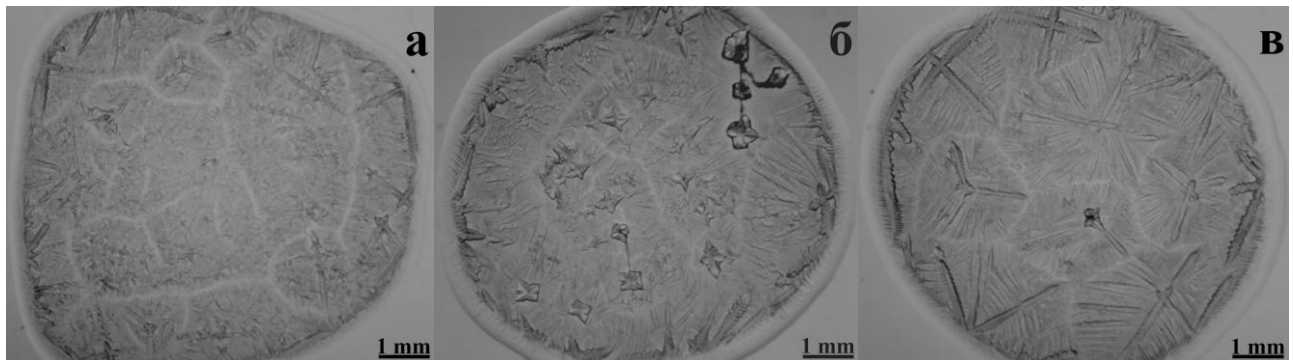


Рисунок 4.34 – Фації модельного біологічного розчину на основі аноліту, відібраного у момент часу 50 с (а), 300 с (б), 1500 с (в) ЕХА дистильованої води

Як видно з рис. 4.34, такі особливості структури фацій біологічної рідини, як ширина білкового валика, формування дендритів, розмір та форма кристалів солі, залежать від глибини ЕХА використаного розчину. Зокрема, фація аноліту, отриманого у момент часу 50 с активації, відрізняється від фації вихідної дистильованої води лише шириною білкового валика. Основні структурні зміни спостерігаються під час дослідження аноліту, отриманого у момент часу 300 с ЕХА – утворюються чітко виражені кристали солі, змінюється форма та густина дендритів. При збільшенні тривалості активації до 1500 с також спостерігаємо зміну у формах дендритів. Тому під час використання ЕХА розчинів для взаємодії з біологічними об'єктами, зокрема для дезінфекції, необхідно контролювати глибину їхньої активації [293].

Таким чином, аналіз властивостей аноліту з водного розчину натрію хлориду як дезінфектанту широкого спектру дії, дозволив виділити наступні причини його біологічної активності: наявність діючих речовин на основі пероксидних сполук і хлоркисневих сполук, що забезпечує високу придатність його як дезінфектанта, а концентрація активного хлору  $< 0,05\%$  дозволяє зарахувати його 4 класу небезпеки (речовини малонебезпечні). Дуже важливим

моментом є контроль глибини активації такого розчину, що даватиме таку комбінацію діючих речовин, яка забезпечить відсутність адаптації мікроорганізмів до біоцидної дії аноліту, а з другого боку – спричинить утворення такої сумарної концентрації діючих речовин, яка гарантуватиме повну безпеку для людини та НС [19]. І тоді такий дезінфектант може мати широке застосування у ЕКБ технологіях дезінфекції, наприклад, при виробництві харчової продукції, безпечної для здоров'я людини.

Для цього на підприємствах харчової і переробної промисловості застосовують відповідні системи контролю якості продукції, сучасні технологічні лінії, санітарно-гігієнічні заходи та процедури. Оскільки цукор є сировиною для багатьох галузей харчової промисловості, це стосується і виробництва цукру. Джерелами забруднення сапрофітною і патогенною мікрофлорою у виробництві цукру можуть бути: сировина, технологічний процес, складування та транспортування готового продукту. Мікробіологічні процеси, які відбуваються при виробництві цукру спричиняють значні втрати сировини та сахарози, негативно впливають на показники якості технологічних продуктів і вихід цукру [367]. Тому пригнічення життєдіяльності мікроорганізмів починаючи від процесу екстрагування цукру є важливим завданням. Для ефективного вирішення цього завдання використовують вплив температури, хімічних реагентів, або їх сукупну дію.

Встановлено, що при екстракції сахарози з цукрового буряка за температури на рівні 74 °С дозволяє ефективно боротись з мікробіологічним забрудненням сировини. Але з другого боку, за такої температури у дифузному соці різко зростає вміст пектинових речовин. Зростання вмісту цих речовин негативно впливає на процес фільтрації дифузного соку [368]. Така ситуація змушує використовувати дезінфектанти для подолання забруднення дифузійного апарату мікроорганізмами. Найчастіше таким дезінфектантом у цукровій промисловості для пригнічення життєдіяльності мікроорганізмів у дифузійному апараті використовують формалін. Додатково для підвищення ефективності його дії цей дезінфектант додають у жомопресову воду та

хвостову частину дифузійного апарату у однаковій кількості. Періодичність використання формаліну залежить від мікробіологічного зараження дифузійного соку і коливається в межах 0,015–0,1 % до маси цукрового буряка.

Проте використання формаліну для дезінфекції має багато застережень зі сторони медиків, екологів та кінцевих споживачів. Формалін належить до II групи токсичності речовин, які спричинюють онкологічні захворювання, характеризуються високою алергійністю та токсичною дією на слизові оболонки. До того ж його вміст навіть у побічних продуктах цукрового виробництва (жомі чи мелясі) завдає значну шкоду НС та здоров'ю людей. Отже, формалін поступово виводиться з використання у харчовій промисловості, а деякі країни його використання при виробництві цукру взагалі заборонили. Така ситуація вимагає використання альтернативних засобів дезінфекції і дослідження у цьому напрямі інтенсивно ведуться. Зокрема, пошук ведуть у напрямі як традиційних хлорвмісних препаратів, так і кисневмісних, йодвмісних препаратів чи препаратів на основі амонійних сполук. До перших можна віднести препарати на основі гіпохлориту натрію. Використання його під час миття коренеплодів у кількості 1 мг/кг буряка з додатковим додаванням у живильну воду дозволяє зберігати стерильність у дифузійному апараті. Проте, хлорвмісні препарати більшість виробників використовують лише для попередньої підготовки сировини. Кисневмісні препарати мають більшу перспективу – особливо безпечні для людини препарати на основі пероксиду водню чи надоцтової кислоти. Але вони не мають такої ефективності, як формалін, тому доводиться збільшувати витрати цих препаратів на забезпечення відповідного рівня стерильності. Це досить сильно здорожує кінцевий продукт. Тому кисневмісні препарати використовують у мішаних схемах дезінфекції разом із формаліном.

Якщо говорити про перспективу використання ЕХА розчинів як ефективних дезінфектантів, то тут важливо звернути увагу на можливість керувати такими параметрами цих розчинів, як водневий показник рН і ОВП. Для нормальної життєдіяльності мікроорганізмів найпридатнішим є нейтральне

середовище, причому значення ОВП можуть змінюватися у досить широких межах. Але незначний зсув рН у одну чи другу сторону одразу зменшує можливості мікроорганізмів до адаптації. Причиною такої поведінки є те, що у всіх біологічних процесах, пов'язаних з життєдіяльністю клітин, важливе значення відіграють каталізатори або ферменти. Фізіологічні процеси у клітині залежать від їх активності, тому будь-який вплив на ферменти матиме безпосередній вплив і на функціонування клітини загалом. Усі ферменти мають білкові комплекси з властивостями гідрофільних колоїдів із високою поверхневою енергією, яка зумовлює чутливість ферментів до таких параметрів як температура, осмотичний тиск, рН, іонізуюче випромінювання. Тому ефективне знищення мікроорганізмів полягає у впливі на активні центри ферментів, наслідком чого буде «голодування» та загибель клітин.

Ще один важливий аспект ЕХА розчинів – їх метастабільність. Властивості ЕХА розчинів не лише залежатимуть від умов одержання, але і від умов зберігання та використання [18]. Варіюючи ці умови, можна досягнути як довготривалого зберігання дезінфікуючих властивостей, так і швидкого повернення фізико-хімічних показників розчину до вихідного значення з метою повторного використання [369].

Таблиця 4.1 – Дезінфікуюча дія ЕХА розчинів хлориду натрію

Мікроорганізми	Тривалість ЕХА		
	$t_{kc1}$	$t_{kc2}$	$t_{kc3}$
<i>Escherichia coli</i>	Слабо виражена	Яскраво виражена	Яскраво виражена
<i>Bacillus subtilis</i>	Не спостерігається	Не спостерігається	Слабо виражена
<i>Pseudomonas denitrificans</i>	Не спостерігається	Не спостерігається	Слабо виражена
<i>Candida pseudotropicalis</i>	Не спостерігається	Добре виражена	Добре виражена
<i>Aspergillus niger</i>	Не спостерігається	Добре виражена	Яскраво виражена
<i>Geotrichum candidum</i>	Слабо виражена	Добре виражена	Яскраво виражена

Враховуючи попередні дослідження та вищевказані міркування, було виготовлено дезінфектант на основі аноліту, отриманого з 0,01 М розчину натрію хлориду. Відбір проб проводили у різний час активації, ефективність дії перевірено на посіві наступних штамів мікроорганізмів: *Eescherichia coli*, *Bacillus subtilis*, *Pseudomonas denitrificans*, *Candida pseudotropicalis*, *Aspergillus niger*, *Geotrichum candidum* (табл. 4.1).

Мікроорганізми *Escherichia coli* виступають стандартним індикатором дії дезінфектантів. Решта досліджених мікроорганізмів є реальною технологічною проблемою цукрового виробництва, яка найчастіше вирішується з використанням формаліну та інших шкідливих хімічних реагентів II–III класів токсичності. Якщо врахувати, що для переробки 1000 т цукрових буряків використовують понад 150 кг формаліну, а сумарна потужність вітчизняних цукрових заводів у 2018/19 МР становила 212900 т цукрового буряка на добу – навіть незначне зменшення використання вищезгаданого дезінфектанта позитивно вплине на НС.

Розроблений дезінфектант перевірено у промислових умовах на Чортківському цукровому заводі (ТзОВ «Радехівський цукор») та підтверджено ефективність використання дезінфектанту на основі аноліту ЕХА розчину хлориду натрію у дифузійному відділі виробництва цукру. Відзначено, що такий дезінфектант володіє високою екологічністю, низькою собівартістю обладнання та самого розчину, простотою впровадження у існуючі виробничі схеми [370, 371].

#### **4.6 Використання активованих водних розчинів як екологічно безпечних модифікаторів сировини у промислових технологіях**

##### **4.6.1 Екологічно безпечна технологія модифікації поверхні активованих вугільних матеріалів**

Виробництво АВ є важливим хімічним виробництвом. У світі продукується близько 500 тис. тон вуглецевих сорбентів у рік. Європа продукує

до 90 тис. тон АВ, а в Україні виробництво обмежується кількома десятками тон, що обумовлює необхідність імпорту АВ з-за кордону [372]. Як уже зазначалося у розділі 2, велика кількість відходів переробки деревини, сільсько-господарської продукції чи харчової промисловості дозволить вирішити це питання якщо не повністю, то хоча би в основному, оскільки такі відходи – цінна сировина для синтезу АВ [109, 383, 374]. Важливим залишається методика подальшого модифікування отриманого АВ для вирішення конкретних технічних задач.

Виходячи з властивостей ЕХА розчинів, було розроблено ЕКБ технологію модифікування поверхні АВ з метою використання такого вугілля як матеріалу електродів СК з водним електролітом. Такі СК мають невеликі робочі напруги – до 1 В – але вони володіють високою питомою потужністю, і найголовніше, що виготовлення цих СК серед усіх інших є найбільш екологічним, бо використовують найменшу кількість шкідливих речовин, а крім того – технологічна лінія не вимагає створення особливих сухих умов, які є необхідними для СК з органічним електролітом.

Модифікування поверхні АВ при підготовці його до виготовлення електродів СК найчастіше полягає у використанні як підвищених температур з умовою контролю атмосфери, так і різного роду хімічних модифікаторів (кислот чи лугів). Ці методи вимагають спочатку затрат енергії та додаткових речовин, а потім – ще й переробки відходів і стічних вод після неодноразової промивки модифікованого вугілля.

Модифікування за допомогою ЕХА розчинів було проведено для АВ марок БАУ, Norit DLC Supra 30 та Аусфер. Оскільки це промислове вугілля, яке має різний початковий гранулометричний склад, то усе вугілля подрібнювали, а потім за допомогою просівної машини відбирали фракцію з розміром частинок 45–63 мкм. Для активації було використано розчини КСІ у дистильованій воді з концентраціями 0,00007, 0,0001, 0,0007, 0,001 та 0,003 М. Відбір зразків активованих розчинів здійснено для кожної концентрації солі у момент часу  $t_{кc1}$ ,  $t_{кc2}$  та  $t_{кc3}$  (рис. 4.8). У кожен такий розчин поміщено наважку АВ та

витримано впродовж 6–96 годин. Після модифікування АВ було відфільтроване і висушене у сушильній шафі за температури у 100 °С. З такого вугілля було виготовлено електроди СК. Електролітом слугував 30 % розчин калію гідроксиду.

Питому ємність виготовлених СК розраховували за формулою (2.22), отримані параметри модифікованого АВ у залежності від концентрації ЕХА розчину КСІ при постійному часі активації та витримки наведено у табл. 4.2, а вплив часу витримки у розчині показано у табл. 4.3.

Аналіз отриманих даних для кожного модифікованого АВ показав, що оптимальним є час витримкування 12 год при концентрації солі у вихідному розчині 0,001 М [375]. Серед можливих причин такої поведінки питомої ємності найбільш ймовірною є зміна гідрофобно-гідрофільних властивостей поверхні, які у першу чергу визначає склад кисневмісних ПФГ [376].

Таблиця – 4.2 Залежність питомої ємності вугільного матеріалу від концентрації вихідного і ЕХА (аноліт) водного розчину КСІ

№	Тип вугілля	Питома ємність, Ф/г
1	Немодифіковане АВ	38,1
2	АВ після витримки у дистильованій воді	41,5
3	АВ після витримки у 0,00007 М водному розчині КСІ	42,7
4	АВ після витримки у ЕХА водному розчині КСІ з концентрацією 0,00007 М	46,0
5	АВ після витримки у 0,001 М водному розчині КСІ	42,7
6	АВ після витримки у ЕХА водному розчині КСІ з концентрацією 0,001 М	47,9
7	АВ після витримки у 0,003 М водному розчині КСІ	42,4
8	АВ після витримки у ЕХА водному розчині КСІ з концентрацією 0,003 М	46,4



ЕХА проводилась до настання моменту часу  $t_{кc3}$  та  $t_{кc2}$  у випадках 4 та 6 відповідно, а час витримки – 12 годин у всіх випадках.

Таблиця 4.3 – Залежність питомої ємності АВ від часу витримки у аноліті ЕХА 0,001 М розчину КСІ (ЕХА проводили до моменту часу  $t_{кc2}$ )

№	Тип вугілля	Питома ємність, Ф/г
1	Немодифіковане АВ	38,1
2	АВ після 6 годин витримки	43,7
3	АВ після 12 годин витримки	47,9
4	АВ після 24 годин витримки	42,6

Таблиця 4.4 – Залежність гідрофільно-гідрофобних властивостей поверхні АВ від витримки у вихідному розчині та аноліті ЕХА 0,001 М розчину КСІ (ЕХА проводили до моменту часу  $t_{кc2}$ )

Тип вугілля	Гідрофільна поверхня, %	Гідрофобна поверхня, %
Вугілля БАУ вихідне	46	54
Вугілля БАУ, оброблене розчином КСІ	41	59
Вугілля БАУ, оброблене анолітом ЕХА розчину КСІ	92	8
Вугілля NS вихідне	39	61
Вугілля NS, оброблене розчином КСІ	47	53
Вугілля NS, оброблене анолітом ЕХА розчину КСІ	61	39
Вугілля Аусфер вихідне	12	88
Вугілля Аусфер, оброблене розчином КСІ	15	85
Вугілля Аусфер, оброблене анолітом ЕХА розчину КСІ	16	84

Гідрофільність розраховували на основі формули (2.1), а отримані результати наведено у табл. 4.4. З отриманих результатів видно, що після обробки ЕХА розчином зростає гідрофільність поверхні АВ. Така зміна властивостей зумовлюється виникненням додаткових чи перерозподілом вже існуючих ПФГ [375, 376], але для цього не використано екологічно небезпечних кислотних чи лужних модифікаторів, які застосовуються у традиційних технологіях модифікації АВ, що вимагає значних витрат енергетичних і сировинних ресурсів та становлять значну загрозу гідросфері через великі обсяги стічних вод після промивки модифікованого вугілля. Розроблена технологія дозволяє в разі зменшити як енергетичні затрати, так і обсяги стічних вод.

#### **4.6.2 Екологічно безпечна технологія підготовки води замішування будівельного гіпсу**

В будівельній індустрії однією з найбільш продуктивних технологій є технологія гіпсових в'язучих та виробів з них. Завдяки простоті, економічності та невеликій енергоємності виробництва гіпсових в'язучих матеріали на їхній основі є одними з найбільш перспективних для будівництва. Необхідно відзначити, що гіпсові вироби мають багато переваг над виробами з інших матеріалів – малу густину, біологічну стійкість, негорючість, добрі паро- та повітропроникність, низьку теплопровідність, їм легко надати будь-яку архітектурну форму чи колір [377]. Крім того, гіпсове в'язуче є екологічно чистою речовиною, бо отримується з природної сировини. Незважаючи на те, що за останні десятиліття накопичено великий досвід у області виробництва та застосування гіпсових в'язучих, можливості цих матеріалів ще до кінця не вичерпані. З другого боку, забруднення НС вимагає рішучого перегляду існуючих технологій та підходів до виробництва будівельних виробів у напрямку запровадження «зелених» технологій та захисту людини від негативних факторів.

Для збільшення розпалубочної міцності, атмосферостійкості і зміни термінів тужавіння при застосуванні гіпсових в'язучих матеріалів використовують різноманітні модифікатори і пластифікатори. Основними з них виступають такі екологічно небезпечні речовини, як суміші натрієвих солей продуктів поліконденсації з формальдегідом сульфованих ароматичних вуглеводів, отриманих під час каталітичного крекінгу та піролізу нафтопродуктів, а найпростіший з існуючих модифікаторів – лимонна кислота, залишає 1,4 т відходів цитрогіпсу на 1 т одержаної кислоти. Таким чином, постає питання використання нових підходів і пошуку нових шляхів покращення якості будівельних виробів за рахунок використання речовин, які будуть нешкідливими для НС як на етапі одержання, так і при застосуванні.

Дослідження проведено з використанням будівельного гіпсу марки Г-5 Н II виробництва ПАТ «Івано-Франківськцемент» та ВАТ «Пустомитівське заводоуправління вапнових заводів». У якості води замішування використано як звичайну водопровідну воду ( $t_{в0}$ ), так і ЕХА розчини водопровідної води, які було відібрано у моменти часу  $t_{в1}$ ,  $t_{в2}$ ,  $t_{в3}$  та посередині часового проміжку між  $t_{в1}$  та  $t_{в2}$  (рис. 4.4). Фізико-механічні властивості гіпсового каменю визначали на зразках-балочках розміром 40x40x160 мм згідно з ДСТУ Б В.2.7–82:2010.

Оскільки ЕХА розчини, які мають різну глибину активації, володіють різними властивостями, то і аноліт, і католіт, які були використані як вода замішування гіпсового тіста, змінили час його тужавіння (рис. 4.35, рис. 4.36). Встановлено, що процеси тужавіння розпочинаються і закінчуються найшвидше і для аноліту, і для католіту, які були відібрані посередині часового проміжку між моментами часу  $t_{в1}$  та  $t_{в2}$ . Найбільший проміжок часу між початком та кінцем тужавіння у 4,5 хв. зафіксовано для дослідженого зразка, що був замішаний на католіті, який відібрано у момент часу  $t_{в2}$ , тобто у момент часу, що відповідає максимальній глибині активації.

Усереднені результати випробувань зразків-балочок, виготовлених з кожного виду отриманого гіпсового тіста, при випробуванні на міцність на згин показано на рис. 4.37, а при випробуванні на стиск – на рис. 4.38. З аналізу цих

рисунків бачимо, що найкращий результат відповідає замішуванню гіпсового тіста католітом, який відібрано у момент часу  $t_{B2}$  – міцність при випробуванні на згин зростає на 31 %, а на стиск – на 29 % [378].

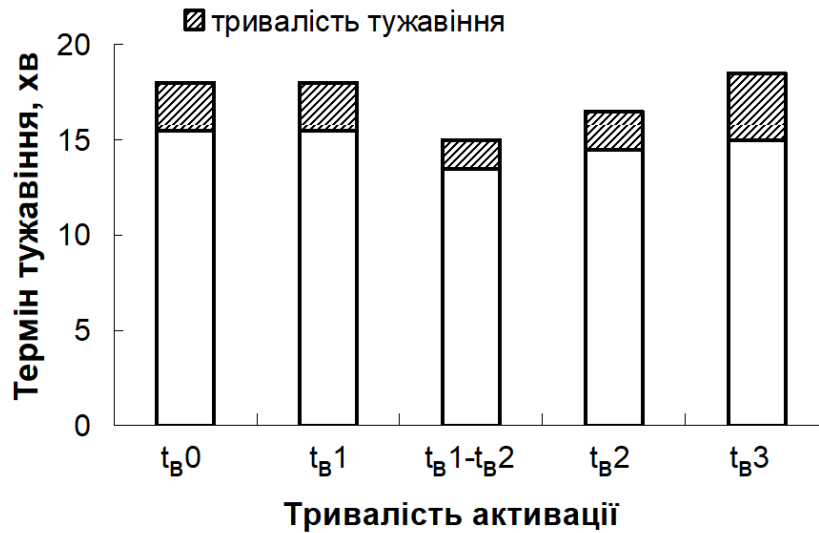


Рисунок 4.35 – Терміни тужавіння гіпсового тіста, отриманого з використанням аноліту ЕХА водопровідної води



Рисунок 4.36 – Терміни тужавіння гіпсового тіста, отриманого з використанням католіту ЕХА водопровідної води

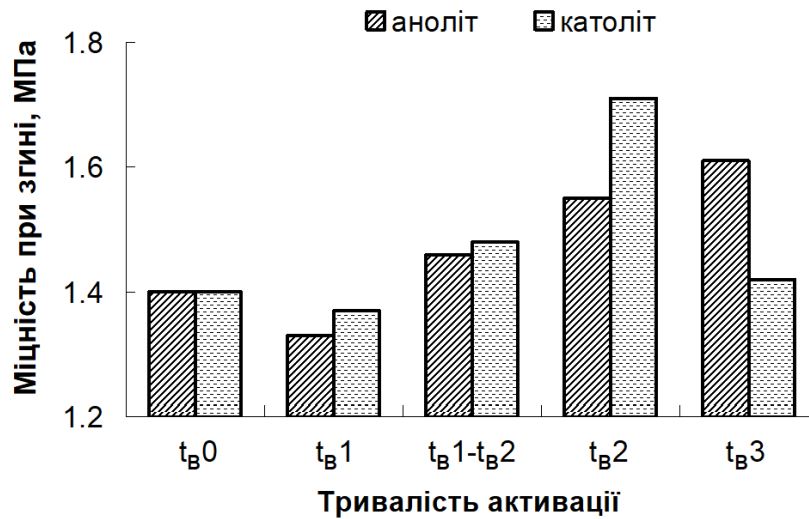


Рисунок 4.37 – Міцність при випробуванні на згин зразків гіпсового каменю, отриманого з використанням ЕХА розчинів у якості води замішування

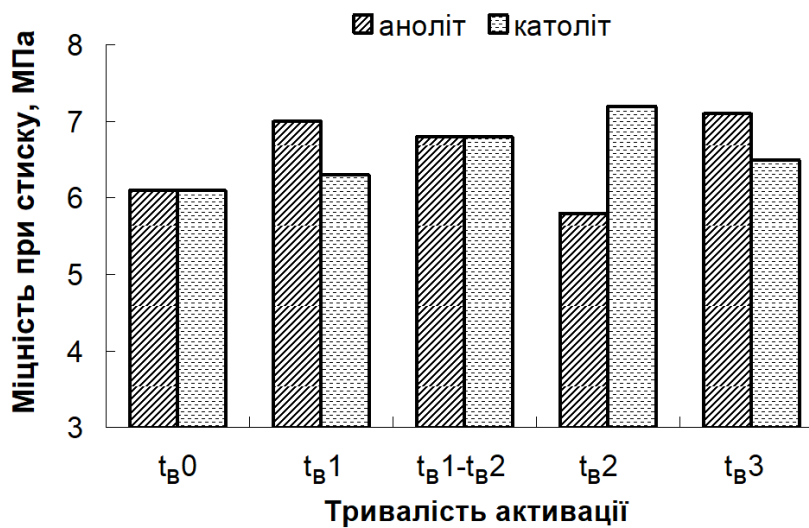
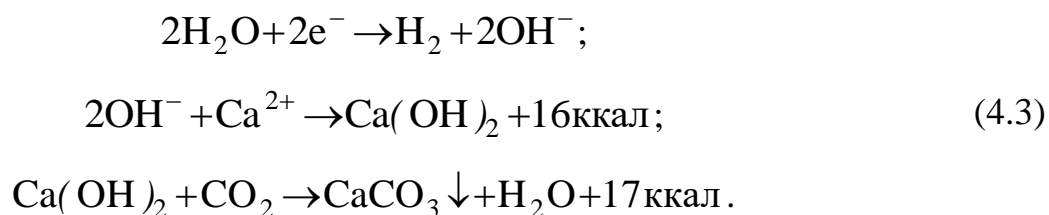


Рисунок 4.38 – Міцність при випробуванні на стиск зразків гіпсового каменю, отриманого з використанням ЕХА розчинів у якості води замішування

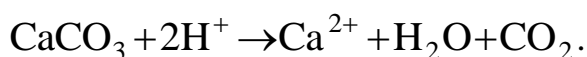
Основою процесу тверднення гіпсових в'язучих речовин є їхня здатність при взаємодії з водою утворювати перенасичені розчини. Будівельний гіпс складається, в основному, з  $\beta$ -модифікації напівводного гіпсу ( $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ), а це значить, що його розчинність у воді є більшою, ніж розчинність продукту реакції гідратації – двоводного гіпсу. Отже, отримуємо перенасичені по відношенню до двоводного гіпсу розчини, які є термодинамічно нестійкими, і

тому переходять до стану рівноваги шляхом кристалізації дводіграту  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . У результаті такого процесу у розчині буде зменшуватися концентрація сірчаноокислого кальцію, а це даватиме можливість розчинитися новій порції напівводного гіпсу до утворення насиченого, а потім – перенасиченого розчину. З нього знову будуть виділятися кристали двоводного сульфату кальцію у дрібнодисперсному стані. Процеси розчинення гіпсового в'язучого і кристалізація двоводного гіпсу з перенасиченого розчину взаємопов'язані і протікають одночасно до практично повного перетворення гіпсового в'язучого у двоводний гіпс [379].

Отже, на процеси кристалізації гіпсу впливатиме як хімічний склад води, так і наявність включень нано- та субмікронних розмірів, які виступають центрами кристалізації. Такими центрами можуть бути частинки  $\text{CaCO}_3$ , які утворюються у католіті із солей твердості при ЕХА водопровідної води:



Зауважимо, що у момент часу  $t_{b2}$  їхня кількість є максимальною, оскільки при подальшій активації, як було показано раніше, внаслідок доброї проникності діафрагми аноліт попадає з анодної камери у катодну і викликає розчинення  $\text{CaCO}_3$ :



Електронна мікрофотографія отриманих кристалів осаду, який утворюється при ЕХА водопровідної води до моменту часу  $t_{b2}$  у католіті, наведена на рис. 4.39. Як видно з неї, кристали осаду випадають у основній кристалічній формі карбонату кальцію – кальциту. Інші модифікації карбонату кальцію – арагоніт, який має голчасту форму, і ватерит, який має пелюсткову форму – при ЕХА у досліджуваних умовах не утворюються. Рентгенівський

мікроаналіз кристалів показав, що вони більш ніж на 96 % складаються з  $\text{CaCO}_3$ .

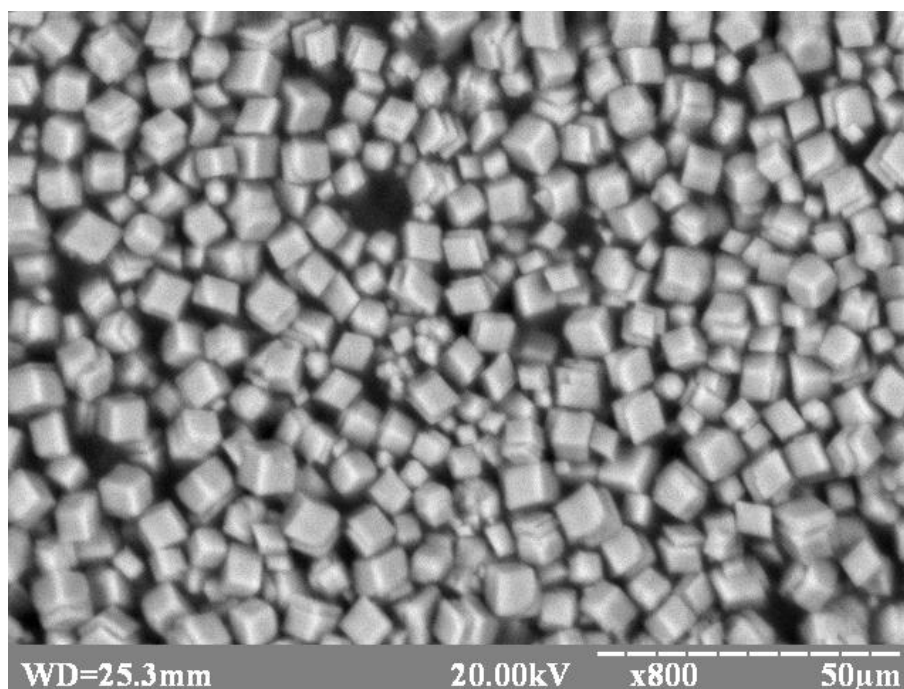


Рисунок 4.39 – Електронна мікрофотографія кристалів осаду у катоді ЕХА водопровідної води

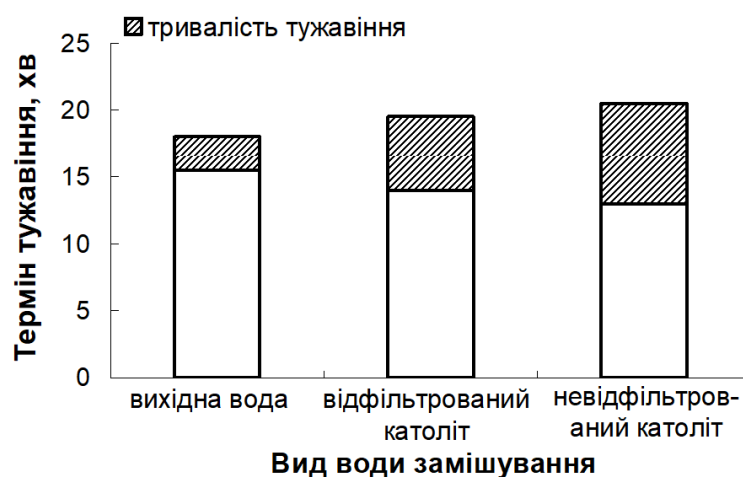


Рисунок 4.40 – Терміни тужавіння гіпсового тіста, отриманого з використанням катодіту ЕХА водопровідної води



Рисунок 4.41 – Міцність гіпсового в'язучого, отриманого з використанням католіту ЕХА водопровідної води

Щоб перевірити вплив кристалічної фази  $\text{CaCO}_3$  у воді замішування на механічні властивості гіпсового каменю, спочатку було відібрано католіт при активації до  $t_v$ . Відібраний розчин охолоджено до кімнатної температури, далі частину розчину відфільтровано через фільтр «синя стрічна» з розміром пор 2–4 мкм, щоб відділити кристали осаду, який в основному має згідно з рис. 4.39 розміри частинок 5–10 мкм. А далі проведено дослідження зміни як часу тужавіння гіпсового тіста (рис. 4.40), так і механічних властивостей гіпсового каменю (рис. 4.41).

Як видно з рис. 4.40 і рис. 4.41, при використанні як води замішування відфільтрованого католіту вдається досягнути проміжних значень часу тужавіння гіпсового тіста та міцності гіпсового каменю у порівнянні з такими ж характеристиками для вихідної води чи невідфільтрованого католіту. Цей експеримент показує великий вплив наявного у католіті ЕХА водопровідної води дрібнодисперсної фази  $\text{CaCO}_3$  як на терміни тужавіння гіпсового тіста, так і на міцність гіпсового каменю. Слід додати, що для утворення  $\text{CaCO}_3$  згідно рівняння (4.3) важливу роль відіграє гідроксид кальцію, який є регулятором термінів тужавіння. Отже, синергія впливів карбонату та гідроксиду кальцію спричинюють зміну тривалості тужавіння та механічних властивостей гіпсового каменю [380].



Отже, проведені дослідження дозволили встановити суттєвий вплив ЕХА води замішування на фізико-механічні властивості будівельного гіпсу. Синергія впливів карбонату та гідроксиду кальцію спричинюють зміну тривалості тужавіння гіпсового тіста і механічних властивостей гіпсового каменю. У запропонованій ЕКБ технології водопідготовки води замішування будівельного гіпсу можна одразу відмовитись від використання двох видів хімічних модифікаторів – регуляторів термінів тужавіння та зміцнювачів. Встановлено, що властивості гіпсового каменю визначатимуться глибиною ЕХА водопровідної води, контроль якої дозволяє забезпечити оптимальне співвідношення продуктів ЕХА ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ), які відповідають як за регулювання термінів тужавіння гіпсового тіста, так і впливають на процес кристалізації гіпсу [378, 380].

#### **Висновки до розділу 4**

1. Проаналізовано залежності величини сили струму, який протікає через стаціонарний діафрагмовий електролізер за постійної напруги на електродах, від часу і встановлено основні часові межі досягнення тих чи інших властивостей отримуваних ЕХА розчинів у залежності від складу вихідного розчину. Показано, що форма кривої залежності сили струму від часу визначається у першу чергу здатністю до гідролізу та утворення стійких хімічних сполук розчиненими у воді аніонами і катіонами. Встановлені закономірності дозволяють використати залежність сили струму від часу як оперативний метод контролю процесу ЕХА водних розчинів з концентраціями розчинених речовин до 0,1 М та вихідними температурами від 10 °С до 60 °С. Запропонований метод зменшує енергозатратність процесу активації у порівнянні з іншими відомими методами контролю і дозволяє отримати оптимальні параметри промислових водних розчинів для застосування у ЕКБ технологіях.

2. Дослідження спектрів фотолюмінесценції води показало, що у широкому спектральному діапазоні 280–700 нм спектри фотолюмінесценції як вихідної води, так і ЕХА розчинів є широкими неелементарними смугами. Аналіз механізмів випромінювання дозволив зробити висновок щодо процесів, відповідальних за утворення цих смуг – це випромінювання електронно-збудженого радикалу гідроксилу  $\text{OH}^*$ , продуктів реакції іонів та радикалів, які є у воді, при їхній взаємодії з синглетним киснем  $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ , випромінювання димера з двох збуджених молекул  $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ , а також дезактивація коливально збуджених молекул  $\text{H}_2\text{O}$ . З точки зору ЕКБ отримуваних ЕХА розчинів показано відсутність шкідливих для людини метастабільних сполук. Встановлено, що причиною зростання інтенсивності люмінесценції води після ЕХА є збільшення вмісту газової фази і поява синглетного кисню, який є важливою сполукою у окиснювальних природних процесах.
3. Показано, що параметри католіту і аноліту за рахунок наявних метастабільних сполук релаксують впродовж 50 год до квазістабільного стану. Встановлено, що величина таких релаксаційних змін є залежною від початкової концентрації розчинених речовин, а також умов зберігання ЕХА розчинів. Релаксації практично немає при концентраціях солей у вихідному розчині більше 1 М і при активації тривалістю довше, як час досягнення мінімуму струму у електролізері або виходу його на насичення. Підвищена активність спостерігається лише у низькомінералізованих ЕХА розчинів, що робить технології ЕХА ресурсоощадними та екологічно безпечнішими у порівнянні з технологіями класичного електролізу.
4. Розроблено ЕКБ технологію модифікування поверхні АВ за допомогою ЕХА розчину хлориду калію. Така технологія дозволяє збільшити гідрофільний об'єм вугільного порошку, зокрема, для АВ марки БАУ - у 2,16 разів, марки Norit DLC Supra 30 – у 1,52 рази, а марки Аусфер – у 1,3 рази без використання шкідливих для НС хімічних реагентів.

Проведена модифікація дозволяє збільшити питому ємність АВ при застосуванні його у якості активного матеріалу СК на 15–25 %.

5. Розроблено ЕКБ технологію одержання дезінфектанту на основі ЕХА розчинів натрію хлориду. Отриманий дезінфектант перевірено на посіви наступних штамів мікроорганізмів: *Eescherichia coli*, *Bacillus subtilis*, *Pseudomonas denitrificans*, *Candida pseudotropicalis*, *Aspergillus niger*, *Geotrichum candidum*. Проведено оцінку ефективності розробленого дезінфектанту у лабораторії Чортківського цукрового заводу ТЗОВ «Радехівський цукор» та запропоновано методику заміни формаліну, який подається у дифузійний апарат, даним дезінфектантом, що зменшить техногенне навантаження на довкілля.
6. Розроблено ЕКБ технологію підготовки води замішування будівельного гіпсу з використанням ЕХА. Встановлено оптимальне співвідношення продуктів електрохімічної активації водопровідної води  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ , яке забезпечує як регулювання терміну тужавіння гіпсового тіста, так і процесу кристалізації двоводного гіпсу. У результаті отримуємо зростання міцності гіпсового каменю при випробуванні на згин на 31 %, а на стиск – на 29 %. Розроблена технологія дозволяє ефективно замінити регулятори термінів тужавіння і пластифікатори гіпсових в'язучих хімічного походження.

Матеріал розділу викладено у публікаціях автора [316, 317, 319, 324, 325, 326, 328, 329, 330, 331, 336, 338, 346, 347, 351, 345, 355, 369, 370, 371, 375, 376, 378, 380].

## РОЗДІЛ 5

### НАНОБІОВУГЛЕЦІ – СИНТЕЗ, СТРУКТУРА І СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ

Активоване вугілля – це вуглецевий матеріал, який характеризується великою питомою площею поверхні, високою пористістю, високою фізико-хімічною стійкістю і відмінною реакційною здатністю поверхні. Завдяки цим рисам активоване вугілля широко використовується як функціональні матеріали для різних застосувань [381–383]. Загальноживаною сировиною для виробництва АВ є деревина, вугілля, нафтові відходи, торф, лігнін та полімери. Уся ця сировина є достатньо дорогою, а більшість її крім того належить до невідновлювальних природних ресурсів. Тому багато дослідників роблять акцент на синтезі АВ із використанням дешевих та доступних альтернативних прекурсорів, у першу чергу – відходів сільськогосподарського виробництва (кісточки плодів, лущиння горіхів, рису, кукурудзяна солома тощо) і твердих відходів (мул, харчові відходи, садові відходи тощо) [384, 385]. Виробництво АВ з такого типу відходів та інших побічних продуктів зумовлене й економічною доцільністю при широкомасштабному виробництві. Отже, відновлювальні ресурси біомаси придатні для виробництва біовуглеців, а сам процес синтезу біовуглецю реалізують за допомогою різних термохімічних процесів при умовах обмеженого доступу кисню і при відносно низьких температурах (менше 700 °С), включаючи піроліз, гідротермальну карбонізацію, газифікацію тощо. Отриманий біовуглець зазвичай має добре розвинуту пористу структуру, поверхню, яка містить різноманітні ПФГ та мінеральні компоненти за рахунок видалення вологи та летких речовин біомаси методом термічної обробки [101]. Такі властивості призводять до високої реакційної здатності біовуглецю, його добрих адсорбційних властивостей та здатності до накопичення електричного заряду.

У всьому світі середня ціна на біовуглець становить 2,65 дол/кг, щоправда, вона дуже залежить від того, де знаходиться виробництво біовуглецю, і

коливається від 0,09 дол/кг (Філіппіни) до 8,85 дол/кг (Великобританія) [386]. Отже, синтезований активований біовуглець може бути новим потенційним економічно ефективним та екологічно чистим вуглецевим матеріалом, який матиме велику перспективу застосування у багатьох сферах порівняно з традиційним АВ. Основна перевага активованого біовуглецю полягає в тому, що вихідною сировиною для виробництва біовуглецю є доступні матеріали, які характеризуються низькою вартістю. Як вже зазначалося вище, це в основному відходи переробки сільськогосподарської продукції та відходи твердих речовин. Проведені дослідження [112, 120, 121] показали, що параметри активованого біовуглецю еквівалентні або навіть вищі, ніж у комерційного АВ чи інших, значно дорожчих матеріалів, таких як вуглецеві нанотрубки чи графен.

Традиційними методами активації при синтезі АВ у багатьох випадках є фізичні методи активації біовуглецю [109]. Вони дозволяють досягнути значного збільшення питомої поверхні, об'єму пор та покращення структури вуглецю у порівнянні з неактивованим карбонізатором. На додачу, фізична активація може не тільки змінити пористість біовуглецю, але й вплинути на його поверхневі хімічні властивості (ПФГ і гідрофобність). Найчастіше використовуваними методами фізичної активації є активація за допомогою водяної пари та активація з використанням вуглекислого газу.

Ще одним методом активації є хімічна активація, яка передбачає застосування різних хімічних реагентів – кислот, лугів або солей [109]. Хімічна активація також має значний вплив на пористу структуру та поверхневі хімічні властивості біовуглецю. У підсумку властивості активованого біовуглецю відрізняються у залежності від вихідної сировини та методики активації.

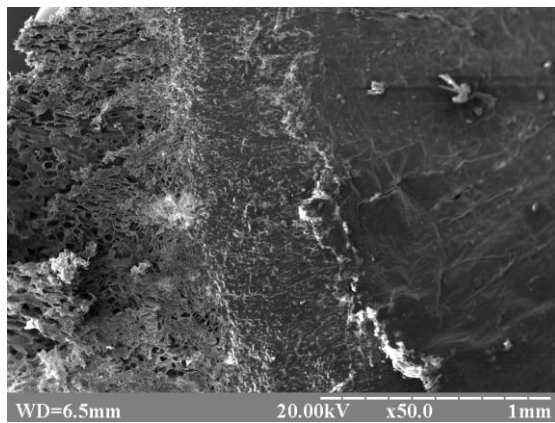
Слід додати, що більшість методів активації в основному зосереджені на вдосконаленні однієї конкретної властивості біовуглецю. Тобто певний вид активації змінює одну характеристику (наприклад, пористу структуру чи склад поверхневих груп), але разом з тим активація може впливати і на іншу характеристику, причому цей вплив може бути як позитивним, так і негативним. Важливим є і те, що недоліком багатьох методів активації є

висока зольність та низька сорбційна активність отриманого біовуглецю. У зв'язку з цим часто в технологічних процесах починають додатково використовувати методи модифікації вже готових вуглецевих матеріалів, особливо якщо мова йде про використання такого вугілля у якості активного матеріалу електродів СК чи ефективних сорбентів [387–390]. Для модифікації найчастіше використовують різні кислоти та термообробку при підвищених температурах у контрольованих атмосферах. Така обробка суттєво змінює в першу чергу наявні ПФГ, оскільки модифіковане АВ є на два порядки активнішим, ніж АВ з однорідною поверхнею у багатьох окисно-відновних та кислотно-основних реакціях. Однак такі методи модифікації є енергозатратними та екологічно-небезпечними. Це спонукає шукати безреагентні методи модифікування, серед яких найбільших успіхів досягнуто при використанні УЗ впливу. Такий вплив ефективно діє на тепло- і масообмінні процеси в рідинах, на структуру, фракційний склад і властивості твердих тіл, на швидкість і якість хімічних реакцій [11, 391]. Проте модифікування АВ шляхом застосування УЗ впливу практично не досліджувалося.

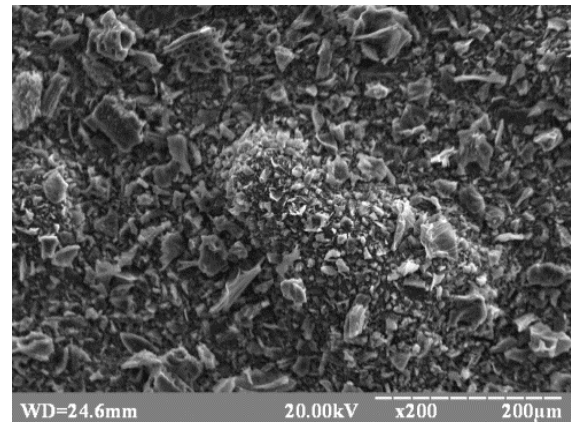
## **5.1 Дослідження структурних характеристик і властивостей поверхні нанопористих біовуглеців**

### **5.1.1 Дослідження структури біовуглеців, синтезованих з використанням фізичної активації, методом ширококутової рентгенівської дифракції та малокутового розсіяння рентгенівських променів**

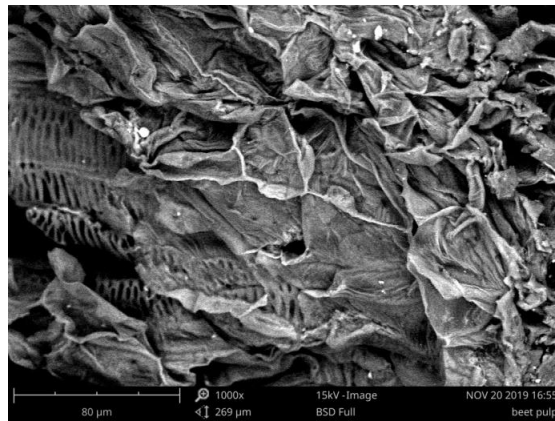
На першому етапі досліджено структурні характеристики активованого біовуглецю, синтезованого з використанням фізичної активації водяною парою при 800 °С. Як вихідну сировину для синтезу біовуглеців було використано відходи переробки кукурудзи – качани (АВК), листя (АВЛ), стебла (АВС) і сухий буряковий жом (АВЖ).



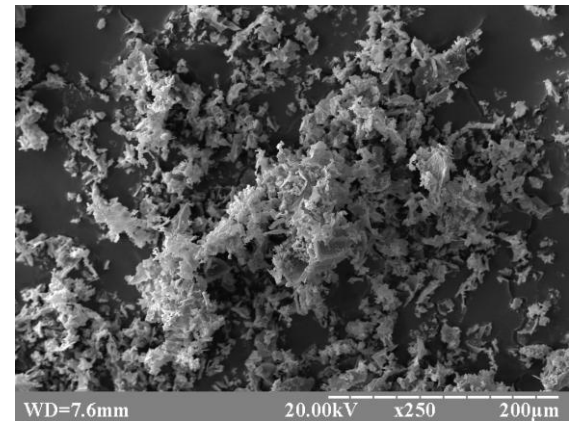
а)



б)



в)



г)

Рисунок 5.1 - SEM зображення зрізу качана кукурудзи (а), вугілля з качанів кукурудзи АВК (б), висушеного жому (в) і вугілля з жому АВЖ (г)

Усі ці прекурсори мають різну вихідну будову. Стебла та листя кукурудзи є достатньо однорідними за будовою, але качани є суттєво неоднорідними. Це ясно видно із SEM зображення зрізу качана (рис. 5.1 а), на якому спостерігаємо зміну структури при переході від зовнішньої твердої оболонки до внутрішньої високопористої частини. Проте така різниця не заважає отримувати після карбонізації та активації водяною парою однорідне вугілля (рис. 5.1 б).

SEM зображення отриманого вугілля АВЖ з бурякового жому наведено на рис. 5.1 г. Як видно з нього, отримане АВ за формою частинок повторює частинки висушеного і подрібненого жому (рис. 5.1 в). Це свідчить про можливість карбонізації та активації жому за рахунок великого вмісту вуглецевої основи.

Вміст основних хімічних елементів у поверхневому шарі АВЖ та АВК наведено у табл. 5.1. Як бачимо з даних цієї таблиці, одержане вугілля є частково окисненим, що підвищує його гідрофільні властивості і, відповідно, сприяє адсорбції різних забруднюючих речовин з водних розчинів.

Таблиця 5.1 – Елементний склад поверхні АВ з бурякового жому АВЖ та з качанів кукурудзи АВК

Елемент	Вміст, %	
	АВЖ	АВК
C	73,8	74,24
O	7,67	6,02
Na	1,08	1,14
Mg	3,17	2,05
Al	1,99	2,00
Si	1,63	3,4
P	1,87	1,6
K	4,57	5,97
Ca	2,82	2,09
S	0,98	0,88

Рентгенівські дифрактограми досліджених біовуглеців наведено на рис. 5.2. Бачимо, що на усіх дифрактограмах спостерігаються широкі дифузні максимуми. Це свідчить про аморфну, а точніше – рентгеноаморфну, структуру зразків [250, 393]. Для порівняння на рис. 5.2 наведено положення рефлексів полікристалічного графіту, які відповідають тривимірній дифракції на площинах (002) і двовимірній дифракції від графенових шарів (100), (110).

Характерними особливостями дифракційних спектрів є значне розмивання максимумів, які близькі за положенням до рефлексів полікристалічного графіту, зі зміщенням основного максимуму в бік менших кутів розсіювання відносно рефлексу (002). Крім того, на усіх рентгенограмах маємо підвищення інтенсивності фонового розсіювання у ділянці малих кутів розсіювання.



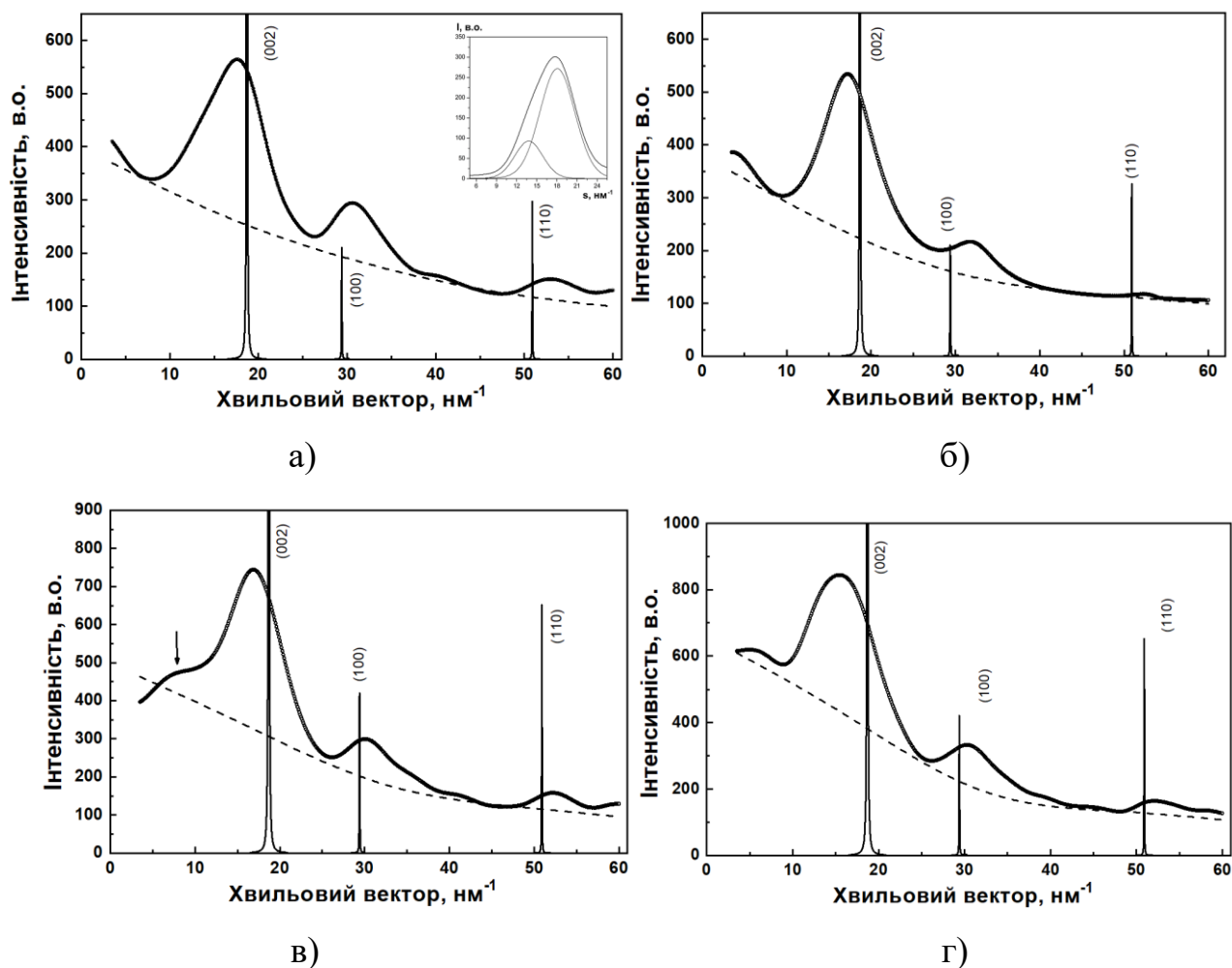


Рисунок 5.2 - Дифракційні спектри АВЖ (а), АВС (б), АВЛ (в) і АВК (г)  
(пунктирна лінія відповідає інтенсивності фонового розсіяння)

Інтенсивний дифузний максимум біля лінії (002) графіту свідчить про формування графітоподібних нанокристалітів, які містять по декілька паралельних графенових шарів. А зсув максимуму в бік менших кутів розсіяння зумовлений збільшенням міжшарової відстані через послаблення взаємодії Ван-дер-Ваальса між графеновими шарами. Причиною цього, найімовірніше, є азимутальна розорієнтація сусідніх шарів один відносно одного.

Результати дослідження структури природних вуглецевих матеріалів, які наведено у [394], показують, що немонотонна зміна інтенсивності фонового розсіяння є свідченням існування аморфної вуглецевої фази. З другого боку, на дифрактограмах зразків маємо асиметричні за формою дифузні максимуми, які знаходяться поблизу дифракційних ліній (100) та (110) графіту. Зауважимо, що

зміщення положення асиметричних максимумів у бік більших кутів розсіяння порівняно із лініями (100) та (110) є причиною зменшення відповідних міжплощинних відстаней (табл. 5.2). Така ж поведінка дифракційних спектрів прослідковується і для інших вуглецевих матеріалів, як природного походження, так і отриманих карбонізацією сировини рослинного походження. Отримані результати можуть свідчити про розсіяння випадково орієнтованими графеновими шарами, які становлять окремі елементи структури таких матеріалів [395].

Визначення характерних розмірів наноструктурних фаз у дослідженому АВ проведено з використанням формули Селякова – Шерера:

$$L = k \cdot \frac{2\pi}{\Delta s_{(002)}}, \quad (5.1)$$

де  $k=1$  відповідає дифракції на тривимірних частинках (графітоподібні нанокристали) і стосується максимуму (002), та  $k=1,84$  для максимумів (100) та (110), пов'язаних з двовимірною дифракцією на окремих графенових шарах,  $\Delta s_{002}$  - інтегральна півширина максимуму. Число паралельних шарів в нанокристалах було оцінено згідно формули:

$$n = 1 + \frac{L_{002}}{d_{002}}. \quad (5.2)$$

Проаналізуємо тепер особливості дифракційних спектрів кожного синтезованого біовуглецю зокрема. На рис. 5.2 а представлено дифрактограму зразка АВЖ, отриманого карбонізацією бурякового жому. Асиметрична форма основного максимуму доповнюється напливом зі сторони менших кутів. На вставці рис. 5.2 а даний максимум розкладений на два підмаксимуми, профіль яких брався як функція Лоренца. Більш інтенсивний субпік відповідає розсіянню від тривимірних нанокристалів, його розрахунок за його положенням дає значення міжшарової відстані  $d_{002} = 0,347$  нм, розмір нанокристалів

близький до  $L_{002} \approx 1,1$  нм, а число упорядкованих графенових шарів не перевищує  $n = 4$  (табл. 5.2). Менший за інтенсивністю субпік, зміщений у напрямі менших кутів розсіяння, відповідає міжплощинній відстані  $d \approx 0,455$  нм, що значно перевищує відстань між шарами в нанокристалітах. Поява такого максимуму може свідчити про утворення під час синтезу АВ вуглецевих кластерів з відмінним від графіту типом атомного упорядкування, наприклад, області аморфної фази з лінійним або тривимірним розміщенням атомів вуглецю, для яких переважає  $sp$ - або  $sp_3$ -тип гібридизації. Для визначення характерних розмірів випадково орієнтованих двовимірних графенових шарів аналізували профіль максимуму (100) і, як показують дані табл. 5.2, їхній розмір не перевищує  $L_{100} \approx 2,2$  нм. За відношенням інтенсивностей максимумів  $I_{002} / I_{100}$  можна оцінити внесок кожної кристалоподібної складової у дифракційному спектрі [395]. Для вугілля АВЖ розрахунок показує, що приблизно 75 % кристалічної фази відповідає тривимірним графітоподібним нанокристалітам, а 25 % - хаотично розподіленим графеновим шарам [396].

Подібний характер розподілу інтенсивностей дифузних максимумів є і для вугілля АВС, яке отримано карбонізацією стовбурів кукурудзи (рис. 5.2 б). Як і у попередньому випадку, на дифрактограмі маємо зміщення основного максимуму у бік менших кутів дифракції відносно рефлексу (002), а другий і третій максимуми відповідно зміщені вправо відносно рефлексів (100) та (110). Отже, і у цьому випадку кристалічна складова вугілля є сумішшю графітоподібних кристалітів та випадково орієнтованих графенових шарів. Можна зауважити збільшення міжшарової відстані та деяке зменшення розміру нанокристалітів, що вказує на послаблення взаємодії між графеновими шарами (табл. 5.2). Водночас, розмір двохвимірних шарів має тенденцію до збільшення [396].

Певні особливості є на дифракційному спектрі біовуглецю АВЛ, яке отримано шляхом карбонізації і парогазової активації листків кукурудзи (рис. 5.2 в). Зокрема, у ділянці малих кутів розсіяння появляється дифузний максимум, положення якого відповідає міжплощинній відстані

$d \approx 2d_{002} = 0,72$  нм. Можна припустити, що поява такого максимуму вказує на формування в аморфній фазі кластерів відповідного розміру.

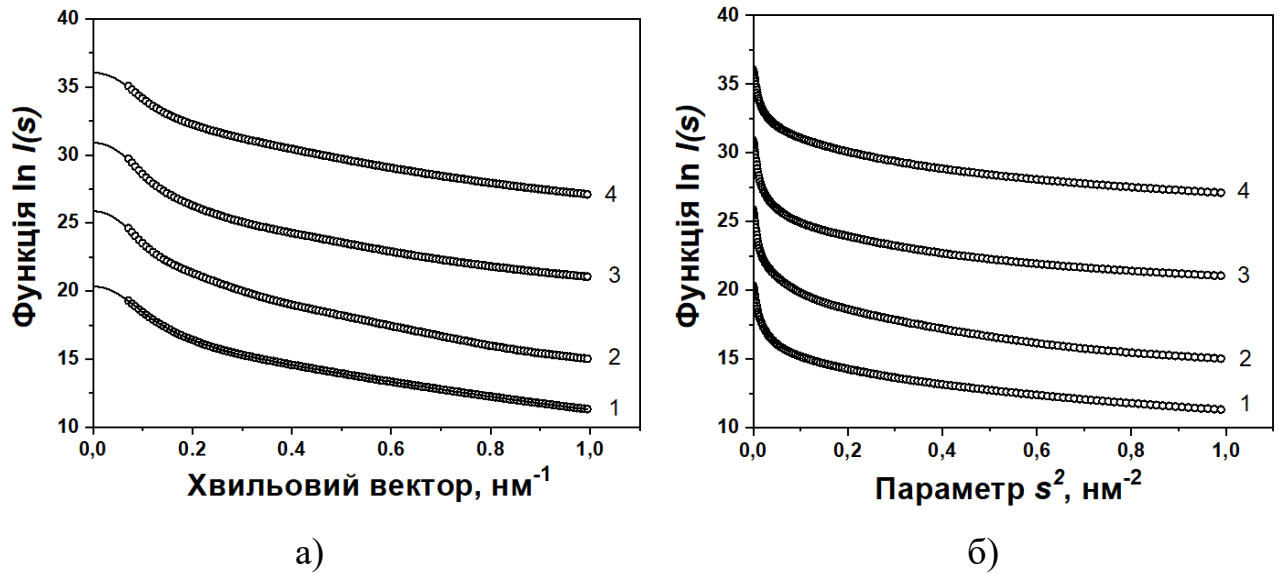
Таблиця 5.2 - Структурні параметри активованих біовуглеців

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

Примітка. Індеси (002) та (100) відносяться відповідно до графітових та графенових наночастинок, *d* – міжплощинна відстань, *L* – розмір кристалітів, *n* – кількість паралельних шарів в графітових кристалітах, *X* – внесок графітових (графенових) частинок в кристалічну складову матеріалу)

Для біовуглецевого матеріалу АВК, який отримано із качанів кукурудзи, на дифракційній кривій маємо значне розширення та зміщення основного максимуму. Міжшарова відстань у графітоподібних кристалітах збільшується до значення  $d_{002} \approx 0,388$  нм, а їхній розмір зменшується до  $L_{002} \approx 0,8$  нм.

Отже, аналіз рентгеноструктурних даних для досліджуваних видів біовуглеців показав, що усі вони характеризуються мікронеоднорідною будовою, яка проявляється у формуванні графітоподібних та графенових нанокристалів, що розподілені в аморфній фазі. Зауважимо, що домінуючий внесок (від 75 % до 82 % у залежності від виду АВ) у кристалоподібну складову матеріалів дають тривимірні графітоподібні кристаліти [396].



1 – АВЖ; 2 – АВК; 3 – АВЛ; 4 – АВС

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

Рисунок 5.3 - Спектри МРРП, побудовані в координатах  $\ln I(s) = f(s)$  (а) та

$\ln I(s) = f(s^2)$  (б)

Так як синтезоване АВ має розупорядковану мікроструктуру, то воно характеризується певною розвиненою пористістю. Про пористу структуру детальну інформацію можна отримати з використанням даних МРРП, яке дозволяє оцінити як питому поверхню, так розподіл пор за розмірами.

Спектри МРРП досліджуваних зразків після введення колімаційної поправки на висоту приймальної щілини детектора наведено на рис. 5.3. Отримані спектри мають форму кривих, що монотонно спадають у всьому досліджуваному інтервалі кутів розсіяння. Це доводить хаотичний розподіл розсіювальних неоднорідностей або пор і відсутність кореляції у їх взаємному розміщенні.

В ділянці найменших кутів розсіяння можна застосувати наближення Гіньє [397]:

$$I(s) = I(0) \cdot \exp\left(-\frac{1}{3} s^2 R_g^2\right) \quad (5.3)$$

де  $R_g$  – радіус інерції розсіювальних частинок,  $I(0)$  – інтенсивність розсіяння при  $s = 0$ . У логарифмічних координатах формула (5.3) набуде наступного вигляду:

$$\ln I(s) = \ln I(0) - \frac{1}{3} s^2 R_g^2 \quad (5.4)$$

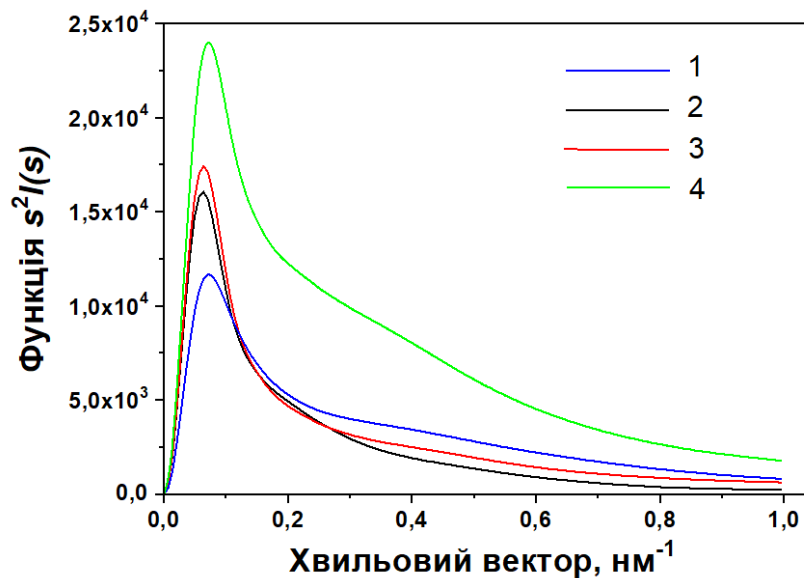
Якщо система є монодисперсною, то функція  $\ln I(s)$  з формули (5.4), побудована у координатах  $\ln I(s) = f(s^2)$ , буде лінійною функцією. На рис. 5.3 б наведено спектри МРРП досліджуваних зразків АВ у цих координатах. Як бачимо, усі криві мають суттєво нелінійний характер, що є властивим для полідисперсних систем з широким розподілом пор за розмірами.

Криві інтенсивності розсіяння зручно порівнювати між собою, якщо їх перебудувати у координатах  $s^2 I(s) = f(s)$  (Рис. 5.4). Одразу видно, що усі криві асиметричні, що також підтверджує наявність у досліджуваних видах АВ пор різного розміру. Додатково з рис. 5.4 бачимо, що вугілля АВС характеризується найбільшою інтенсивністю розсіяння як в ділянці малих ( $s < 0,2 \text{ нм}^{-1}$ ), так і більших ( $s > 0,2 \text{ нм}^{-1}$ ) кутів розсіяння. Оскільки інтенсивність розсіяння є пропорційною до концентрації пор, то вугілля АВС характеризується найбільш розвиненою пористістю. Для вугілля АВЖ маємо зменшення інтенсивності розсіяння при малих кутах розсіювання ( $s < 0,2 \text{ нм}^{-1}$ ) порівняно з вугіллям АВЛ і АВК, однак у діапазоні більших кутів ( $s > 0,2 \text{ нм}^{-1}$ ) картина є зворотною. З цього можна зробити висновок, що вугілля АВЖ характеризується збільшеною часткою пор малого радіусу порівняно з вугіллям АВЛ і АВК.

Інтенсивність розсіяння полідисперсною системою частинок пов'язана з об'ємною функцією розподілу їх за розмірами за формулою (2.7). Перетворення формули через функцію, що пов'язує розмір і об'єм частинки дає вираз [398]:

$$I(s) = \int_0^{R_{\max}} i_o(sr) m^2(r) D_v(r) dr, \quad (5.5)$$

де  $i_o(sr)$  - форм-фактор розсіяння,  $m(r)$  - функція, яка пов'язує ефективний розмір частинки та її об'єм, наприклад, для сферичних частинок це буде  $m(r) = \frac{4}{3}\pi r^3$ ,  $D_v(r)$  - об'ємна функція розподілу,  $R_{\max}$  - максимальний радіус частинки.



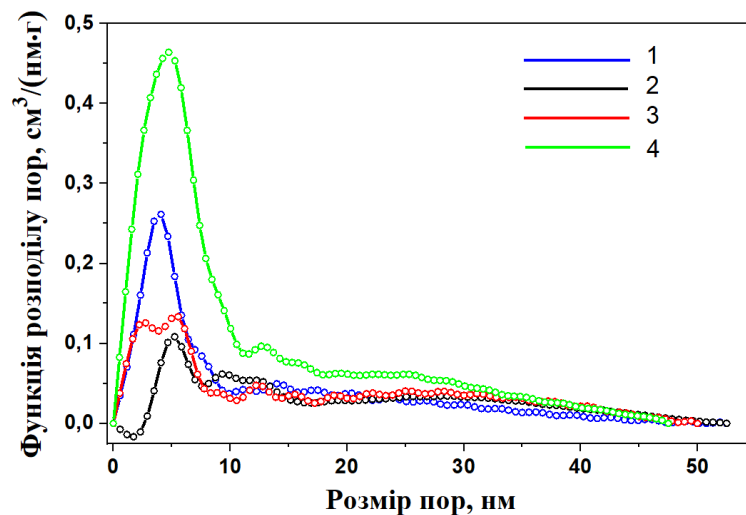
1 – АВЖ; 2 – АВК; 3 – АВЛ; 4 – АВС

Рисунок 5.4 - Криві інтенсивностей спектрів МРРП зразків АВ, побудовані у координатах  $s^2 I(s) = f(s)$

Функцію  $D_v(r)$  визначали з інтегрального рівняння (5.5) із використанням методу непрямого Фур'є – перетворення. Для реалізації цього методу використовували пакет прикладних програм обробки даних МРРП GNOM. У роботі розрахунок функцій розподілу пор у досліджуваному вугіллі здійснювали у рамках моделі полідисперсних сферичних частинок або пор. Значення максимального радіуса пор  $R_{\max}$  підбирали таким, щоб забезпечити мінімальне відхилення інтенсивності розсіяння згідно такої моделі з урахуванням співвідношення (5.5) від експериментальної інтенсивності розсіяння. Зокрема, на рис. 5.3 а суцільними лініями зображені модельні криві інтенсивності, які співпадають з експериментальними кривими у всьому кутовому інтервалі. Крім того, програма GNOM дозволяє екстраполювати  $I(s)$

до  $s=0$  і відповідно визначити інваріанти розсіяння:  $R_g$  - радіус інерції та  $I(0)$  - повну довжину розсіяння. Розраховані функції розподілу пор досліджуваних видів АВ за розмірами зображені на рис. 5.5.

Основний внесок у формування пористої структури вугілля АВС вносять мезопори з радіусом 4,7 нм. Додатково спостерігаємо широкий максимум у інтервалі  $r = 10 - 50$  нм, що вказує на наявність у цьому біовуглеці пор таких радіусів. Слід відзначити, що вугілля АВС має найбільше амплітудне значення функції розподілу  $D_v(r)$ . З рівняння (5.5) прослідковуємо пропорційну залежність між інтенсивністю  $I(s)$  та  $D_v(r)$ , тому можна стверджувати, що біовуглець АВС характеризується найбільшою концентрацією мезопор.



1 – АВЖ; 2 – АВК; 3 – АВЛ; 4 - АВС

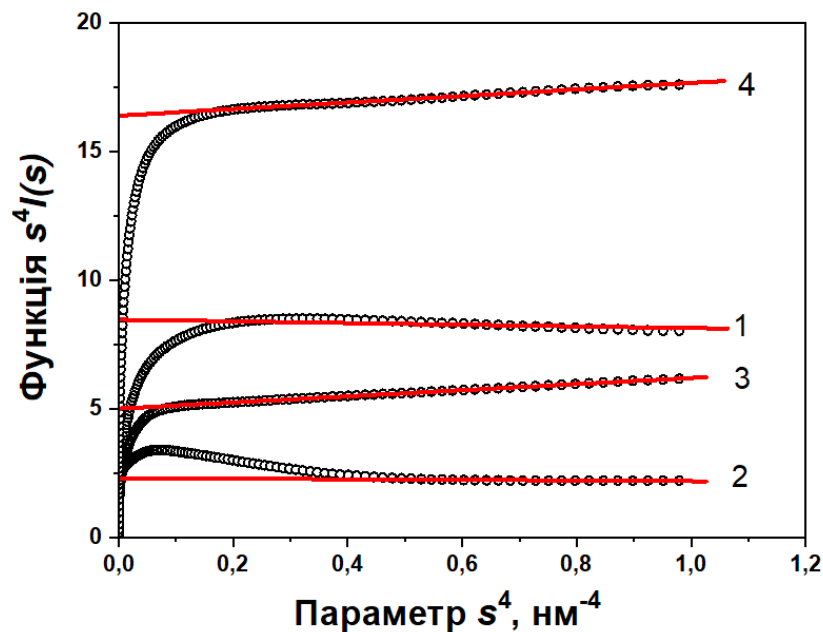
Рисунок 5.5 - Функції розподілу пор за розмірами

Схожий розподіл радіусів пор спостерігаємо і для вугілля АВЖ. З рис. 5.5, кривої 1 бачимо, що основний внесок в пористий об'єм вносять пори радіусом 3,8 нм та мезопори з широким розподілом радіусів пор у інтервалі 10 – 50 нм. Однак, амплітуда функції розподілу  $D_v(r)$  вугілля АВЖ є меншою у порівнянні з кривою для АВС, що вказує на зменшення концентрації мезопор менших радіусів.



Криві 3 і 4 на рис. 5.5, що відповідають функціям розподілу пор для вугілля АВЛ та АВК, суттєво відрізняються від попередніх. Відповідно, розподіл пор біовуглецю АВЛ має двомодальний характер - спостерігається розширення та розщеплення основного максимуму на підмаксимуми з  $r = 2,5$  нм і  $r = 5,7$  нм. Крім того, зменшується амплітуда функції розподілу  $D_v(r)$ , але в діапазоні радіусів 10 – 50 нм розподіл не зазнає суттєвих змін у порівнянні з вугіллям АВЖ. Таким чином, можна стверджувати про збільшення внеску мезопор радіусами 10 – 50 нм у формування пористої структури даного матеріалу. У вугіллі АВК маємо більш розмитий розподіл пор за розмірами з максимумами при  $r = 5,2$  нм,  $r = 9,4$  нм,  $r = 12,3$  нм та  $r = 30,0$  нм. Можна стверджувати, що пористий об'єм цього АВ формується в основному порами більших розмірів порівняно з попередніми зразками.

Крім розподілу пор за розмірами, адсорбційні властивості АВ визначаються питомою площею поверхні та сумарним об'ємом пор [399, 400]. Для розрахунку цих параметрів розглянемо асимптотичну поведінку інтенсивності розсіяння, оскільки при  $s \rightarrow \infty$  буде виконуватися співвідношення, відоме як закон Порода [252, 401] (формула 2.8).



1 – АВЖ; 2 – АВК; 3 – АВЛ; 4 – АВК

Рисунок 5.6 - Криві МРРП, побудовані в координатах  $s^4 I(s) = f(s^4)$

Розрахунок параметрів  $I_p$  та  $K_p$  виконано на основі побудованих графіків залежностей  $s^4 I(s) = f(s^4)$ , які наведено на рис. 5.6. Виділивши на графіках лінійні ділянки при  $s \rightarrow \infty$ , параметри  $I_p$  та  $K_p$  можна розрахувати методом найменших квадратів.

З константи Порода можна розрахувати інваріант Порода:

$$Q_p = \int_0^{s_{\max}} s^2 I(s) ds + \frac{K_p}{s_{\max}}, \quad (5.6)$$

де  $s_{\max}$  - максимальне значення хвильового вектора.

Питому площу поверхні пор обчислено за формулою (2.9).

З кривих на рис. 5.6 бачимо, що біовуглець АВС має найбільше значення константи Порода  $K_p$ , а отже, і найбільшу площу поверхні пор. Враховуючи домінуючий внесок мезопор у площу поверхні, отриманий результат добре узгоджується з даними, які відображають функцію розподілу пор за розмірами. Додамо, що і для інших видів біовуглеців спостерігається вказане узгодження. Результати обчислень параметрів пористої структури зразків наведено в табл. 5.3 [396].

Таблиця 5.3 - Параметри пористої структури біовуглеців

Зразок	$w$	$\rho_m$ , г/см <sup>3</sup>	$V_p$ , г/см <sup>3</sup>	$S/m$ , м <sup>2</sup> /г	$r_p$ , нм	$R_g$ , 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 5,4	27,6	0,12
АВК	0,57	0,81	1,23	165	5,2	28,4	0,11

Примітка.  $w$  – частка поруватого об'єму,  $\rho_m$  - реальна густина зразків,  $V_p$  – питомий об'єм,

$S/m$  - питома площа поверхні пор,  $r_p$  - радіус мезопор,  $R_g$  - радіус інерції,  $I(0)$  - повна довжина розсіяння.

### 5.1.2 Дослідження методом ширококутової рентгенівської дифракції та малокутового розсіяння рентгенівських променів зміни структури високопористих вуглеців після УЗ обробки

Як уже зазначалося у розділі 1, УЗ обробка є ефективним методом зміни параметрів твердих тіл. Проте для пористих, а тим більше – високопористих вуглецевих матеріалів такі дослідження практично не проводилися. У якості вихідного матеріалу було використано високопористе АВ промислового виробництва марок Norit DLC Super 30 і Norit DLC Supra 30. Вугілля поміщали у реактор УЗ установки ВАКУ-9050 об'ємом 0,5 л та заливали дегазованою дистильованою водою для дослідження впливу УЗ у кавітаційному режимі. Досліджуване вугілля знаходилося у реакторі у вигляді 15–20 мас. % дисперсії. Тривалість УЗ впливу становила 10 хв за потужності випромінювання 30 Вт.

У табл. 5.4 подано параметри пористої структури досліджуваного АВ до та після УЗ впливу, які було визначено за допомогою ізотермічної адсорбції/десорбції азоту автоматизованим порометром Quantachrome Autosorb Nova 2200e.

Таблиця 5.4 - Параметри пористої структури досліджуваного АВ за ізотермічною адсорбцією/десорбцією азоту

Активоване вугілля	$S_{\text{BET}}, \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$	$V_{\text{total}}, \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$	$V_{\text{micro}}, \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$	$\bar{d}, \text{ нм}$
Norit DLC Super 30 вихідне	1580	0,823	0,623	1,81
Norit DLC Super 30 після УЗ	1461	0,658	0,533	2,08
Norit DLC Supra 30 вихідне	1865	0,865	0,731	1,85
Norit DLC Supra 30 після УЗ	1570	0,744	0,581	1,89

Як видно з табл. 5.4, після УЗ опромінення відбувається зменшення як питомої площі поверхні, так і питомого об'єму досліджуваних зразків. При цьому відбувається незначне збільшення середнього діаметра пор.

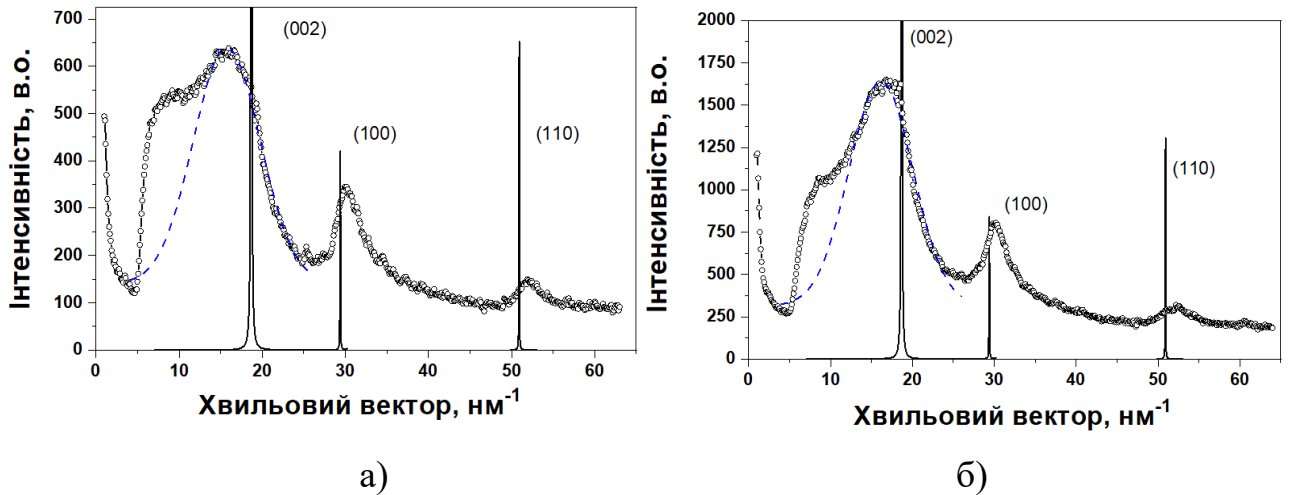


Рисунок 5.7 - Рентгенівські дифрактограми вуглецевого матеріалу Norit DLC Super 30 до (а) та після (б) УЗ обробки

Рентгенівські дифрактограми досліджуваного вугілля Norit DLC Super 30 до і після УЗ модифікування наведено на рис. 5.7. Для порівняння показано дифракційні лінії (002), (100) та (110) полікристалічного графіту.

На дифрактограмах спостерігаються широкі дифузні максимуми, локалізовані поблизу наведених ліній графіту, що вказує на неупорядковану структуру досліджуваних матеріалів.

Можна виокремити ряд особливостей дифракційних спектрів, зокрема:

1) основний максимум вуглецевої фази зміщений в сторону менших кутів розсіяння відносно лінії (002) полікристалічного графіту, в той час як два інших максимуми зміщені вправо відносно ліній (100) та (110) графіту;

2) зі сторони менших кутів розсіяння на основному максимумі спостерігається додатковий дифузний максимум у вигляді напливу, локалізованого при  $s \approx 9,0 \text{ nm}^{-1}$ .

Присутність на дифрактограмах дифузного максимуму, локалізованого при  $s \approx 15,0 \text{ nm}^{-1}$  та зміщеного вліво відносно лінії (002) графіту свідчить про

формування в зразках розупорядкованих тривимірних кластерів графітоподібної фази. На рис. 5.7 даний максимум виділений пунктирною лінією. Зсув максимуму в бік менших кутів розсіяння зумовлений збільшенням міжшарової відстані внаслідок послаблення взаємодії Ван-дер-Ваальса між графеновими шарами, що викликано їх азимутальною розорієнтацією один відносно одного.

Як показали результати аналізу дифрактограм, у вихідному зразку формуються пакети, що містять близько трьох паралельних шарів з міжшаровою відстанню  $d \approx 0,4$  нм, що значно перевищує її значення в полікристалічному графіті ( $d \approx 0,335$  нм). В той же час, згідно з результатами робіт [395, 402-404], зміщення дифузних максимумів, локалізованих при  $s \approx 30,0$  нм<sup>-1</sup> та  $s \approx 52,0$  нм<sup>-1</sup> вправо відносно ліній (100) та (110) графіту вказує на розсіяння від окремих двовимірних графенових площин.

Для визначення характерних розмірів наноструктурних фаз у напрямку паралельному ( $L_c$ ) та перпендикулярному ( $L_a$ ) до гексагональної осі елементарної комірки використовували формулу Селякова – Шерера (5.1), а число паралельних шарів в нанокристалах оцінювали за формулою (5.2). Оцінений з півширин максимумів розмір графенових площин змінюється в межах 6–8 нм (Табл. 5.5). Як було зауважено, особливістю дифракційних спектрів вуглеців є присутність додаткового дифузного максимуму-напливу на менших кутах розсіяння відносно максимуму графітоподібної фази. Можна припустити, що його поява зумовлена формуванням кластерів, елементами яких є графенові площини. Розширення максимуму можна пояснити значною флуктуацією міжплощинних відстаней, що викликано різним радіусом кривизни площин. Схожі результати показано в роботі [395], в якій методом моделювання атомної структури вуглецевих матеріалів встановлено формування кластерів, що містять близько семи графенових площин різного радіуса кривизни.

Як видно з рис. 5.7 б, УЗ обробка спричинює досить суттєві зміни атомної структури зразка. Ці зміни, насамперед, виявляються у зменшенні

інтенсивності додаткового максимуму-напливу та зміщенні максимуму графітоподібної фази в бік лінії (002) графіту. Оцінена з порівняння інтенсивностей напливу та основного максимуму, об'ємна частка графітоподібної фази  $w$  збільшується від 55 % до 65 %. Крім того, спостерігається незначне зменшення міжшарової відстані та збільшення розмірів графітоподібних кластерів, що вказує на збільшення ступеня атомного упорядкування. Таким чином, УЗ обробка призводить до збільшення ступеня графітизації вуглецевого матеріалу. В роботі [395] запропоновано метод визначення структурної густини розупорядкованих графітових матеріалів за зміщенням положення лінії (002) відносно полікристалічного графіту ( $d = 0,226$  нм). Для цього використовували наступне співвідношення:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_c} \approx \frac{\Delta s}{s_c}, \quad (5.7)$$

де  $\Delta s$  – зміщення положення центра ваги дифузного максимуму відносно лінії (002) графіту,  $\Delta\rho$  – різниця густин полікристалічного графіту та аморфної фази,  $\rho_c = 2,26$  г/см<sup>3</sup>,  $s_c = 18,7$  нм<sup>-1</sup> - положення лінії (002) графіту. Положення центра ваги дифузного максимуму розраховували наступним чином:

$$s = \frac{\int_{s_1}^{s_2} sI(s)ds}{\int_{s_1}^{s_2} I(s)ds}, \quad (5.8)$$

де  $I(s)$  – інтенсивність розсіяння,  $S_1 = 4,0$  нм<sup>-1</sup>,  $S_2 = 25,0$  нм<sup>-1</sup> - межі інтегрування.

Як видно з даних Табл. 5.5, УЗ обробка спричинює збільшення структурної густини зразка від 1,4 до 1,6 г/см<sup>3</sup>, що свідчить про його ущільнення і, відповідно, збільшення ступеня атомного упорядкування.

Аналогічні зміни виявляються і підчас УЗ обробки вуглецевого матеріалу Norit DLC Supra 30 (Рис. 5.8). Як і в попередньому випадку, спостерігається розсіяння від двох типів структурних одиниць - графітоподібних кластерів та

кластерів, сформованих графеновими шарами різного радіуса кривизни. Слід відзначити зменшення міжшарової відстані та збільшення розмірів графітоподібних пакетів порівняно зі зразком Norit DLC Super 30 (Табл. 5.5). УЗ обробка призводить до зменшення інтенсивності додаткового максимуму та відповідного збільшення об'ємної частки графітоподібної фази на 10 %.

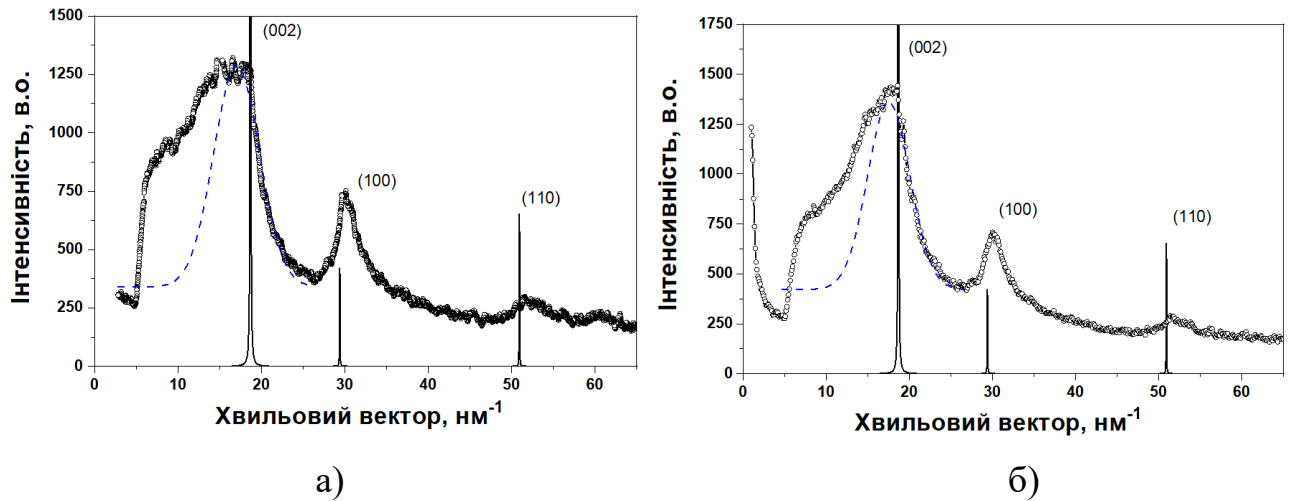


Рисунок 5.8 - Рентгенівські дифрактограми вуглецевого матеріалу Norit DLC Supra 30 до (а) та після (б) УЗ обробки

Таблиця 5.5 - Параметри структури досліджуваного АВ за даними рентгенівської дифракції

Вид АВ	$s, \text{нм}^{-1}$	$d, \text{нм}$	$L_c, \text{нм}$	$L_a, \text{нм}$	$w$
Norit DLC Super 30 вихідне	15,7	0,400	0,9	6,0	0,55
Norit DLC Super 30 після УЗ	16,4	0,382	1,0	6,7	0,65
Norit DLC Supra 30 вихідне	17,0	0,369	1,3	6,5	0,60
Norit DLC Supra 30 після УЗ	17,5	0,358	1,4	7,9	0,70

Спектри малокутового розсіяння МРРП та розраховані з них функції розподілу пор у вихідному зразку Norit DLC Super 30 представлені на рис. 5.9 і рис. 5.10. На кривій МРРП спостерігаються три ділянки з різним типом кутової залежності інтенсивності розсіяння. В інтервалі  $0,9-1,2 \text{ nm}^{-1}$  спостерігається розсіяння окремими порами. Як видно з рис. 5.9 б основний внесок у формування пористої структури визначається мікропорами розміром  $2,3 \text{ nm}$ . Поряд з цим, можна виокремити незначний внесок у розсіяння мезопор з ефективними радіусами  $7,2$  та  $10,6 \text{ nm}$ . В інтервалі  $0,25-0,9 \text{ nm}^{-1}$  залежність  $I(s)$  у подвійних логарифмічних координатах має лінійний вигляд, тобто  $I(s) \approx s^{-n}$ . Значення показника  $n=2,3$  вказує на формування об'ємних фрактальних кластерів з ефективним діаметром  $25,0 \text{ nm}$ . Можна припустити, що даного типу фрактальні об'єкти формуються шляхом агрегації кластерів, сформованих з графенових шарів. Характерно, що нижня межа самоподібності фрактального агрегата  $s_2 \approx 0,9 \text{ nm}^{-1}$  відповідає просторовому розміру  $L = 2\pi/s_2 \approx 7 \text{ nm}$ , що в свою чергу задовільно корелює з розміром графенових площин ( $6-8 \text{ nm}$ ). Накінець, в інтервалі  $0,07-0,25 \text{ nm}^{-1}$  спостерігається перехід від фрактального режиму розсіяння до режиму Гін'є.

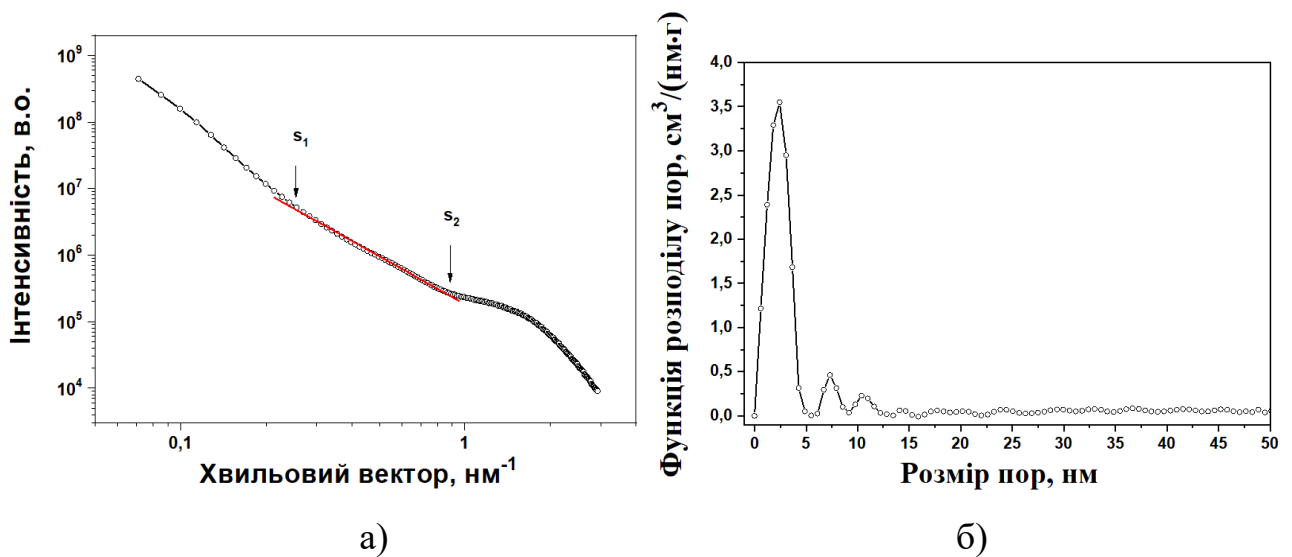


Рисунок 5.9 - Крива інтенсивності МРРП (а) та функція розподілу пор (б) вугілля Norit DLC Super 30 у вихідному стані



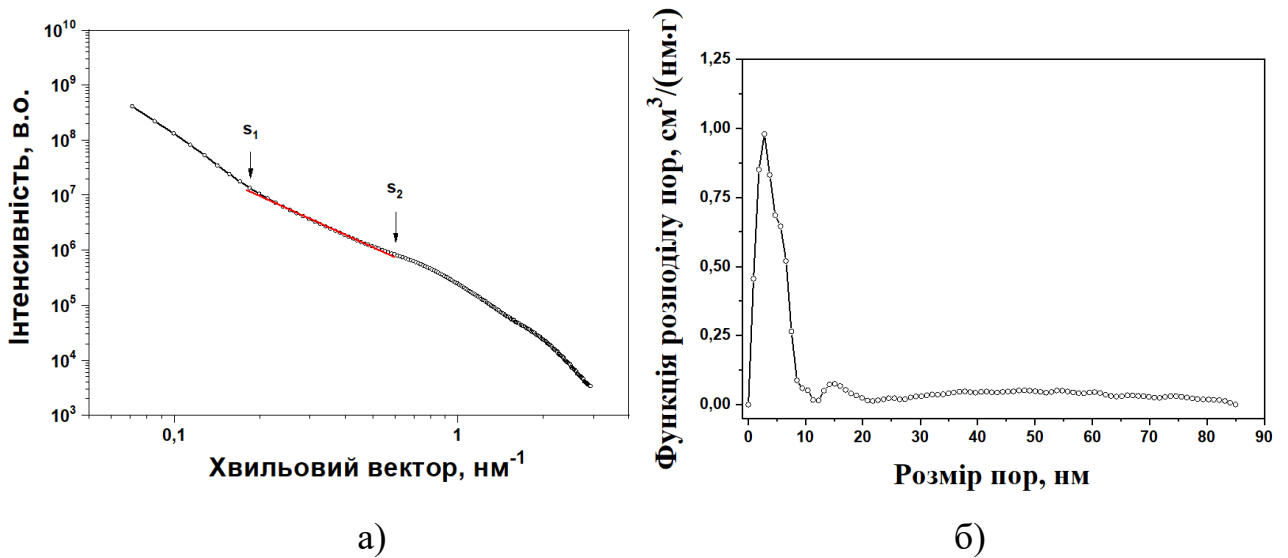


Рисунок 5.10 - Крива інтенсивності МРРП (а) та функція розподілу пор (б) вугілля Norit DLC Super 30 після УЗ обробки

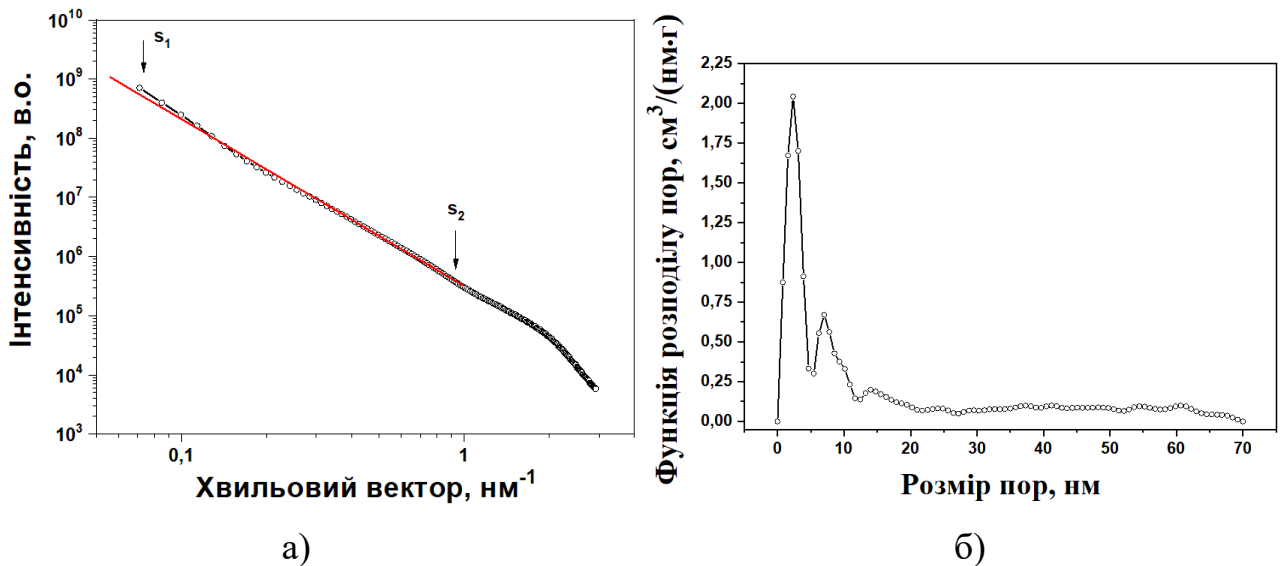


Рисунок 5.11 - Крива інтенсивності розсіяння (а) та функція розподілу пор (б) вугілля Norit DLC Supra 30 у вихідному стані

Якісний вигляд кривої інтенсивності розсіяння не змінюється після УЗ обробки зразка (рис. 5.10 а). Можна відзначити розширення інтервалу розсіяння окремими порами ( $0,6\text{-}2,9 \text{ nm}^{-1}$ ) та збільшення розмірів фрактальних кластерів до 35  $\text{nm}$ . Як видно з рис. 5.10 б, в результаті обробки спостерігається розширення та розщеплення максимуму функції  $D_v(r)$ . Поряд з мікропорами радіусом 2,3  $\text{nm}$ , відслідковується суттєвий внесок в розсіяння порами радіусом

5,6 нм, і як наслідок, середній діаметр пор збільшується від 2,4 до 2,8 нм та зменшується питома площі поверхні пор (Табл. 5.6).

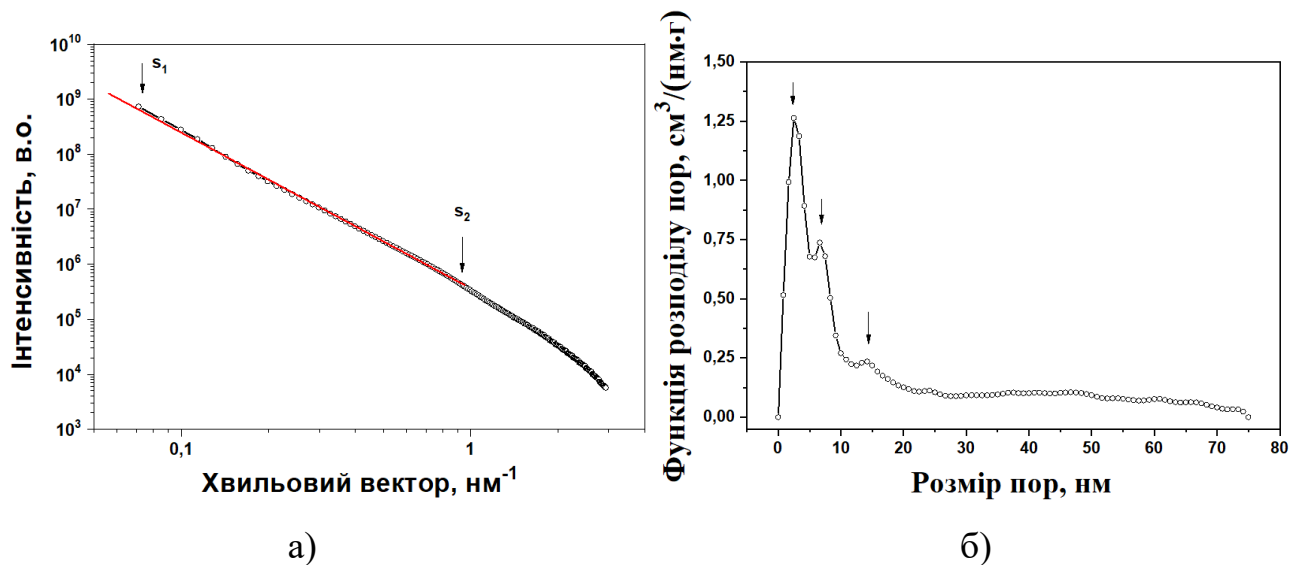


Рисунок 5.12. - Крива інтенсивності розсіяння (а) та функція розподілу пор (б) вугілля Norit DLC Supra 30 після УЗ обробки

Таблиця 5.6 - Параметри пористої структури досліджуваного АВ за даними МРПІ

Вид АВ	$\bar{d}$ , нм	$\rho_x$ , г/см <sup>3</sup>	$\rho_m$ , г/см <sup>3</sup>	$V_p$ , см <sup>3</sup> /г	$S_p$ , м <sup>2</sup> /г
Norit DLC Super 30 вихідне	2,4	1,4	0,65	0,82	2050
Norit DLC Super 30 після УЗ	2,8	1,6	0,80	0,66	1414
Norit DLC Supra 30 вихідне	2,7	1,5	0,65	0,86	1911
Norit DLC Supra 30 після УЗ	3,1	1,7	0,75	0,74	1432

На відміну від попередніх зразків, на дифракційних спектрах зразків Norit DLC Supra 30 (рис. 5.11 і рис. 5.12) спостерігаються два режими розсіяння. В інтервалі 1,0-1,3 нм<sup>-1</sup> спостерігається розсіяння окремими порами. Як видно з

функції розподілу пор (Рис. 5.11 б), основний внесок у пористу структуру визначається мікропорами та мезопорами з ефективними діаметрами 2,3 та 7,1 нм відповідно. В інтервалі  $0,07\text{--}1,0\text{ нм}^{-1}$  спостерігається лінійний спад інтенсивності розсіяння з показником нахилу  $n \approx 2,8$ , що вказує на формування щільноупакованих фрактальних кластерів. Відсутність верхньої межі самоподібності не дозволяє коректно оцінити їх розміри, однак можна вважати, що їх діаметр перевищує 90 нм.

Як і в попередньому випадку, УЗ обробка спричинює суттєві зміни пористої структури матеріалу. Зокрема, як видно з рис. 5.12 б, суттєво збільшується внесок в розсіяння мезопор діаметрами 6,5 та 14,2 нм, що призводить до збільшення середнього діаметра пор. Крім того, спостерігається збільшення діаметра мікропор і як наслідок зменшується питома площа поверхні пор. Таким чином, результати проведених досліджень засвідчили однаковий вплив УЗ обробки як на атомну, так і на пористу структуру обох матеріалів [405, 406]. Результати, наведені у табл. 5.6, показують, що збільшення ступеня графітизації, а отже, і ущільнення зразків, спричинює збільшення частки мезопор і відповідно зменшення питомого об'єму та площі поверхні пор.

### **5.1.3 Дослідження малокутового розсіяння рентгенівських променів біовуглецем до і після ультразвукової обробки у різних режимах**

Ефективність УЗ впливу на водні системи традиційно пояснюється утворенням областей з високою концентрацією механічної енергії, яка викликає зміни у оброблюваному середовищі. УЗ діє дезінфікуюче на питну та стічні води, а руйнування органічних речовин у воді пояснюється хімічними реакціями із вільними радикалами, які утворюються внаслідок УЗ впливу [12]. Зокрема показано, що УЗ обробка супроводжується появою продуктів сонохімічних реакцій, а утворені при цьому радикали підсилюють окиснюючу дію пероксиду водню. Високоінтенсивний УЗ вплив використовується для

дезінфекції стічних вод в першу чергу від кишкової палички і від гетеротрофних бактерій.

Вважається, що в основі перерахованих вище і у багатьох інших проявах хімічної дії УЗ впливу лежить кавітація. У це явище входить утворення, розширення і руйнування бульбашок або пустот в рідині під дією зміни тиску. Однак, аналіз кавітаційних явищ досить складний, оскільки кавітація залежить від багатьох умов – наявності домішок, температури, характеристик УЗ поля, тощо. Насьогодні немає єдиної думки про фізичну картину фази руйнування кавітаційних бульбашок. Вважають, що відбувається дуже швидке "місцеве перегрівання", а стиснення газу і пари в бульбашках є адіабатним процесом. Тому безпосередньо перед руйнуванням бульбашок температура і тиск в них можуть досягати значень порядку відповідно 4000 – 5000 К і 0,2 – 0,5 МПа [391]. Короткий час перегрівання ( $< 10$  мкс) свідчить про екстремально високу швидкість нагрівання і охолодження (порядку  $10^{10}$  К/с). У той же час роль інших факторів дії УЗ опромінення вивчена недостатньо [407].

Різноманіття ефектів, отримуваних при УЗ впливі на водні системи, говорить про те, що крім кавітації є й інші механізми цього впливу, особливо якщо говорити про УЗ опромінення у докавітаційному режимі. Згідно із сучасними уявленнями, на межі поділу фаз (рідкої і твердої або рідкої і газоподібної) існують поверхневі заряди, з яких формується ПЕШ. Воду та розчини можна розглядати як дисперсні системи, тому що в них завжди є гази, які є дисперсною фазою у вигляді мікробульбашок або бульбашок. Крім того, у воді існують молекулярні або іонні асоціати, тобто утворення, що відрізняються за локальною густиною від об'ємної води. При УЗ обробці відбувається відносний рух фаз дисперсної системи, що підтверджується експериментами. Коливальний рух випромінювача акустичних коливань викликає переміщення компонентів дисперсної системи, яке не є однаковим для дисперсної фази і дисперсійного середовища. Це означає, що поблизу випромінювача, що діє певною силою на середовище, швидкість бульбашки або твердої дисперсної частинки відрізняється від швидкості прилеглої рідини

внаслідок різниці їх густин  $\rho$ , відповідно, мас. Для бульбашки газу, густина якого значно менша від густини води, спостерігається така картина: бульбашки випереджають в русі прилеглі шари води. Отже, під дією УЗ відбувається тангенціальний зсув рідини на межі розділу фаз [407]. Величина такого зміщення пов'язана з тривалістю імпульсу УЗ, який характеризується певною частотою  $f$  і амплітудою УЗ-поля. Швидкість зміщення зростає при збільшенні частоти УЗ. Однак навіть в низькочастотних полях (20–50 кГц) вона перевищує рухливість заряджених частинок в розчині. Отже, релаксаційні процеси не встигають за зміною УЗ поля, а це спричинює локальне накопичення зарядів одного знаку, тобто поляризацію ПЕШ. Електричний розряд, викликаний високою різницею потенціалів, є джерелом хімічних процесів. Оскільки дисперсійне середовище володіє провідністю, відбувається протікання через розчин електричного струму  $i$ , відповідно, електрохімічних реакцій. Враховуючи дисперсні властивості водних систем (існування шарів води різної густини, наявність межі розділу фаз тощо), можна припустити, що вплив УЗ за поляризаційним механізмом існує завжди. Збільшення розміру і концентрації газопарових бульбашок в рідині при розвитку кавітації сприяє посиленню дії поляризаційного механізму, проте його об'єктами в цьому випадку стають не тільки утворення у воді, але і стабільна дисперсна фаза з граничними шарами, що мають більш тривалий час релаксації [407]. Отже, такий механізм впливу при докавітаційному режимі УЗ опромінення спричинятиме зміни і у дисперсії АВ у воді.

Дослідження було проведено із активованим біовуглецем марки БАУ [408]. Опромінення УЗ здійснювали у докавітаційному режимі потужністю 3 Вт впродовж 100 хв і у кавітаційному потужністю 30 Вт впродовж 10 хв. Тобто кожен зразок вугілля отримувал однакову кількість акустичної енергії. Зміну пористої структури вивчали за допомогою спектрів МРРП.

Спектри МРРП зразків БАУ до і після УЗ обробок наведено на рис. 5.13 у подвійних логарифмічних координатах. Як видно з рис. 5.13 а, на кривій інтенсивності вихідного зразка спостерігається лінійна ділянка в кутовому

інтервалі  $0,07 - 0,20 \text{ nm}^{-1}$ , що вказує на степеневу залежність інтенсивності від хвильового вектора:  $I(s) \sim s^{-n}$ . Значення показника нахилу  $n = 3,40$  потрапляє в інтервал  $3 < n < 4$ , що свідчить про формування поверхневих фрактальних агрегатів з негладкою поверхнею поділу між порами та вуглецевою основою. Вказаний інтервал значень хвильового вектора відповідає характерним просторовим розмірам фрактальних агрегатів в межах від 30 до 90 нм ( $L \approx \frac{2\pi}{s}$ ). Натомість, в інтервалі  $0,2 - 1,6 \text{ nm}^{-1}$  залежність  $I(s)$  має нелінійний характер, що свідчить про розсіяння окремими порами, присутніми в зразку.

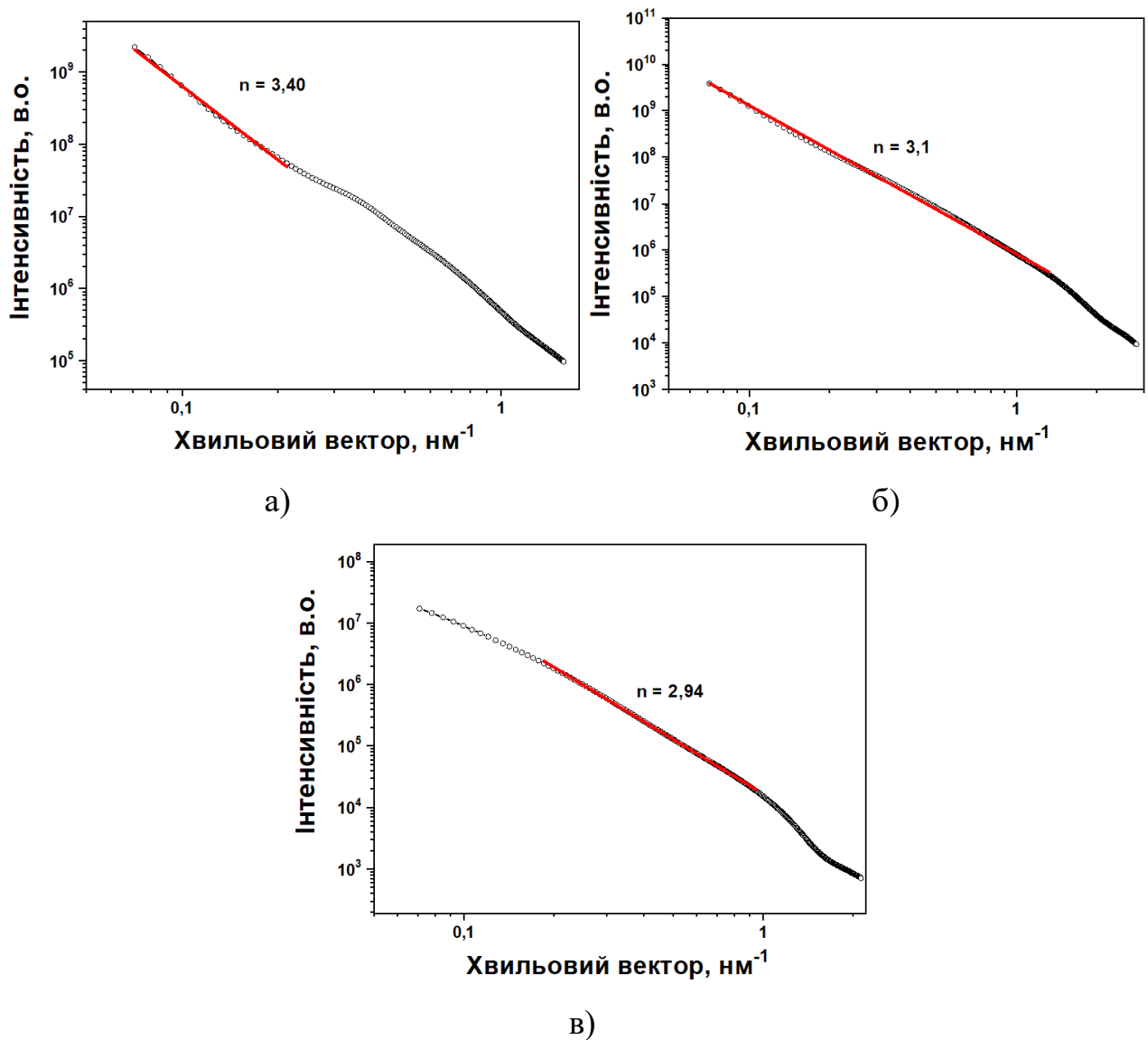


Рисунок 5.13 - Спектри МРРП зразків БАУ до (а) та після УЗ обробки у кавітаційному режимі (б) і докавітаційному режимі (в)

Розглянемо зміни в характері розподілу інтенсивності розсіяння зразка БАУ після УЗ обробки у кавітаційному режимі (рис. 5.13 б). Як і в попередньому випадку, на кривій інтенсивності спостерігається лінійна ділянка з показником нахилу  $n \approx 3,10$ , однак у більш широкому кутовому інтервалі ( $0,07 - 0,10 \text{ nm}^{-1}$ ). Для зразка, обробленого у докавітаційному режимі, спостерігаємо лінійну ділянку у вузькому інтервалі, але показник нахилу  $n \approx 2,94$  (рис. 5.13 в). Оскільки значення показників для обох оброблених зразків є близькими до  $n = 3,0$ , отриманий результат не дозволяє однозначно визначити характер просторової організації розсіювальних неоднорідностей.

При цьому можливими є два варіанти:

- 1) формування поверхневих фрактальних агрегатів з різко вираженою негладкою поверхнею поділу між порами та вуглецевою основою, характерний просторовий масштаб яких змінюється від 6 до 90 нм для зразка після УЗ обробки у кавітаційному режимі і від 7 до 60 нм для зразка після УЗ обробки у докавітаційному режимі.
- 2) розподіл радіусів пор виявляє степеневий характер типу  $f(r) \sim r^{-(n+1)}$ .

Окрім того, на кривій інтенсивності необробленого зразка також спостерігається нелінійна ділянка в інтервалі  $0,1 - 0,27 \text{ nm}^{-1}$ , що відповідає розсіянню окремими порами.

Для розрахунку об'ємних функцій розподілу пор методом непрямого Фур'є-перетворення в моделі полідисперсних сферичних пор використано пакет програм GNOM. Результати проведеного аналізу розподілу пор проілюстровані на рис. 5.14. Для порівняння усі криві наведено у однаковому масштабі. Як видно з рис. 5.14 а, у вихідному зразку спостерігається широкий розподіл радіусів пор, а найбільшою об'ємною часткою виокремлюються пори з  $r \approx 4$  нм. Слід відзначити суттєвий внесок в поруватий об'єм, як менших ( $r \approx 1,6$  нм), так і більших за розміром пор ( $r = 6-12$  нм). УЗ обробка у кавітаційному режимі, як видно з Рис. 5.14 б, спричинює суттєві зміни в розподілі пор. Насамперед, відзначимо, що найбільшою об'ємною часткою характеризуються пори меншого розміру ( $r \approx 2,2$  нм). Суттєвий внесок в

пористий об'єм спостерігається від пор розмірами  $r = 3\text{--}15$  нм. Крім того, спостерігається більш рівномірний розподіл розмірів пор, що узгоджується з аналізом кривих інтенсивності розсіяння. Для зразка біовуглецю, обробленого УЗ у доквітаційному режимі (рис. 5.14 в), аналогічно спостерігається зростання вмісту мікропор з максимумом близько 1,2 нм. Об'ємна частка цих пор перевищує 15 %. Основний внесок (33 %) у поруватий об'єм спостерігається від пор з середнім розміром 2,8 нм. Приблизно половину поруватого об'єму становлять пори з радіусами інерції від 6,2 до 23,8 нм.

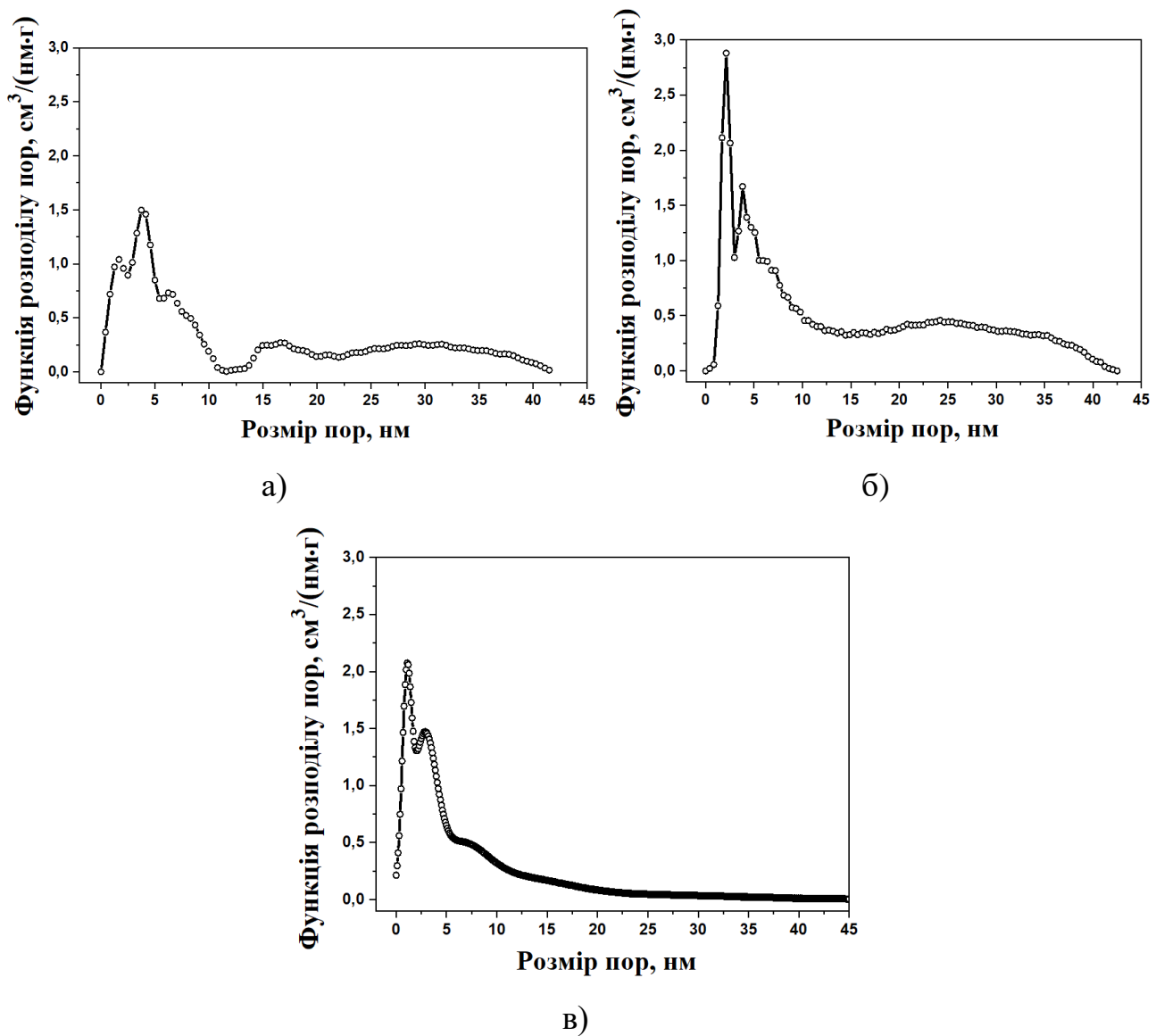


Рисунок 5.14 - Функції розподілу радіусів пор в зразках БАУ до (а) та після УЗ обробки у квітаційному (б) і доквітаційному (в) режимах



Важливою характеристикою вуглецевих матеріалів, що визначає їх абсорбційні властивості, є питома площа поверхні. Для її розрахунку використано такі інтегральні характеристики інтенсивності розсіяння, як інтегральний інваріант Порода  $Q_p$  (повна енергія розсіяння, пропорційна об'єму пор) та константа Порода  $K_p$  (величина, пропорційна площі поверхні пор). Для визначення цих параметрів криві інтенсивності були перебудовані в координатах  $s^4 I(s) = f(s^4)$ , а константу  $K_p$  визначали за асимптотичною поведінкою отриманої залежності на великих кутах розсіяння. Відповідно, для розрахунку інваріанта Порода  $Q_p$  та питомої площі поверхні  $S_p$  використано співвідношення (5.7) і (5.8).

Таблиця 5.7 - Параметри пористої структури зразків БАУ до та після УЗ впливу у різних режимах

Зразок	$\bar{d}$ , нм	$Q_p$ , нм <sup>-3</sup>	$K_p \cdot 10^{-4}$ , нм <sup>-4</sup>	$S_p$ , м <sup>2</sup> /г
Вихідне вугілля	4,0	2,0	40,6	640
УЗ обробка, кавітаційний режим	2,2	3,4	63,2	587
УЗ обробка, докавітаційний режим	2,8	2,4	50,5	652

Як видно, в результаті УЗ обробки спостерігається збільшення загальної площі поверхні пор – для обох випадків збільшується константа Порода  $K_p$ . З іншої сторони, збільшення інтенсивності розсіяння і відповідно інваріанта Порода  $Q_p$ , вказує на збільшення пористого об'єму зразка. У результаті накладання цих двох ефектів спостерігається протилежний ефект – незначне зменшення питомої площі поверхні зразка при УЗ обробці у кавітаційному

режимі і незначне збільшення її при докавітаційному режимі опромінення (Табл. 5.7).

#### **5.1.4 Дослідження зміни гранулометричного складу, зольності та водневого показника активованого вугілля після ультразвукової обробки у різних режимах**

Під дією інтенсивних стискувань і розширень, викликаних УЗ, твердий матеріал піддається деформації. Цей механізм відомий як ректифікаційна дифузія і використовується в акустичній сушці і обезводненні, а також в інших процесах, де відбувається міграція вологи. Щільні матеріали зазвичай руйнуються під акустичним тиском. Мікроскопічні канали створюються в напрямках нормалі до поширення хвилі протягом розрідження або паралельно поширенню хвилі в період стиснення.

Провівши УЗ опромінення у докавітаційному режимі водних дисперсій АВ БАУ із вмістом твердої фракції 90–100 мкм у 10 %, 20 % і 30 % при різних енергіях впливу [409], було визначено гранулометричний склад кожного зразка після оброблення ситовим методом. Отриманий фракційний склад зразків свідчить про ефективний вплив УЗ опромінення у докавітаційному режимі на подрібнення досліджуваного АВ. Ще більш ефективно процес подрібнення мав би проявлятися при виникненні кавітації.

Встановлено, як і передбачалося, ефективно подрібнення частинок АВ при УЗ впливі у кавітаційному режимі. При цьому гранулометричний склад подрібненого вугілля практично не залежить від часу подрібнення, тобто зберігаються наступні пропорції – 35–37% вугілля не подрібнюється, по 5–6% становлять фракції 63–80 мкм та менше 40 мкм, а решту – фракція 40–63 мкм. Такий розподіл частинок за розмірами дозволяє зробити висновок про те, що частинки АВ під дією УЗ впливу розколюються на близькі за розмірами частини, тому основну масу після модифікації становлять частинки майже вдвічі менші за вихідні.

Оскільки УЗ вплив супроводжується появою додаткових іонів та радикалів внаслідок сонохімічних реакцій [410, 411], то водний розчин після УЗ впливу буде додатково модифікувати поверхню АВ.

Якщо сонохімічна дія кавітації не викликає сумнівів, то хімічні перетворення у докавітаційному режимі відбуваються за іншим механізмом. При такому режимі опромінення у воді з'являються активні радикали та інші продукти розкладання молекул. Насичення розчину киснем у газовій фазі, окрім радикалів  $HO^*$ , ініціює утворення пероксидних радикалів, далі відбувається рекомбінація радикалів на поверхні розділу фаз або в об'ємі розчину до пероксиду водню. Вивчення сонохімії водних розчинів підтверджує вказані можливі області для хімічних реакцій при УЗ опроміненні [12].

Вплив окисників, які утворюються внаслідок УЗ опромінення, на АВ буде проявлятися через зміну хімічного складу поверхні та ПФГ. Хімічні реакції будуть проходити як з водорозчинними, так і з нерозчинними складовими АВ, а це спричинятиме зміну показника рН і зольності досліджуваних вуглеців. Вміст золи є важливим параметром вуглецевого матеріалу, адже великий вміст золи значно зменшує доступність пор для адсорбції іонів, гідрофільність матеріалу і його електричну провідність.

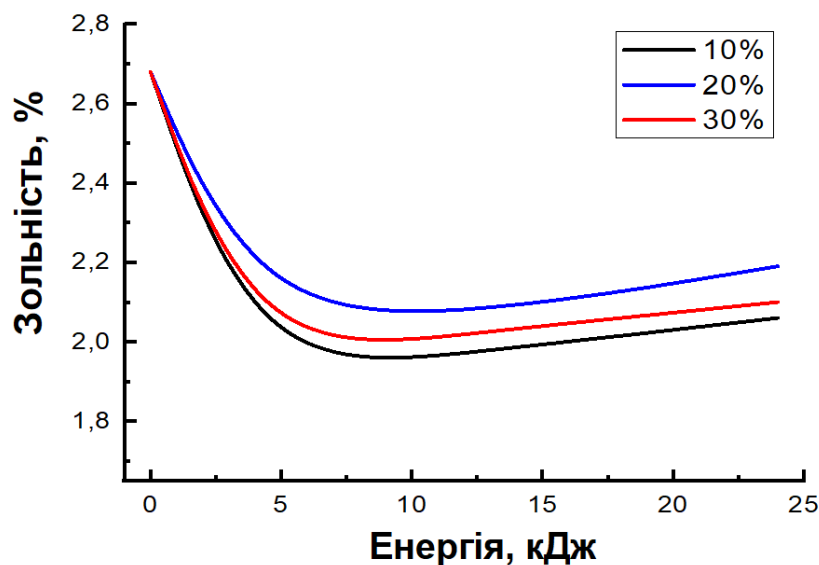


Рисунок 5.15 - Залежність зольності вугілля від енергії УЗ опромінення

На рис. 5.15 показано вміст золи у АВ марки БАУ в залежності від вмісту вугілля у водній дисперсії. Як бачимо, вихідний матеріал мав вміст золи біля 2,7 %, але внаслідок опромінення УЗ цей вміст зменшувався. Найсуттєвіше зменшення вмісту золи порівняно із вихідним матеріалом спостерігали при 10 % розчині дисперсії, однак і при інших режимах маємо зменшення вмісту золи.

Вимірювання показника рН водної витяжки АВ дає змогу проаналізувати вплив УЗ на водорозчинні складові на його поверхні. Для вихідного вугілля цей показник мав значення 9,286, тобто досліджуване АВ має основні властивості поверхні. Після УЗ опромінення відбулося окиснення поверхні вугілля для усіх досліджених режимів обробки, але найбільше зменшення рН АВ спостерігали при 10 % вмісті у дисперсії – до 8,29 (рис. 5.16).

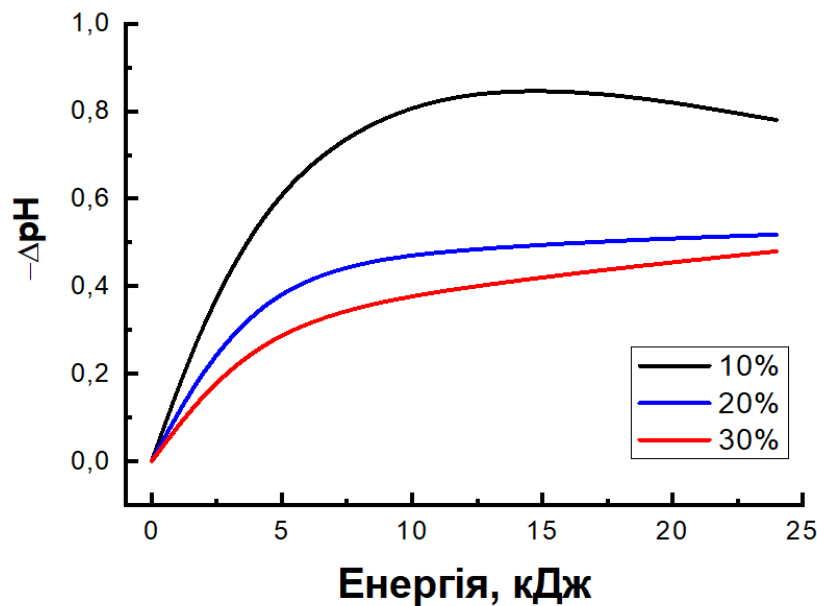


Рисунок 5.16 - Зменшення рН вугілля після УЗ опромінення у докавітаційному режимі

Таким чином, іони і радикали, які утворюються при УЗ опроміненні, будуть взаємодіяти як з нерозчинними, так і з розчинними складовими поверхні досліджуваних вуглеців, зменшуючи при цьому зольність та рН.

### 5.1.5 Вплив ультразвукового модифікування на гідрофільні властивості активованого вугілля

Оскільки вуглець є неполярною речовиною, то окиснення поверхні вуглецевих матеріалів не впливає на адсорбцію неполярних речовин, і, отже, змочуваність ними вугілля. На відміну від цього, характер адсорбції полярних речовин, наприклад, водяної пари, істотно залежить від присутності хемосорбованого кисню чи кисневмісних поверхневих груп [412, 413]. Вважають, що адсорбція молекул води вуглецевими матеріалами відбувається за кластерним механізмом шляхом утворення водневих зв'язків з кисневмісними ПФГ. Кожна адсорбована молекула води стає вторинним адсорбційним центром, який утворює водневі зв'язки з іншими молекулами води. Зростання таких кластерів з подальшим їхнім злиттям призводить до утворення моношару води на поверхні стінок мікропор. Вважається, що для молекул води, адсорбованих вторинними центрами, енергетично вигідніший перехід до незаповненої водою поверхні вуглецевих пор, тобто пошарове заповнення водою поверхні мікропор відбувається після утворення на їх стінках моношару. Ця принципова відмінність в моделях адсорбції пари неполярних рідин і води на вуглецевій поверхні зумовлена практичною відсутністю в останньому випадку дисперсійних взаємодій.

Виходячи з таких міркувань, визначають загальну величину доступних для заповнення рідиною пор АВ шляхом вимочування у неполярній рідині, що добре змочує поверхню АВ. Визначення таким методом загальної пористості по рідині було проведено з використанням гептану, що дає змогу оцінити сумарний вміст як гідрофільних, так і гідрофобних пор у АВ.

Визначення вмісту пор з гідрофільними властивостями є важливим показником при дослідженні впливу УЗ опромінення на властивості АВ. Це зумовлено тим, що їхня кількість пропорційна адсорбційним властивостям вугілля. На рис. 5.17 показано залежність частки гідрофільних пор порівняно з вільним об'ємом досліджуваних вуглецевих матеріалів. З наведених

залежностей видно, що збільшенню кількості гідрофільних пор найкраще сприяє обробка 10 % дисперсії АВ у воді. Також із отриманих кривих можна зробити висновок, що надана енергія УЗ впливу є важливим параметром, оскільки її зростання сприяє збільшенню частки гідрофільних пор незалежно від концентрації дисперсії.

Аналогічно дослідження зміни гідрофільно-гідрофобних властивостей синтезованих біовуглеців проведено і для кавітаційного режиму. При опроміненні у докавітаційному режимі АВ марки БАУ гідрофільність поверхні зросла на 10 %, а у кавітаційному – на 46 % у порівнянні з гідрофільністю поверхні вихідного АВ, яка становила 42 %. Тому для усіх подальших експериментів із синтезованим АВ було використано кавітаційний режим УЗ опромінення.

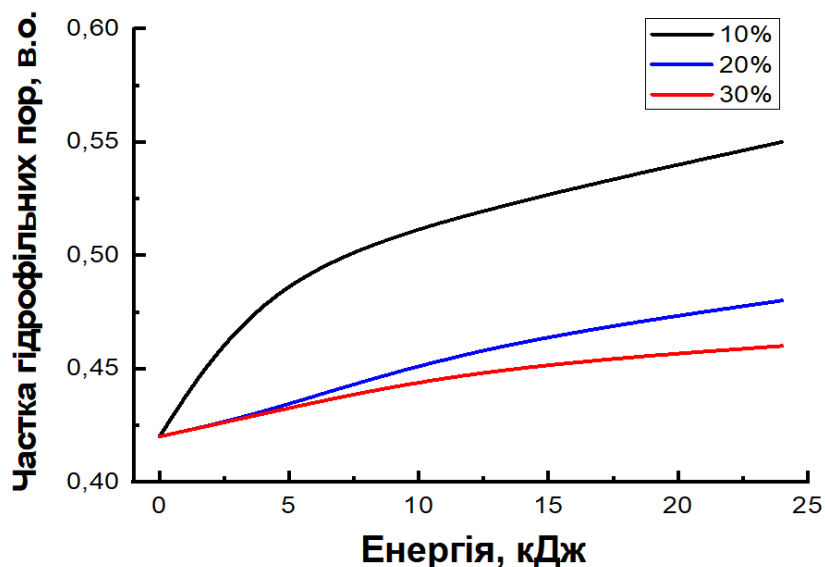


Рисунок 5.17 - Залежність частки гідрофільних пор АВ від наданої енергії УЗ опромінення у докавітаційному режимі

Для більш глибокого аналізу впливу УЗ опромінення на гідрофільні властивості синтезованих біовуглеців з різної сировини було зроблено аналогічне дослідження і з промисловим деревним вугіллям марки БАУ та вугіллям марок Norit DLC Supra 30 і Norit DLC Super 30.

У табл. 5.8 наведено зміну частки гідрофільних пор порівняно з вільним об'ємом досліджуваних вуглецевих матеріалів як вихідних, так і після УЗ опромінення у кавітаційному режимі впродовж 10 хв.

Отже, для усіх видів вугілля УЗ опромінення у кавітаційному режимі сприяє зростанню гідрофільності.

Таблиця 5.8 - Гідрофільно-гідрофобні властивості досліджуваного АВ

Вид АВ	Гідрофільні пори, %		Гідрофобні пори, %	
	Вихідне	Після УЗ	Вихідне	Після УЗ
БАУ	53	88	47	12
Norit DLC Supra 30	63	76	37	23
Norit DLC Super 30	69	80	31	20
АВЖ	54	65	46	35
АВК	47	–	53	–
АВЛ	48	81	52	19
АВС	37	–	63	–

Оскільки результати попередніх експериментів показали, що сумарний об'єм пор залишився практично без змін, то наступним етапом дослідження було визначення складу ПФГ і зміна їх кількості внаслідок УЗ впливу. Таке дослідження було проведено за методикою Боема для визначення вмісту карбоксильних, лактонних та фенольних кисневмісних ПФГ [414]. Зміна сумарного вмісту таких груп наведена у табл. 5.9. Аналіз табл. 5.9 показує, що найбільші зміни мають фенольні кисневмісних ПФГ, що, імовірно, є визначальною причиною зростання гідрофільності поверхні АВ, а також має вплив на збільшення сорбційної здатності.

Таблиця 5.9 - Склад кисневмісних ПФГ у АВ марки БАУ

Вид АВ	Поверхневі групи, ммоль/г		
	Карбоксильні	Лактонні	Фенольні
Вихідне	0,48	0,2	0,68
Після УЗ впливу 1 хв	0,46	0,18	0,62
Після УЗ впливу 3 хв	0,44	0,16	0,6
Після УЗ впливу 10 хв	0,48	0,16	0,48

### 5.1.6 Структурні та магнітні характеристики феромагнітних вуглецевих сорбентів на основі природньої сировини

Унікальні адсорбційні властивості активованих вуглецевих матеріалів дозволяють вирішувати багато прикладних задач, пов'язаних з екологічною безпекою людини та НС. Сучасні промислові адсорбенти найчастіше використовують у двох видах – гранульованому і порошковому. Гранульовані адсорбенти мають ту перевагу, що ними зручно наповнювати адсорбційні колонни, при цьому немає потреби відділяти адсорбент від розчину. Але великі розміри частинок спричиняють низькі кінетичні характеристики такого адсорбента, а сам процес грануляції не лише негативно впливає на адсорбційні властивості, так ще і збільшує вартість самого адсорбента. У зв'язку з цим перспективнішими виглядають порошкові адсорбенти. Але у цьому випадку є проблемою відділення самого адсорбента від розчину. Через малі розміри частинок і густину, що співмірна з густиною води, порошковий адсорбент важко відділити відстоюванням. У таких випадках використовують процес фільтрування, який, однак, є досить повільним процесом. Одним з варіантів виходу з такої ситуації є синтез магніточутливих адсорбентів, які можна



відділити за допомогою магнітного сепаратора від розчину, зберігаючи при цьому усі корисні характеристики порошкових адсорбентів [124, 125].

Для отримання таких адсорбентів як вихідну сировину використано буряковий жом і стебла та листя кукурудзи. Сировину промивали у дистильованій воді кімнатної температури до візуально чистого зливу. Висушували у сушильній шафі в атмосфері повітря за температури 100...110 °С до постійної маси. Частину сировини піддавали безпосередньо піролізу, суміщеному з фізичною активацією продукту шляхом нагрівання у трубчастому реакторі з нержавіючої сталі в середовищі проточного аргону за температури 800 °С. Активація забезпечувалась подачею водного аерозолу в аргоні від УЗ генератора аерозолу в реактор під час карбонізації. Таким способом отримували вугілля, яке позначатимемо далі у тексті АВЖ0 (на основі бурякового жому) і АВК0 (на основі стебел і листя кукурудзи). Феромагнітне АВ синтезовано за методиками, описаними у параграфі 2.1. Отримане за одностадійною методикою вугілля позначатимемо АВЖМ1, АВКМ1, а за двостадійною – АВЖМ2 і АВКМ2.

Отримане АВ промивали тричі шляхом кип'ятіння у дистильованій воді впродовж 30 хв у посудині зі зворотнім холодильником. Далі АВ висушували до сталої маси при 100 °С. Для подальших експериментальних досліджень АВ подрібнювали механічним способом шляхом перетирання у фарфоровій ступці.

SEM зображення отриманого вугілля з бурякового жому наведено на рис. 5.18 а) – в). Як видно з них, отримане АВ в основному складається з карбонової основи, однак є і включення інших фаз за рахунок наявності домішок у вихідній сировині. Більшість включень на рис. 5.18 а) на основі рентгенівського мікроаналізу в основному ідентифіковані як фази  $\text{SiO}_2$  і  $\text{CaCO}_3$ . Для рис. 5.18 б) і рис. 5.18 в) ці включення мають більш складну будову. SEM зображення АВКМ2 до перетирання наведено на рис. 5.18 г). З нього видно, що отримане вугілля має типовий вигляд, а отже, доданий активатор не спричиняє суттєвих зовнішніх змін частинок вугілля.

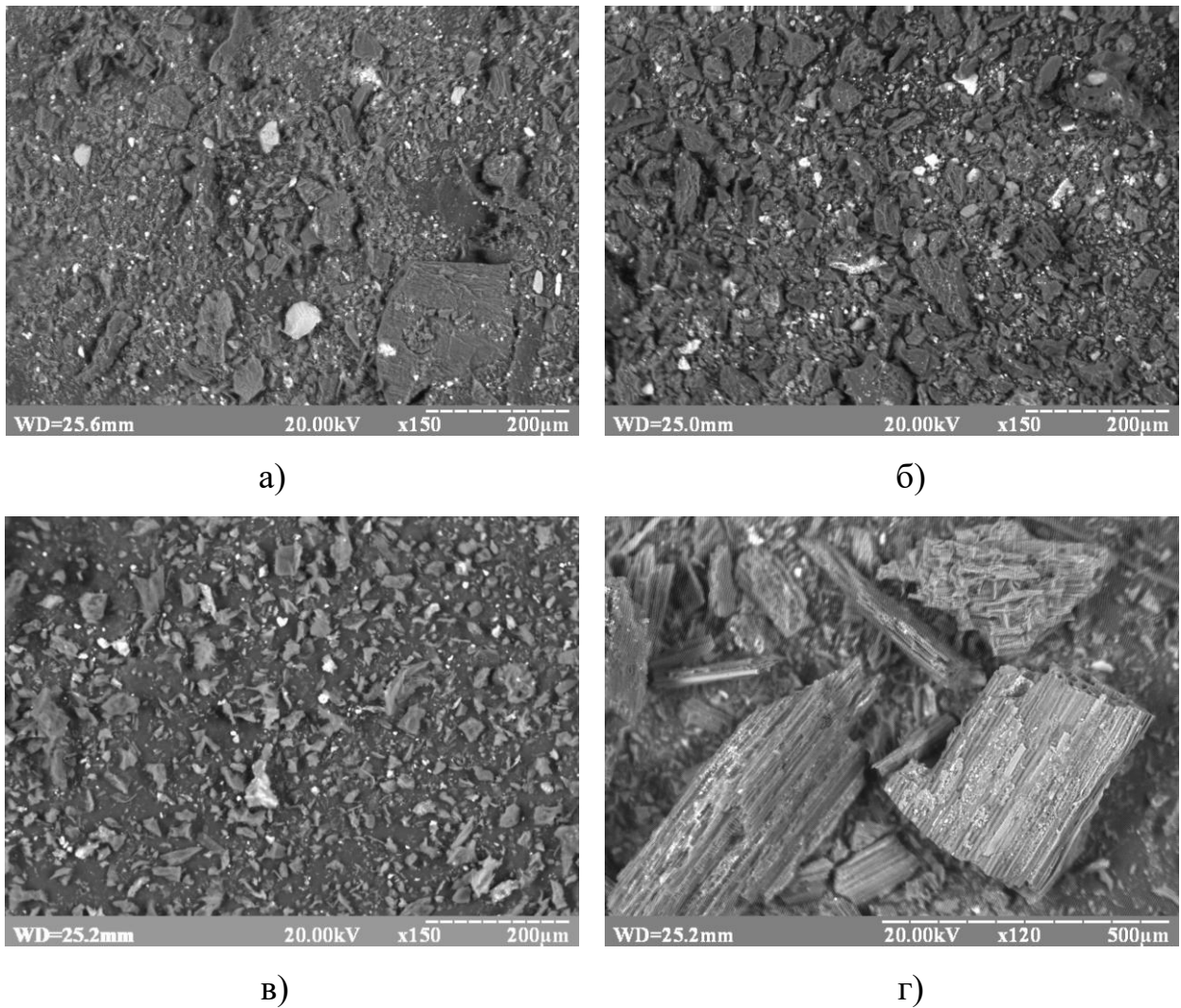
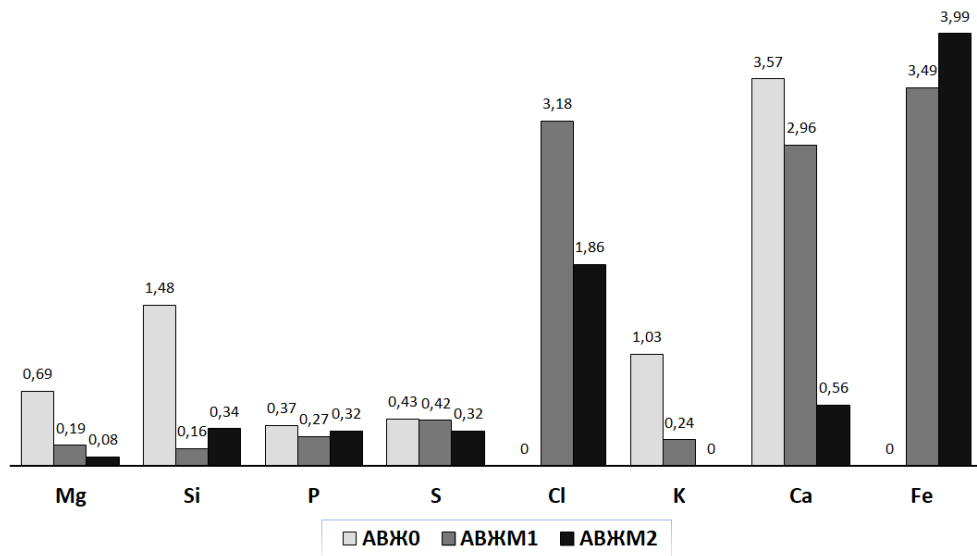


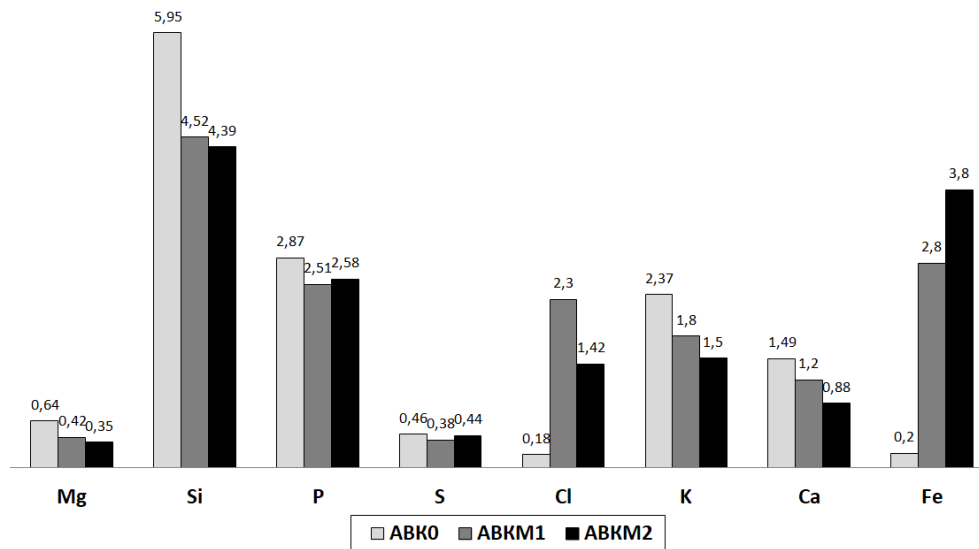
Рисунок 5.18 - СЕМ зображення вугілля АВЖ0 (а), АВЖМ1 (б), АВЖМ2 (в) і АВКМ2 (г).

Проведений аналіз сумарного вмісту домішок (крім Оксигену) як у карбоновій основі, так і у включеннях, показав, що для вугілля АВЖ0 він становить близько 8 %, для вугілля АВЖМ1 – 11,2 %, а для вугілля АВЖМ2 – 8,1 %. Для вугілля АВК0 сумарний вміст домішок 14,2 %, для вугілля АВКМ1 – 15,98 %, а для вугілля АВКМ2 – 15,4 %. Розподіл основних елементів у синтезованих біовуглецях наведено на рис. 5.19 а) і б). З нього видно, що вміст таких елементів, як Si, Mg, K і Ca у процесі синтезу зменшується, причому три останні елементи при синтезі за двостадійним методом видаляються найбільше. Також діаграми на рис. 5.19 показують, що при двостадійному синтезі вміст

іонів Феруму у АВЖМ2 і АВКМ2 є дещо більшим, ніж у біовуглеці АВЖМ1 і АВКМ1 відповідно, хоча сумарний вміст домішок у обох випадках є меншим.

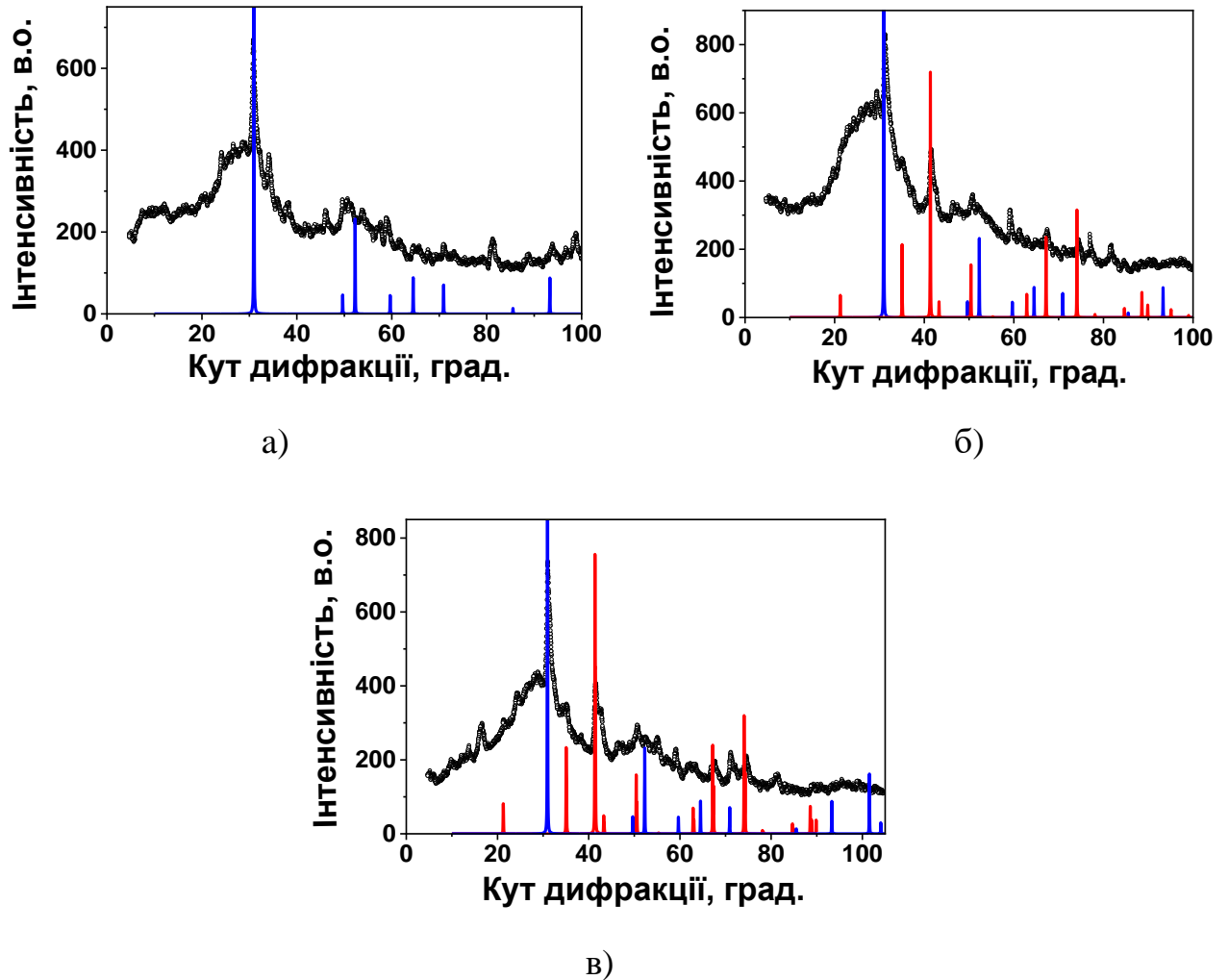


а)



б)

Рисунок 5.19 – Розподіл хімічних елементів у синтезованих біовуглецях на основі бурякового жому (а) і кукурудзи (б)



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

Рисунок 5.20 - Дифрактограми вихідного АВЖ0 (а) та оброблених зразків АВЖМ1 (б) та АВЖМ2 (в)

Рентгенівські дифрактограми досліджуваних зразків біовуглеців на основі бурякового жому наведено на рис. 5.20. На дифрактограмі вихідного зразка АВЖ0 (Рис. 5.20, а) 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 при  $2\theta \approx 30,8^\circ$ , що відповідає відбиванню від площин (002) полікристалічного графіту. Також слід відмітити присутність додаткового дифузного максимуму, локалізованого в ділянці кутів дифракції  $2\theta \approx 10 \div 20^\circ$ , ймовірно викликаний

формуванням аморфної вуглецевої фази з ближнім атомним упорядкуванням, відмінним від графітоподібної аморфної фази. Також на дифрактограмі спостерігається цілий ряд дрібних піків кристалічних фаз, які, найімовірніше, пов'язані з домішковими елементами, присутніми у вихідній сировині.

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, в зразках АВЖМ1 та АВЖМ2 спостерігається поява ряду додаткових піків, ідентифікованих, як фаза оксиду заліза  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (магнетит).

Зміни пористої структури біовуглеців, отриманих з жомової сировини, дають дослідження спектрів МРРП, які наведено на рис. 5.21. Як видно, у зразку АВЖМ1 спостерігається збільшення інтенсивності розсіяння на ділянці  $s = 0,009 \div 0,07 \text{ \AA}^{-1}$ , що відповідає радіусам пор в інтервалі від 4,5 до 35 нм. В той же час, в ділянках найменших та найбільших кутів розсіяння криві розсіяння зразків АВЖМ1 та АВЖМ2 практично співпадають. Порівняння спектрів розсіяння зразків АВЖ0 та АВЖМ2 виявляє суттєво менше значення інтенсивності розсіяння у біовуглеці з вихідної сировини в інтервалі  $s > 0,035 \text{ \AA}$ , що відповідає характерним розмірам пор  $d \approx \pi/s < 9 \text{ нм}$ . Таким чином, вже на основі якісного порівняння спектрів малокутового розсіяння, можна стверджувати суттєве збільшення об'ємної частки пор середніх розмірів (4,5 – 35 нм) в зразку АВЖМ1 та меншу частку пор радіусом меншим від 9 нм в зразку АВЖ0.

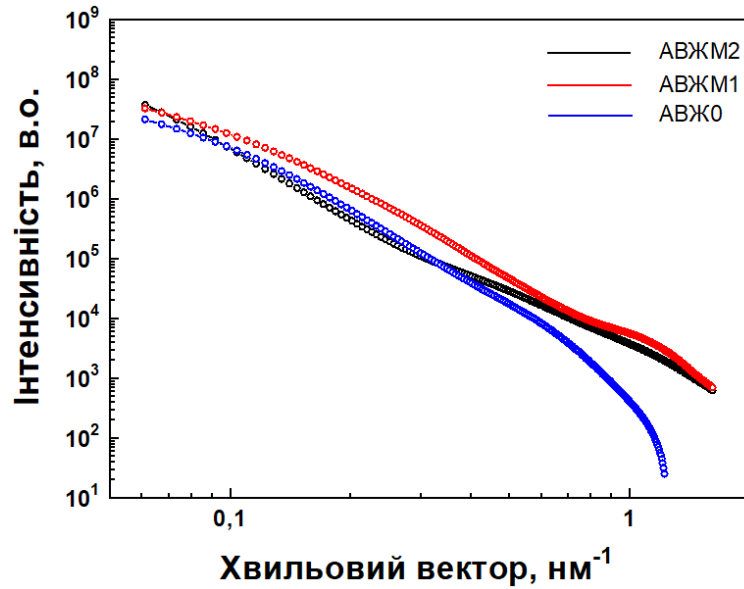


Рисунок 5.21 - Спектри МРРП зразків, карбонізованих з жомової сировини

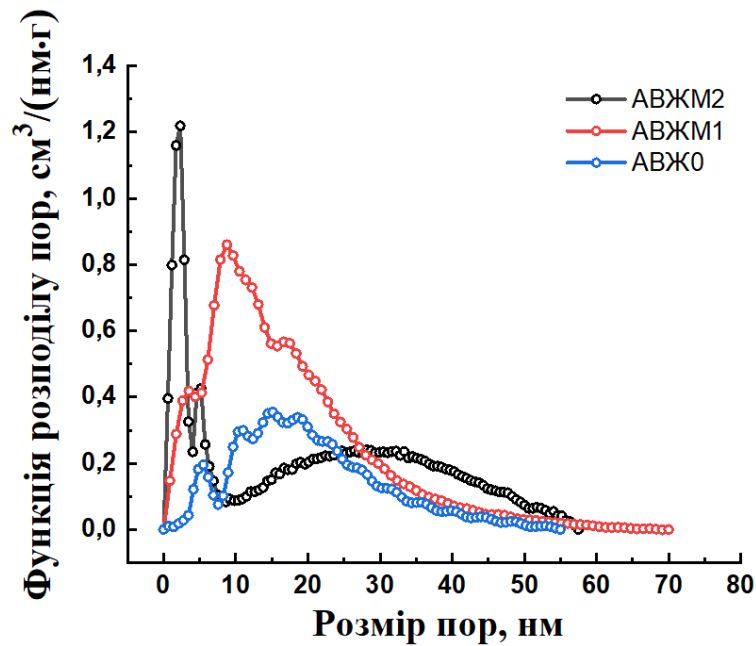


Рисунок 5.22 - Об'ємні функції розподілу розмірів пор феромагнітних біовуглеців, синтезованих із жому

Для отримання кількісної інформації про характер розподілу пор проводили розрахунок функцій розподілу ефективних радіусів в наближенні полідисперсних сферичних частинок. Як видно з рис. 5.22, спостерігаються

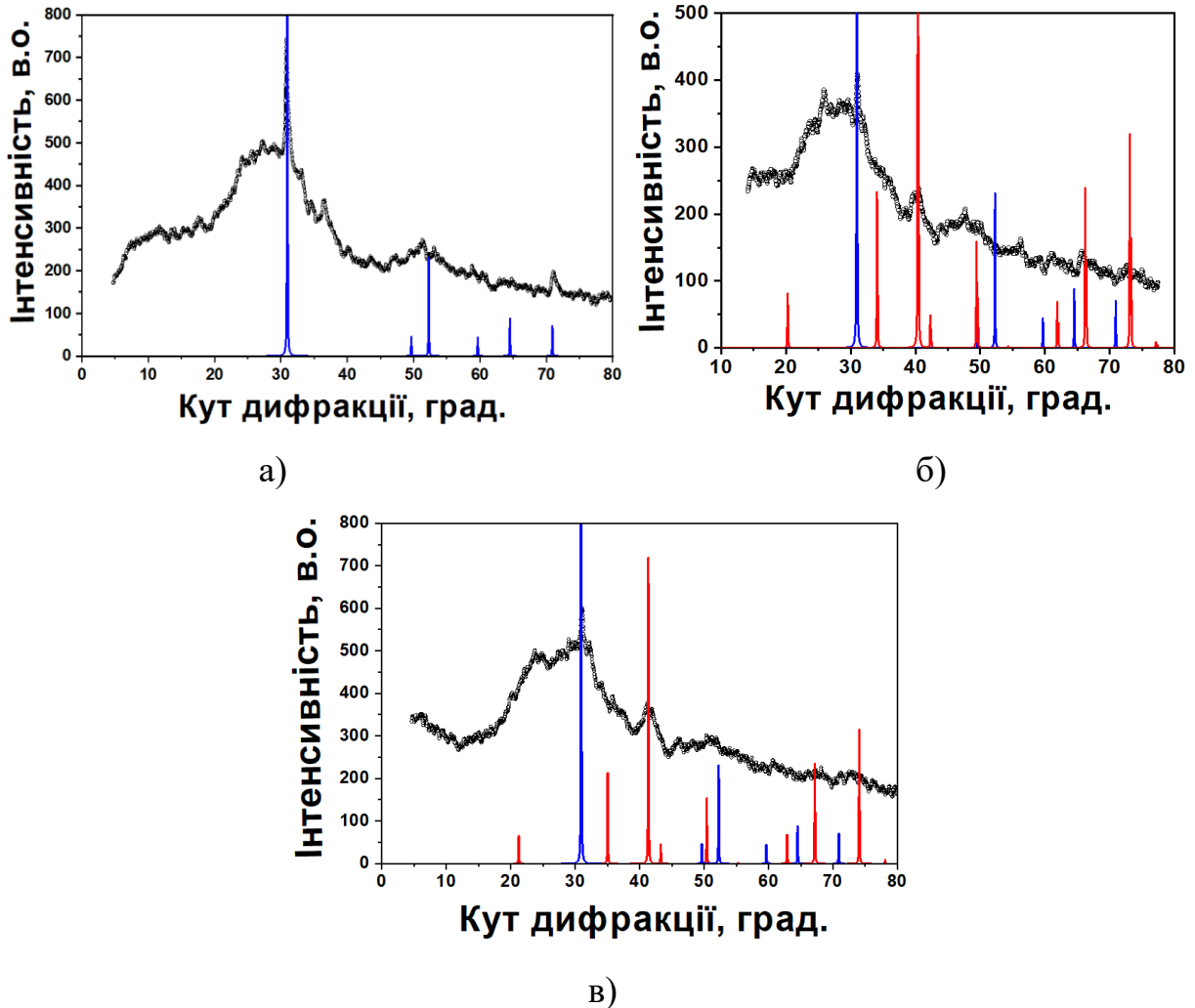
суттєві відмінності в розподілі радіусів пор, які підтверджують попередні якісні оцінки. Біокарбон АВЖМ2, отриманий двостадійним синтезом, характеризується мікропоруватою структурою, в якій значну об'ємну частку (близько 35 %) складають пори розмірами 2,2 та 5 нм. В зразку АВЖМ1 можна виявити суттєве збільшення частки пор радіусом від 5 до 30 нм та зменшення частки пор з розміром більше 30 нм. Натомість, порівняння об'ємних розподілів пор в зразках АВЖМ2 та АВЖ0 виявляє суттєве збільшення вмісту пор розмірами  $r < 7$  нм і  $r > 25$  нм після застосування активатора і лише в ділянці від 7 до 25 нм їх частка дещо зменшується.

Таблиця 5.10 - Параметри пористої структури феромагнітних біовуглеців з жому

Зразок	$\bar{d}$ , нм	$Q_p$ , $\text{Å}^{-3}$	$K_p$ , $\text{Å}^{-4}$	$S_p$ , $\text{м}^2/\text{см}^3$
АВЖМ2	4,25	19,3	0,280	451
АВЖМ1	4,05	28,0	0,250	280
АВЖ0	20,8	13,7	0,09	212

Як показав аналіз функцій розподілу розмірів пор, середні розміри в зразках АВЖМ2 та АВЖМ1 практично не відрізняються (4,25 та 4,05 нм відповідно, Табл. 5.10), тоді як в зразку АВЖ0 цей параметр досягає 20,8 нм. Аналіз інтегральних характеристик розсіяння (інваріант та константа Порода) виявляє суттєві відмінності даних величин залежно від режиму обробки зразків. Так, в зразку АВЖМ1 спостерігається збільшення інваріанта  $Q_p$  від 13,7 до 28,0  $\text{Å}^{-3}$ , що відповідає збільшенню частки поруватого об'єму приблизно в 2 рази порівняно із вихідним зразком АВЖ0. Натомість значення константи Порода  $K_p$  (Табл. 5.10) залишається практично таким же ж, як і у АВЖМ2 з причини зменшення вмісту найменших пор розмірами до 5 нм. Як результат, спостерігається зменшення питомої площі поверхні пор. У біовуглеці з вихідної сировини АВЖ0 виявлено значно менше значення обох характеристик. Мале значення константи  $K_p$  0,09  $\text{Å}^{-4}$  зумовлено малою площею поверхні пор з

причини домінування пор великих радіусів. Відповідно, біовуглець АВЖ0 характеризується найменшим значенням питомої площі поверхні пор (Табл. 5.10).



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

Рисунок 5.23 - Дифрактограми вихідного АВЖ0 (а) та оброблених зразків АВЖМ1 (б) та АВЖМ2 (в)

На дифрактограмі вихідного зразка АВЖ0 (рис. 5.23 а) в околі кута дифракції  $2\theta \approx 28,0^\circ$  спостерігається широкий дифузний максимум, що відповідає розсіянню від графітоподібної аморфної вуглецевої фази з відстанню між графеновими шарами  $d_{(002)} \approx 3,70 \text{ \AA}$ , що значно перевищує міжплосинну відстань  $d_{(002)} \approx 3,35 \text{ \AA}$  в полікристалічному графіті. На дифузному гало



спостерігається чітко виражений вузький максимум при  $2\theta \approx 30,8^\circ$ , що відповідає відбиванню від площин (002) полікристалічного графіту. Слід відмітити присутність додаткового дифузного максимуму, локалізованого в ділянці кутів дифракції  $2\theta \approx 10 \div 20^\circ$ . Присутність даного максимуму може свідчити про формування аморфної вуглецевої фази з ближнім атомним упорядкуванням, відмінним від графітоподібної аморфної фази. Окрім того, на дифрактограмі спостерігається цілий ряд неідентифікованих піків кристалічних фаз сполук, які є присутніми у вихідній сировині.

На дифрактограмі зразка АВКМ1 (рис. 5.23 б) спостерігається широкий максимум складного профілю, що може вказувати на структурну неоднорідність аморфної фази. Положення центра ваги максимуму відповідає міжшаровій відстані  $d_{(002)} \approx 3,80 \text{ \AA}$ , характерної для аморфного вуглецю. На дифрактограмі спостерігається цілий спектр слабо розділених максимумів від кристалічних фаз.

Найбільш інтенсивні лінії спостерігаються на фоні головного максимуму і відповідають графіту ( $26,5^\circ$ ,  $3,36 \text{ \AA}$ ) та кристалічному  $\text{SiO}_2$  ( $21,44^\circ$ ,  $4,14 \text{ \AA}$ ). В зразку ідентифікується фаза магнетиту  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , однак додаткові піки вказують на присутність інших фаз, що спричинює аномально високий коефіцієнт поглинання рентгенівських променів  $K \approx 40$ .

Розглянемо зміни структурно-фазового стану зразка АВКМ2, отриманого після двохетапного синтезу. Як видно з дифрактограми, наведеній на рис. 5.23 в, в околі малих кутів дифракції ( $< 10$  град.) спостерігається ріст фонового розсіяння порівняно з вихідним зразком. Отриманий результат може бути зумовленим формуванням мікропористої структури зразка після обробки. Положення максимуму графітоподібної аморфної фази дещо зміщується в бік менших кутів розсіяння, що відповідає збільшенню відстані між графеновими шарами до  $d_{(002)} \approx 3,75 \text{ \AA}$ . Окрім того, спостерігається зменшення інтенсивності лінії (002) графіту та поява ряду додаткових піків, ідентифікованих, як фаза оксиду заліза  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (магнетит).

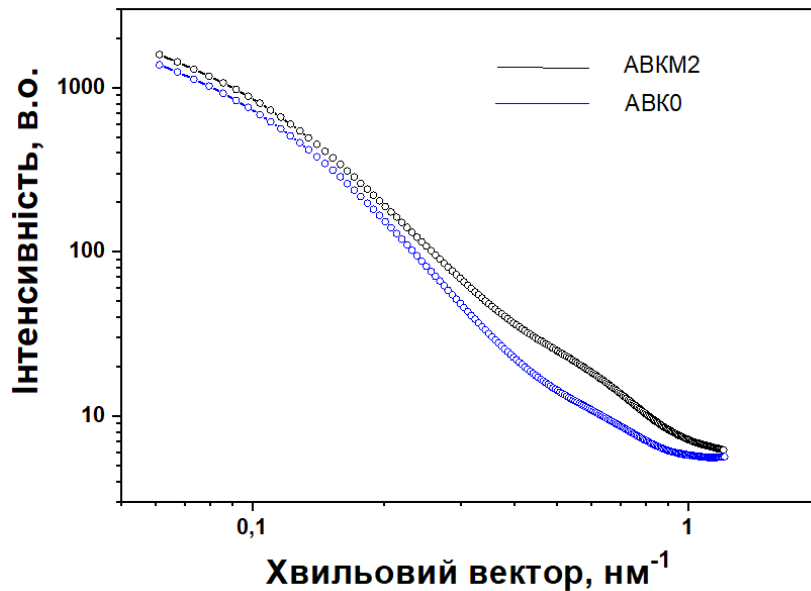


Рисунок 5.24 - Спектри МРРП зразків, карбонізованих з кукурудзи

Щоб охарактеризувати зміни поруватої структури синтезованого вугілля, використано метод МРРП. Спектри МРРП зразків АВК0 та АВКМ2 наведено на рис. 5.24 у подвійних логарифмічних координатах. Спектр для АВКМ1 отримати не вдалося, оскільки у цьому зразку було дуже сильне поглинання рентгенівських променів на малих кутах дифракції. Видно, що в обох випадках спостерігається монотонний спад інтенсивності з кутом розсіяння, що свідчить про хаотичний характер розподілу пор. Порівняння кривих інтенсивності зразків виявляє збільшення інтенсивності розсіяння зразком АВКМ2, особливо виражене в інтервалі хвильових чисел  $s = 0,2-1,2 \text{ нм}^{-1}$ . Даний кутовий інтервал відповідає характерним розмірам розсіювальних неоднорідностей  $d \approx \pi/s$  в діапазоні 2,5 – 15 нм. Отриманий результат свідчить про збільшення об'єму поруватого простору в обробленому зразку.

Важливими характеристиками малокутового розсіяння, що дозволяють проводити кількісний аналіз змін поруватої структури, є інтегральний інваріант та константа Порода, пропорційні відповідно до об'єму та площі поверхні розсіювальних неоднорідностей. Для їх розрахунків використовували співвідношення (5.6) – (5.8).

Збільшення частки поруватого об'єму зразка АВКМ2 порівняно з АВК0 можна оцінити з відношення інтегральних інваріантів Порода  $Q_P$ . Як видно з даних табл. 5.11, спостерігається збільшення  $Q_P$  від 23,3 до 32,6  $\text{\AA}^{-3}$ , що відповідає збільшенню ступеня поруватості в 1,4 рази. Крім того, спостерігається збільшення константи Порода  $K_P$ , викликане збільшенням сумарної площі пор. З метою кількісного аналізу розподілу ефективних радіусів пор, розраховували об'ємні функції розподілу в рамках наближення полідисперсних сферичних частинок.

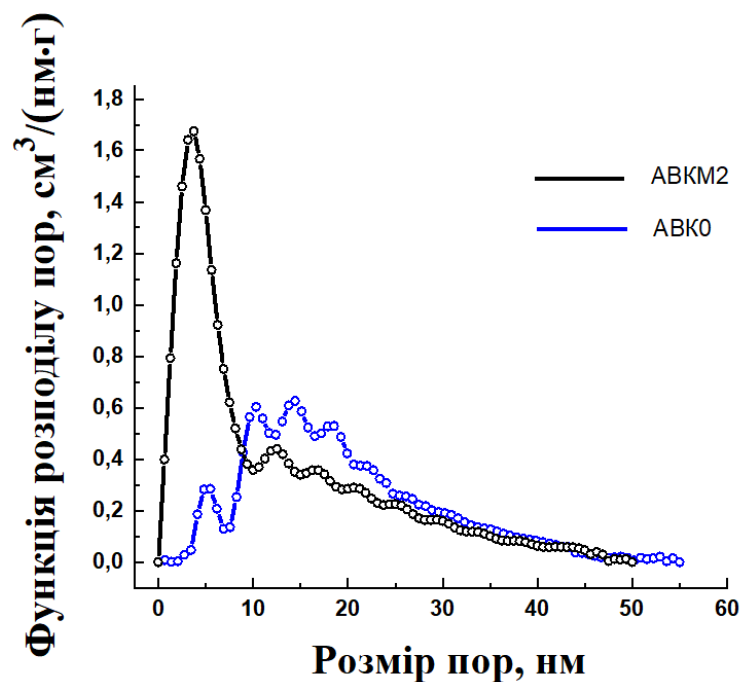


Рисунок 5.25 - Об'ємні функції розподілу розмірів пор феромагнітних біовуглеців, синтезованих із кукурудзи

Таблиця 5.11 - Параметри пористої структури феромагнітних біовуглеців з кукурудзи

№	Зразок	$\bar{d}$ , нм	$Q_P$ , $\text{\AA}^{-3}$	$K_P$ , $\text{\AA}^{-4}$	$S_P$ , $\text{м}^2/\text{см}^3$
1	АВК0	17,0	23,3	0,140	184
2	АВКМ2	13,5	32,6	0,630	606

Як видно з рис. 5.25, в результаті двохстадійної хімічної обробки зразків спостерігається суттєвий перерозподіл розмірів пор. У вихідному зразку основний внесок в поруватий об'єм вносять мезопори ефективними радіусами 10 та 14 нм (близько 50 % поруватого об'єму). В результаті обробки зразка спостерігається формування малих пор радіусом близько 3 нм, об'ємний внесок яких перевищує 40 %. Натомість, спостерігається зменшення об'ємного внеску більш крупних пор розмірами від 10 до 35 нм. Середній діаметр пор  $\bar{d}$  при цьому зменшується від 17 до 13,5 нм. Як результат, вказані зміни зумовлюють формування більш розвинутої поруватої поверхні і суттєве збільшення питомої площі поверхні пор з 184 до 606 м<sup>2</sup>/см<sup>3</sup> (табл. 5.11). Отже, порівняння змін в пористій структурі активованих біовуглеців з природної сировини після хіміко-термічної обробки за двохстадійним методом показує, що даний метод ефективно модифікує пористу структуру вихідних низькопористих матеріалів.

За даними рентгеноструктурного аналізу магнітні властивості синтезованих вуглеців зумовлені присутністю в їх структурі магнетиту Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. В процесі карбонізації біосировини в присутності солей заліза відбуваються процеси, котрі призводять до формування оксидів заліза і розвитку пористості [415, 416].



Насамперед Fe<sup>3+</sup> гідролізується до Fe(OH)<sub>3</sub> при 350°C (5.9). При подальшому нагріванні в інертній атмосфері відбувається зневоднення і перетворення гідроксиду в гематит Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 400 °C (5.10). За більш високих

температур (від 500 °С до 700 °С) гематит  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  відновлюється до магнетиту  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  аморфним вуглецем і газом  $\text{CO}$  (5.11). Підбором інтенсивності струменю аргону можна забезпечити неперервне відведення продуктів реакції  $\text{CO}$  і  $\text{CO}_2$  у міру їх утворення. Магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  може бути додатково відновлений аморфним вуглецем з утворенням металічного  $\text{Fe}$  (5.12).

В ряді робіт [417, 418] повідомлялось, що  $\text{FeCl}_3$  сприяє розвитку пор у вуглецевовмісних матеріалах. На жаль, механізм активації  $\text{FeCl}_3$  вивчений недостатньо. З іншого боку, дві реакції відновлення, наведені в рівняннях (5.11) і (5.12) вище, можуть сприяти розвитку пор в зразках магнітних сорбентів за рахунок перетворення  $\text{C}$  в  $\text{CO}$  і видалення вуглецю у вигляді  $\text{CO}$ , в результаті чого залишаються певні порожнини всередині структури матеріалу.

Магнітними вимірюваннями встановлено, що синтезовані зразки феромагнітного біовуглецю володіють магнітним гістерезисом. Для біовуглеців АВКМ2, АВЖМ1 і АВЖМ2 ці залежності наведено на рис. 5.26.

За петлями гістерезису обчислені коерцитивна сила ( $H_c$ ), питома намагніченість насичення ( $\sigma_s$ ), залишкова питома намагніченість ( $\sigma_r$ ), відносна залишкова намагніченість ( $\sigma_r/\sigma_s$ ) – табл. 5.12.

За результатами вимірювання питомої намагніченості насичення біовуглеців можна визначити вміст в них частинок носіїв магнітного моменту - магнетиту. Для обчислення необхідно знати величину питомої намагніченості насичення частинок магнетиту. Питома намагніченість насичення масивного магнетиту складає  $92 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$  [419]. Необхідну для обчислення величину питомої намагніченості насичення частинок магнетиту обирали з урахуванням явища зменшення намагніченості малих частинок зі зменшенням їх розміру [420].

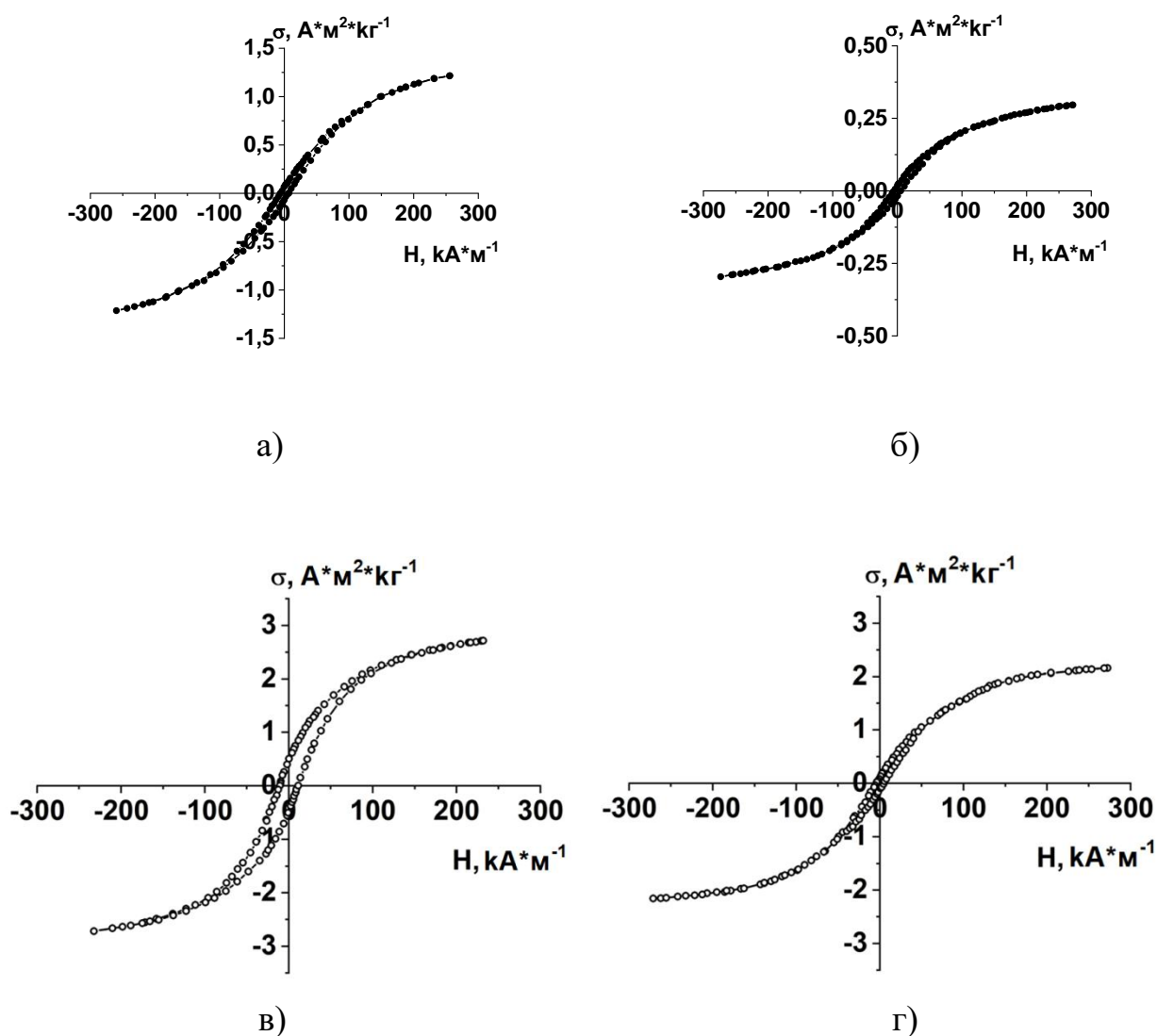


Рисунок 5.26 - Петлі гістерезису магнітного моменту біовуглеців АВКМ1 (а), АВКМ2 (б), АВЖМ1 (в) та АВЖМ2 (г)

Таблиця 5.12 - Магнітні характеристики синтезованих біовуглеців

Зразок	$\sigma_s$ , $A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$	$H_c$ , kA/m	$\sigma_r/\sigma_s$	Вміст $Fe_3O_4$ , 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

За даними залежності коерцитивної сили від діаметру частинок в дисперсіях  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [421, 422] для вимірних значень коерцитивної сили розмір носіїв магнітного моменту склав від 30 нм для зразка АВЖМ2 до 50 нм для АВЖМ1, а для АВКМ1 – 14 нм і для АВКМ2 – 5 нм. Прийнявши з вищенаведених джерел, що вказаним розмірам частинок відповідає середнє значення питомої намагніченості насичення  $80 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ , було визначено вміст магнетиту (табл. 5.12). Розраховані таким способом значення є меншими за отримані з даних енергодисперсійного рентгенівського мікроаналізу. Така ситуація може бути зумовлена тим, що рентгенівський мікроаналіз дає інформацію про приповерхневі шари речовини, оскільки бомбардування об'єкту відбувається електронним пучком. У результаті крім гальмівного неперервного рентгенівського спектру отримуємо спектр характеристичного випромінювання, лінії якого відповідають наявним у речовині хімічним елементам. Однак проникнення електронного пучка у частинку є незначним, порядку мікрометрів чи навіть менше. Тому при нерівномірному розподілі елементів у частинці з глибиною результати об'ємного дослідження (магнітні) та приповерхневого (рентгенівський мікроаналіз) можуть відрізнятися. З порівняння результатів, представлених на рис. 5.19 і у табл. 5.12, можна зробити висновок, що у біовуглецях АВКМ1, АВКМ2 і АВЖМ2 магнітна фракція знаходиться більше у приповерхневих шарах, а у АВЖМ1 вона розподілена за глибиною більш рівномірно.

## **5.2 Дослідження адсорбційних властивостей нанопористих біовуглеців**

### **5.2.1 Дослідження адсорбції органічних барвників активованим вугіллям**

Як уже зазначалося вище, найбільш широко АВ застосовується для вирішення екологічних проблем, зокрема у якості вискоефективного адсорбенту для очистки рідин та газів від різних забруднюючих домішок.

Характер і глибина протікання адсорбційних процесів визначаються величиною, хімічним складом і структурними особливостями вуглецевої поверхні. Основними характеристиками дисперсних вуглецевих матеріалів є питома поверхня і вміст поверхневих функціональних груп кислотного і основного характеру. Пориста структура сорбентів є особливо важливим чинником. Припустимо, що найменший розмір адсорбованої молекули не перевищує ширини щілиноподібної мікропори. Оскільки мікропори АВ формуються при вигорянні високодисперсних кристалітів, які хаотично розміщені в гранулі вихідного карбонізованого матеріалу, стінки зв'язаних між собою мікропор не можуть знаходитися у одній площині. Тому адсорбована молекула може проникнути у другу мікропору тільки у тому випадку, якщо розмір пори дозволяє їй змінити свою орієнтацію так, щоб довша вісь молекули розміщувалася перпендикулярно до перерізу входу у другу мікропору [423]. Отже, мікропори, розміри яких менші від молекул розчинених речовин, не можуть брати участь в процесі адсорбції і тому при адсорбції великих молекул органічних речовин (наприклад, при адсорбції ПАР, барвників або полімерів) є пасивною частиною пористої структури, тоді як при адсорбції відносно невеликих молекул об'єм мікропор становить основну частину адсорбційного об'єму пор адсорбенту. У зв'язку з цим вивчення морфології поверхні і пористої структури АВ є особливо актуальним для прогнозування ефективності їх практичного використання.

Порівняння даних адсорбції різних барвників можна використати для якісної характеристики активних центрів на поверхні вуглецевих матеріалів, визначення величини питомої поверхні та особливостей пористої структури. Однак наявні дані щодо адсорбції барвників носять суперечливий характер, що не дозволяє використовувати їх для однозначної інтерпретації фізико-хімічного стану вуглецевої поверхні. Тому в роботі [424] проведено аналіз експериментальних результатів з визначення адсорбційних властивостей трьох видів АВ щодо різних барвників та оцінено застосовність відповідних теоретичних моделей.



Як вихідну сировину для піролізу використано березову стружку. Спочатку стружку механічно подрібнювали до розміру частинок у 5–10 мм. Далі її промивали у дистильованій воді кімнатної температури до візуально чистого зливу. Висушували у сушильній шафі у повітряній атмосфері за температури 100...110 °С до постійної маси. Піроліз сировини проводили у сталевому тиглі, розташованому у трубчастому реакторі. Активація відбувалася за допомогою водяної пари, носієм якої був аргон. Тривалість активації становила 2 години за температури  $800 \pm 5$  °С. Одержане АВ, яке у подальшому описано, як АВБ, промивали гарячою дистильованою водою з постійним перемішуванням і висушували у повітряній атмосфері. Після цього вугілля подрібнювали механічним способом у кульовому млині і просівали через набір сит за допомогою просівної машини. Відібрані фракції різних розмірів використовували для подальших дослідження адсорбційних властивостей.

Параметри пористої структури синтезованого АВБ визначали за допомогою ізотермічної адсорбції/десорбції азоту за температури кипіння з використанням автоматизованого аналізатора Quantachrome Autosorb Nova 2200e (табл. 5.13). Перед вимірюванням проводилась попередня дегазація зразків матеріалів у вакуумі за температури 180 °С впродовж 20 годин.

Крім АВБ, для дослідження використовували і АВ промислового виробництва марок Norit DLC Super 30 і Norit DLC Supra 30. Вимірні аналогічно до АВБ параметри цього вугілля також наведено у табл. 5.13.

Таблиця 5.13 - Параметри пористої структури досліджуваного АВ

Вид АВ	$S_{\text{ВЕТ}},$ $\text{м}^2 \text{Г}^{-1}$	$V_{\text{total}},$ $\text{см}^3 \text{Г}^{-1}$	$V_{\text{micro}},$ $\text{см}^3 \text{Г}^{-1}$	$\bar{d},$ нм
АВБ	699	0,45	0,279	3,14
Norit DLC Super 30	1580	0,823	0,623	2,08
Norit DLC Supra 30	1865	0,865	0,73	1,86

Визначення водневого показника рН водної витяжки вугілля проводилось за методикою, описаною у [425] для деревного вугілля. У роботі для вимірювання рН було використано рН-метр марки рН-301. Встановлено, що усі види досліджуваного АВ мають основні властивості поверхні, оскільки синтезоване АВБ дає рН 9,3, Norit DLC Super 30 – рН 8,6, а Norit DLC Supra 30 – рН 8,9.

Частку гідрофільних пор визначали за кількістю поглинутої води зразком, виготовленим з АВ, після довготривалого вимочування. Загальний об'єм доступних для рідини пор визначали після вимочування у гептані, який добре змочує поверхню АВ. Розрахунок гідрофільно-гідрофобних властивостей здійснено за методикою [243]. Результати вимірювань та розрахунків наведено у табл. 5.14.

Таблиця 5.14 - Гідрофільно-гідрофобні властивості досліджуваного АВ

Вид АВ	Заповнення вільного простору гептаном, %	Заповнення вільного простору водою, %	Гідрофільні пори, %	Гідрофобні пори, %
АВБ	69	39	57	43
Norit DLC Super 30	87	71	81	19
Norit DLC Supra 30	80	62	77	23

З аналізу табл. 5.14 видно, що вугілля Norit DLC Super 30 має найбільшу гідрофільність, що опосередковано узгоджується з найменшим показником рН водної витяжки, оскільки більша кількість кисневмісних груп на поверхні вугілля збільшує його гідрофільність.

Для дослідження використано низку барвників: метиленовий синій (МС), бромтимоловий синій водорозчинний (БС) та індигокармін (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 для контролю цього показника використано рН-метр рН-301.

Дослідження адсорбції барвників проведено за спектрофотометричною методикою з використанням однопроменевого спектрофотометра СФ-46. Для дослідження використано кювети з довжиною оптичного ходу 10 мм.

Вибрані для досліджень барвники характеризуються максимумами оптичного поглинання у області 600–700 нм. Однак максимуми поглинання метиленового синього можуть мати різну інтенсивність, яка залежить від концентрації. Максимум при 612–614 нм відповідає димерній формі молекул метиленового синього, а при 660–668 нм – мономерній формі [426]. Отримані спектральні залежності оптичної густини  $D$  розчинів барвників з різною концентрацією в досліджуваному діапазоні довжин хвиль наведено на рис. 5.27-5.29.

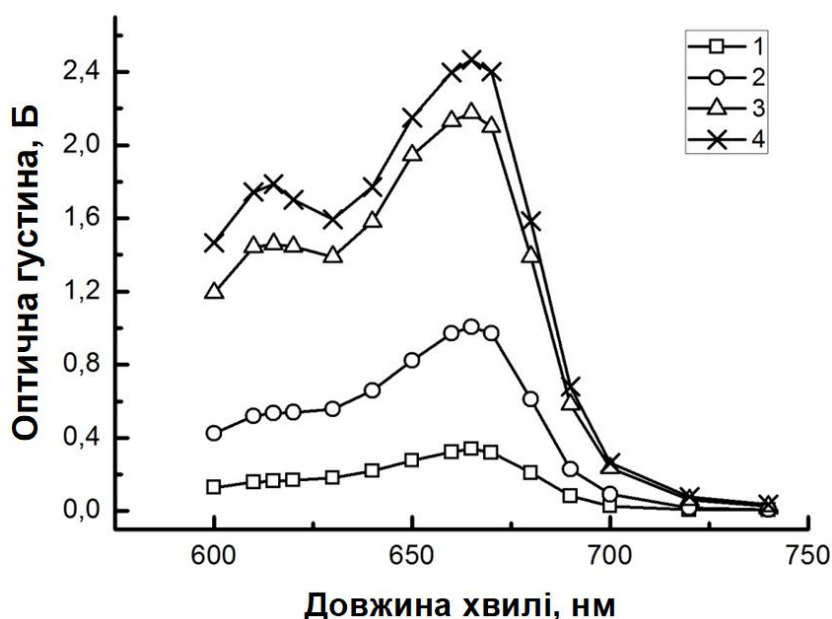


Рисунок 5.27 - Спектральні залежності оптичної густини розчинів МС з концентраціями  $0,5 \cdot 10^{-5}$  М (1);  $1,5 \cdot 10^{-5}$  М (2);  $3,5 \cdot 10^{-5}$  М (3);  $5 \cdot 10^{-5}$  М (4)

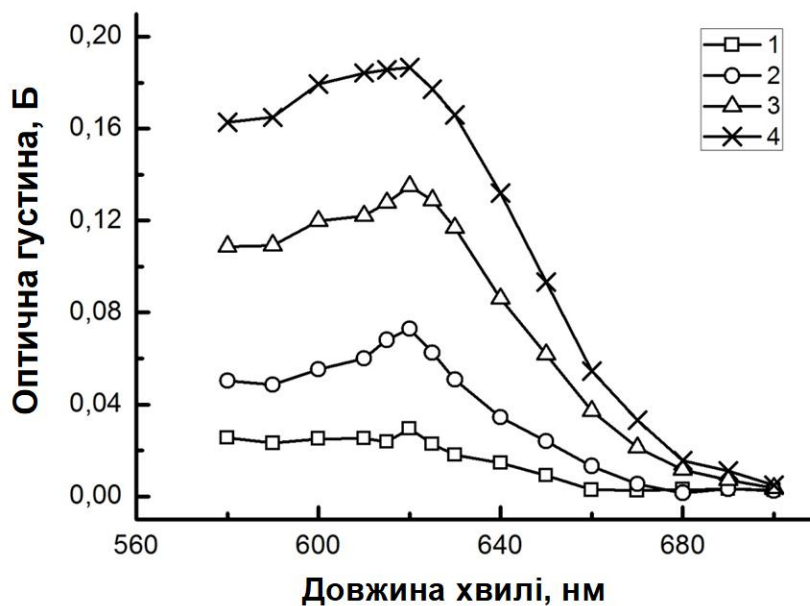


Рисунок 5.28 - Спектральні залежності оптичної густини розчинів БС з концентраціями  $1,5 \cdot 10^{-4}$  М (1);  $2,5 \cdot 10^{-4}$  М (2);  $4,5 \cdot 10^{-4}$  М (3);  $6 \cdot 10^{-4}$  М (4)

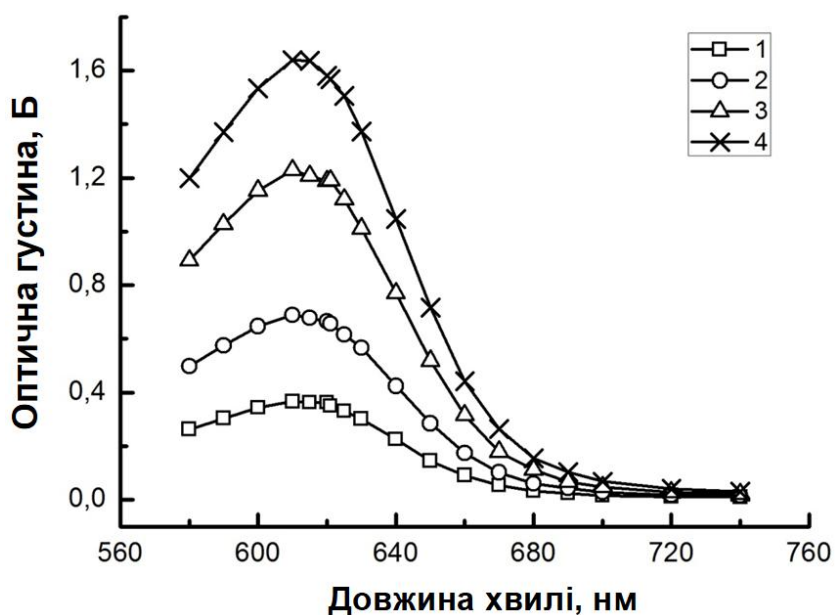


Рисунок 5.29 - Спектральні залежності оптичної густини розчинів ПГ з концентраціями  $0,3 \cdot 10^{-4}$  М (1);  $0,6 \cdot 10^{-4}$  М (2);  $1,2 \cdot 10^{-4}$  М (3);  $1,5 \cdot 10^{-4}$  М (4)

Як видно з наведених залежностей, максимуми поглинання для досліджуваних розчинів барвників знаходяться при наступних довжинах хвиль:

метиленовий синій – 665 нм, бромтимоловий синій – 620 нм, індигокармін – 615 нм, що відповідає даним [427]. На основі цих результатів для кожного з барвників побудовано калібрувальний графік залежності оптичної густини від концентрації барвників у досліджуваному розчині на довжині хвилі, що відповідає максимуму поглинання.

Величина адсорбції кожного з барвників була знайдена за різницею концентрацій до і після контакту з вугільним адсорбентом, який тривав протягом 24 год при постійному перемішуванні. Маючи задану початкову концентрацію  $C_0$ , рівноважну залишкову концентрацію розчину  $C_e$ , об'єм розчину  $V$  і масу адсорбента  $m$ , можна обчислити адсорбовану кількість речовини за формулою [428]:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m}, \quad (5.13)$$

де  $q_e$  – кількість адсорбату на вугіллі при рівновазі, ммоль/г;

$C_0$  – початкова концентрація вихідного розчину, ммоль/л;

$C_e$  – залишкова концентрація рівноважного розчину, ммоль/л;

$V$  – об'єм водного розчину, л;

$m$  – кількість вуглецю, який було використано, г.

На основі розрахованих значень величин адсорбції було побудовано ізотерми адсорбції  $q_e = f(C_e)$ , які наведено на рис. 5.30.

Як видно з рис. 5.30, характер зміни адсорбційної ємності суттєво залежить від використаного діапазону концентрацій. Тому аналіз цих кривих не дозволяє однозначно встановити матеріал з найкращими адсорбційними властивостями. Також раніше зазначалось, що площа поверхні за БЕТ для адсорбентів є важливим фактором під час визначення адсорбційної здатності [429].

Питома поверхня вугілля Norit DLC Super 30 є значно більшою за питому поверхню вугіллям АВБ, а вугілля Norit DLC Supra 30, в свою чергу, дещо

переважає вугілля Norit Super за цим показником, однак з отриманих ізотерм важко судити про тенденцію змін адсорбційних властивостей. Очевидно, що поряд з площею поверхні за БЕТ адсорбційна здатність визначається і пористістю вуглецю.

Прийнято вважати, що у мікропорах знаходяться адсорбційні центри для водних розчинів, у той час, як в мезопорах спостерігається тільки слабка адсорбція [430]. Таким чином, адсорбція на АВ буде проходити через послідовність кроків дифузії в мезопорах, а потім у мікропорах.

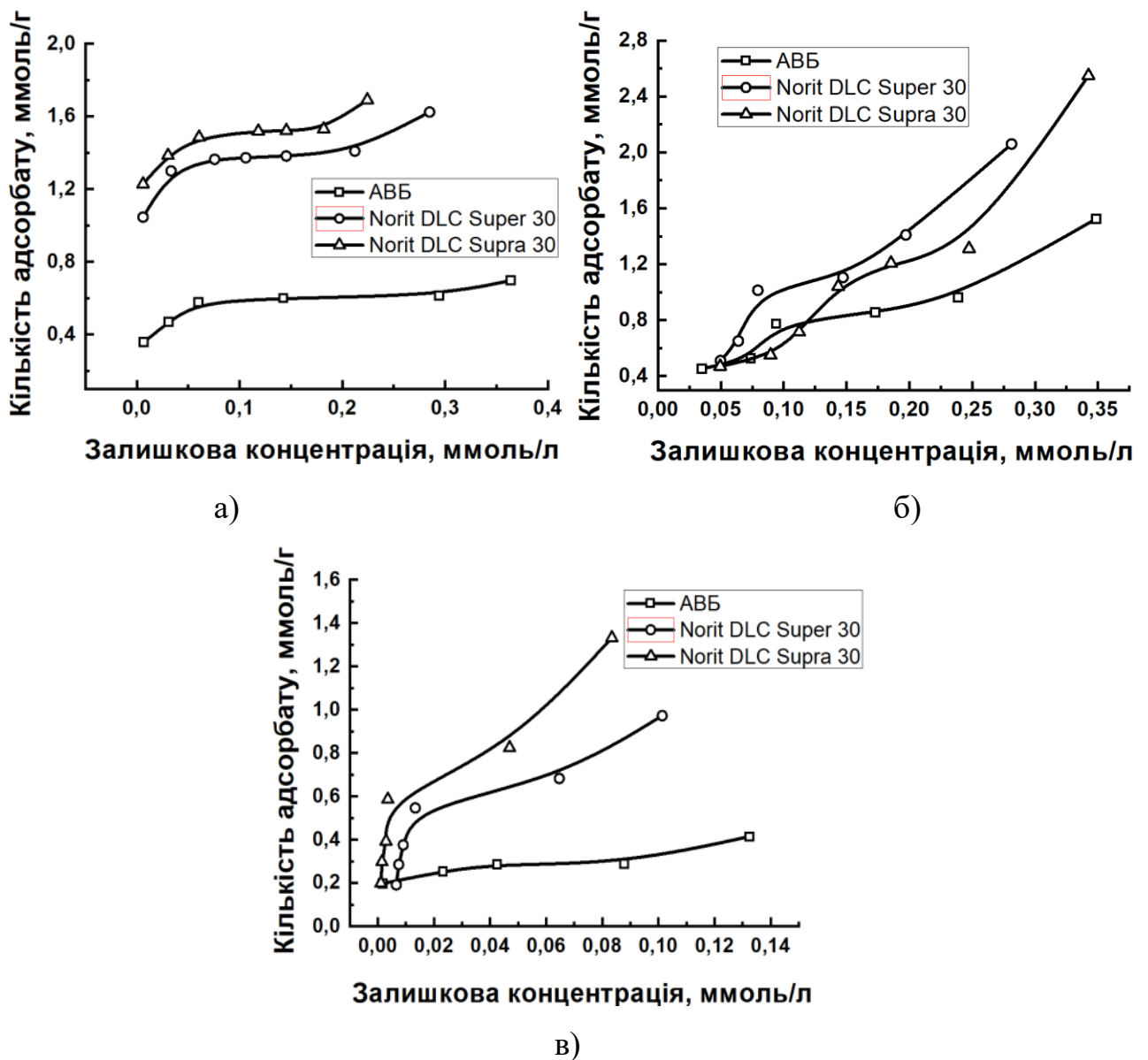


Рисунок 5.30 - Ізотерми адсорбції МС (а), БС (б), ІГ (в)

Наші дослідження гідрофільності показали, що поверхня мікропор не може бути повністю використана для адсорбції (табл. 5.14). Крім того, покриття поверхні мікропор може залежати від довжини дифузійного шляху [431]. У процесі дифузії в мікропорах блокування пор може відбутися шляхом агрегації молекул адсорбата. Цей процес також залежить від площі поперечного перерізу пори, оскільки вузькі проходи в мікропорах є занадто малими для проникнення адсорбата [432]. Таким чином, довший шлях дифузії у мікропорах підвищує ймовірності блокування пор і, таким чином, зменшує проникання адсорбату в них. За наявності мезопор у АВ довжина шляху для дифузії у мікропорах з мезопор вглиб вуглецевої частинки буде скорочуватись. Тому, мезопори можуть відігравати певну роль не лише в прискоренні дифузії в мікропори, а й у збільшенні рівноважного покриття поверхні мікропор.

Підтвердженням цього висновку може слугувати рис. 5.30 в), на якому показано ізотерми адсорбції ІГ. Послідовність адсорбційних ємностей досліджуваних матеріалів є наступною: Super > Supra > АВБ. Крім того, отримані значення є значно меншими у порівнянні з адсорбцією МС та БС. Це можна пояснити тим, що молекули ІГ мають найбільші молекулярні розміри серед використовуваних адсорбатів. У даному випадку мезопори відіграють значну роль в забезпеченні полегшення доступу адсорбатів до внутрішніх мікропор. Оскільки вплив мезопор на адсорбційні процеси посилюється зі збільшенням розміру молекул адсорбату, вугілля АВБ має значно менші значення ємності при адсорбції індигокарміну, на відміну від вугілля марок Norit DLCSupra 30 і Norit DLCSuper 30. Водночас, у вугіллі Norit DLC Super 30 об'єм мезопор майже у 1,5 рази більший, ніж у вугілля Norit DLC Supra 30 (табл. 5.13). Саме цей факт і є причиною того, що адсорбційна ємність вугілля Norit DLC Super 30 є більшою за адсорбційну ємність Norit DLC Supra 30.

Ізотерми адсорбції якісно показали, що існування мезопор відіграє важливе значення в підвищенні адсорбційної здатності АВ у водних розчинах, особливо у разі адсорбції великих молекул. Для того, щоб кількісно зрозуміти

вплив структури пор на адсорбційну ємність, було проведено подальшу інтерпретацію отриманих даних з використанням типових моделей адсорбції.

З рис. 5.30 а)-в) видно, що усі отримані ізотерми належать до II типу ізотерм адсорбції. Це дозволяє використати для їх аналізу модель Ленгмюра. Рівняння Ленгмюра часто застосовують для опису експериментальних ізотерм адсорбції у формі [428]:

$$q_e = q_m \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}, \quad (5.14)$$

де  $q_m$  – гранична кількість поглинутого барвника;

$K_L$  – стала рівноваги процесу взаємодії адсорбата з адсорбентом (стала Ленгмюра).

Для аналізу експериментальних ізотерм адсорбції зручно використовувати лінійну форму рівняння Ленгмюра:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m C_e}. \quad (5.15)$$

Побудувавши ізотерми адсорбції в координатах  $1/q_e=f(1/C_e)$ , одержимо пряму лінію, яка відтинає на осі ординат відрізок, який дорівнює  $1/q_m$ . За значенням  $q_m$  можна розрахувати площу питомої поверхні адсорбенту  $S$  за формулою (2.14).

Граничну кількість поглинутого пористою структурою барвника  $q_m$  вугілля можна визначити з аналізу лінійної апроксимації ізотерм адсорбції. Дані параметри рівняння Ленгмюра, разом з коефіцієнтом кореляції ( $r^2$ ), для адсорбції барвників на різних адсорбентах наведено в табл. 5.15.

Табл. 5.15. показує, що рівняння Ленгмюра досить добре описує ізотерми адсорбції МС ( $r^2 = 0,918...0,987$ ) та ІГ ( $r^2 = 0,909...0,935$ ), натомість ситуація з адсорбцією БС зовсім інша. Отже, для опису адсорбції БС вугіллями марки Norit така модель не застосовна.



Таблиця 5.15 - Параметри адсорбції барвників за моделлю Ленгмюра

Вид АВ	$q_m$ , ммоль/г	$K_L$ , л/ммоль	$r^2$	S, м <sup>2</sup> /г формула (2.14)	S, м <sup>2</sup> /г врахування гідрофільності
<i>Адсорбція метиленового синього</i>					
АВБ	0,513	3,411	0,987	327	574
Norit DLC Supra 30	1,673	7,954	0,980	1066	1385
Norit DLC Super 30	1,338	7,079	0,918	853	1053
<i>Адсорбція індигокарміну</i>					
АВБ	0,147	1,341	0,909	167	293
Norit DLC Supra 30	1,099	4,417	0,935	1250	1623
Norit DLC Super 30	1,285	8,139	0,925	1462	1804
<i>Адсорбція бромтимолового синього</i>					
АВБ	1,123	1,634	0,991	623	1092
Norit DLC Supra 30	9,728	7,152	0,548	5399	7011
Norit DLC Super 30	3,912	4,197	0,215	2171	2680

Процес адсорбції, що описується моделлю Ленгмюра, можна виразити у символах:



де А – молекула адсорбата в рідкій фазі;

$C^*$  – наявні адсорбційні центри;

$C^*(A)$  – центри, зайняті адсорбатом.

Сума чисел  $C^*$  і  $C^*(A)$  є загальною кількістю центрів адсорбції, що еквівалентно величині  $q_m$ . Константа Ленгмюра  $K_L$  є константою рівноваги процесу (5.19).

З табл. 5.15 видно, що ленгмюрівська константа зростає зі збільшенням адсорбційної здатності вугілля. Отже, більші значення параметрів  $q_m$  і  $K_L$  для вуглецевих адсорбентів вказують на кращу адсорбцію з водних розчинів, особливо за наявності значного об'єму мезопор [433].

Дані адсорбції також можна інтерпретувати рівнянням Дубініна-Радушкевича (D-R) [434]. Використовуючи лінійне представлення даного рівняння:

$$\ln(q_e) = \ln(q_{DR}) - B \epsilon^2, \quad (5.17)$$

з лінійної ділянки залежності  $\ln(q_e)$  від квадрату потенціалу Поляні  $\epsilon^2$  можна легко визначити значення мольної диференціальної роботи адсорбції  $q_{DR}$  і константу  $B$ , а з неї - середнє значення вільної енергії адсорбції  $E$ :

$$E = (2 \cdot B)^{-1/2}. \quad (5.18)$$

Визначені параметри рівняння D-R представлені в табл. 5.16. Коефіцієнти кореляції, які також наведені в табл. 5.16, показують, що дана модель досить добре описує адсорбцію всіх барвників.

Результати, наведені в табл. 5.16, показують, що максимальна адсорбційна здатність різних атомів вуглецю для кожного адсорбата можна впорядкувати наступним чином Super > Supra > АВБ. Наведені вище результати не лише відображають важливу роль мезопор в підвищенні адсорбційної здатності, але й показують, як впливають мезопори на підвищення адсорбційних ємностей зі збільшенням розміру адсорбата. Цей результат також узгоджується з результатами аналізу за моделлю Ленгмюра, який дозволив знайти константу рівноваги для адсорбції та показав, що вона зростає зі

збільшенням пористого об'єму АВ. Енергетичний аналіз лише підтверджує важливу роль, яку вуглецеві пори, а особливо – мезопори, відіграють в адсорбції з водних розчинів.

Таблиця 5.16 - Параметри адсорбції за моделлю Дубініна-Радушкевича

Вид АВ	$q_{(DR)}$ , ммоль/г	$E$ , кДж/моль	$r^2$
<i>Адсорбція метиленового синього</i>			
АВБ	0,278	12,9	0,896
Norit DLC Supra 30	1,574	15,8	0,886
Norit DLC Super 30	9,582	25	0,9045
<i>Адсорбція індигокарміну</i>			
АВБ	0,0065	9,1	0,795
Norit DLC Supra 30	4,243	12,9	0,885
Norit DLC Super 30	4,825	12,9	0,903
<i>Адсорбція бромтимолового синього</i>			
АВБ	3,10	7,9	0.930
Norit DLC Supra 30	12,07	10	0.838
Norit DLC Super 30	34,99	12,9	0.941

Отже, проведені дослідження ізотерм адсорбції барвників різними АВ якісно показали [435], що існування мезопор поряд із розвиненою мікропористою структурою відіграє важливе значення в підвищенні адсорбційної здатності АВ у водних розчинах, особливо у процесі адсорбції великих молекул. Існування мезопор дозволяє адсорбатам отримати доступ всередину мікропор, які містять адсорбційні центри з вищою енергією адсорбції. Це припущення додатково підтверджується великими значеннями як константи рівноваги, так і значенням адсорбційної енергії, визначені з рівняння Ленгмюра і рівняння Дубініна-Радушкевича відповідно.

## 5.2.2 Адсорбція метиленового синього феромагнітним вугіллям, синтезованим за одно- і двохстадійною методиками

Як і у попередньому параграфі, величину адсорбції метиленового синього розраховували за різницею концентрацій до і після контакту його розчину з вугільним адсорбентом. Знаючи початкову концентрацію  $C_0$ , рівноважну залишкову концентрацію розчину  $C$ , об'єм розчину  $V$  і масу адсорбенту  $m$ , можна розрахувати кількість адсорбату за формулою (5.13).

На основі отриманих величин адсорбції були побудовані ізотерми адсорбції, які наведено на рис. 5.31. Ізотерми адсорбції мають велике значення для опису того, як адсорбати будуть взаємодіяти з вуглецем і мають вагомe значення щодо оптимізації використання вуглецю як адсорбента. З рис. 5.31 видно, що біовуглеці АВЖМ2 і АВКМ2 володіють суттєво кращими адсорбційними властивостями у порівнянні з іншими. Аналізуючи форму ізотерм на рис. 5.31, можна сказати, що усі ізотерми належать до II типу ізотерм адсорбції, що говорить про наявність у аналізованих біовуглеців поряд з мікропорами також певної кількості мезо- і макропор.

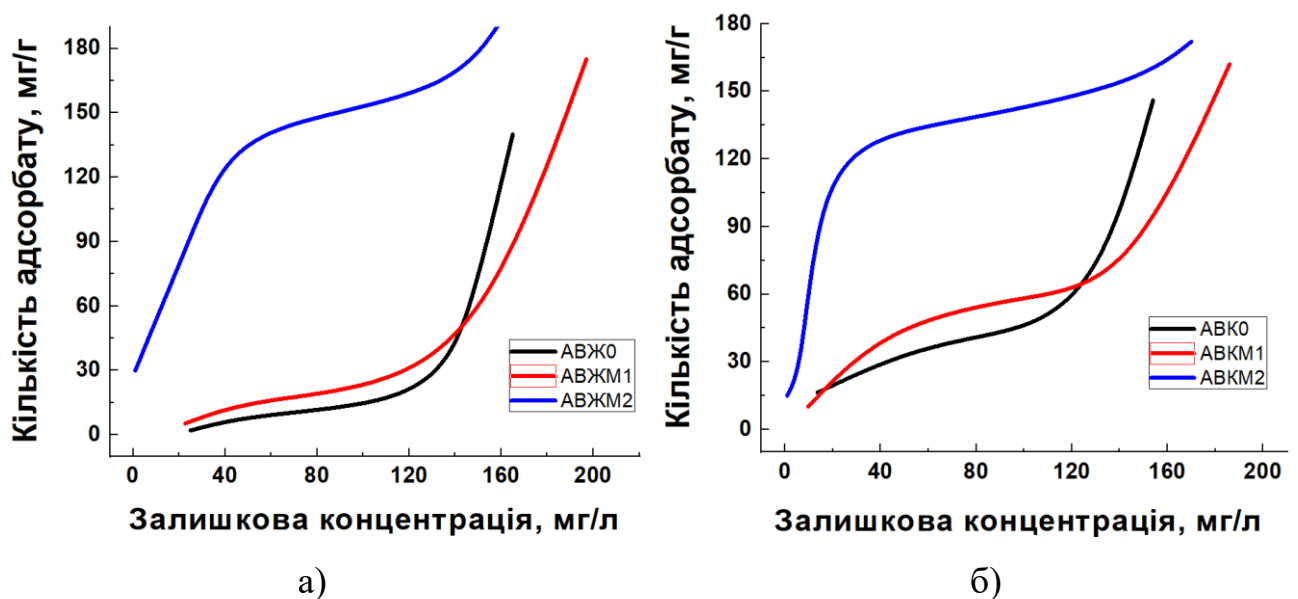


Рисунок 5.31 - Ізотерми адсорбції МС феромагнітними біовуглецями на основі жому (а) та кукурудзи (б).

Аналіз ізотерм було проведено на основі моделі Ленгмюра з використанням співвідношень (5.16) і (5.17). Побудувавши ізотерми адсорбції в координатах  $1/q_e=f(1/C)$ , було визначено граничну кількість поглинутого барвника  $q_m$  пористою структурою вугілля і константу Ленгмюра  $K$ . Значення розрахованих параметрів наведено у табл. 5.17. У ній же вказано і коефіцієнт кореляції для моделі Ленгмюра  $r^2$ . Оскільки він для усіх випадків є близьким до одиниці, то це показує, що модель Ленгмюра є застосовною для даних адсорбентів і адсорбата.

Таблиця 5.17 - Параметри адсорбції МС феромагнітними біовуглецьми за моделлю Ленгмюра

Вид АВ	$q_m$ , мг/г	$K$ , 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

З табл. 5.17 видно, що біовуглеці АВКМ2 і АВЖМ2 володіють найбільшою адсорбційною ємністю серед досліджених видів вугілля. Якщо порівняти дані щодо різниці питомих площ поверхні  $S_p$  (табл. 5.10 і табл. 5.11) і різниці величин граничного поглинання  $q_m$  (табл. 5.17), то різниця  $q_m$  між цими біовуглецьми та АВЖ0, АВЖМ1, АВК0 і АВКМ1 буде суттєво більшою. Така різниця може бути пов'язана із різним вмістом сумарної кількості поверхневих кисневмісних груп. Цей факт відбивається як на швидкості адсорбції, так і на величині поглинутого барвника, оскільки у водному розчині метиленовий синій має додатній заряд і три основні аміногрупи, які повинні притягуватися кисневмісними поверхневими групами на поверхні активованого вугілля [436, 437].

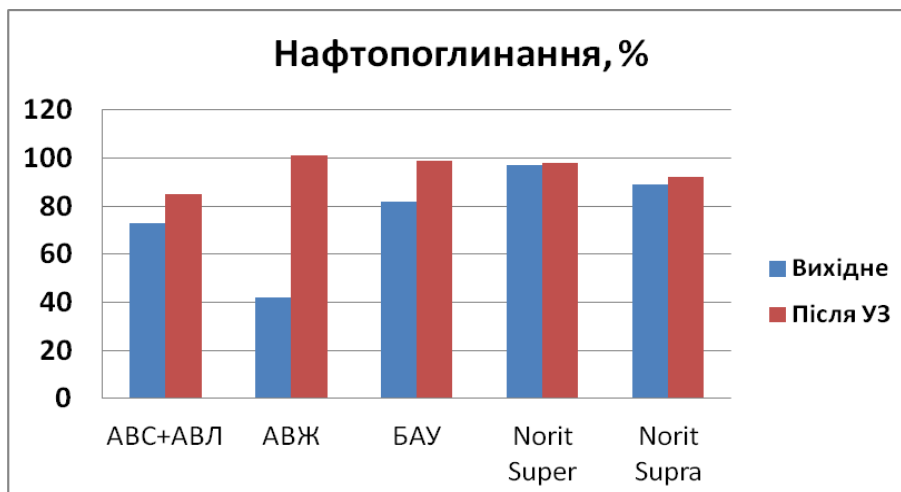
### 5.2.3 Дослідження адсорбції нанопористим активованим вугіллям нафтопродуктів

Одним із поширених забрудників навколишнього середовища є нафтопродукти. Для їхнього видалення часто використовують адсорбенти на основі АВ.

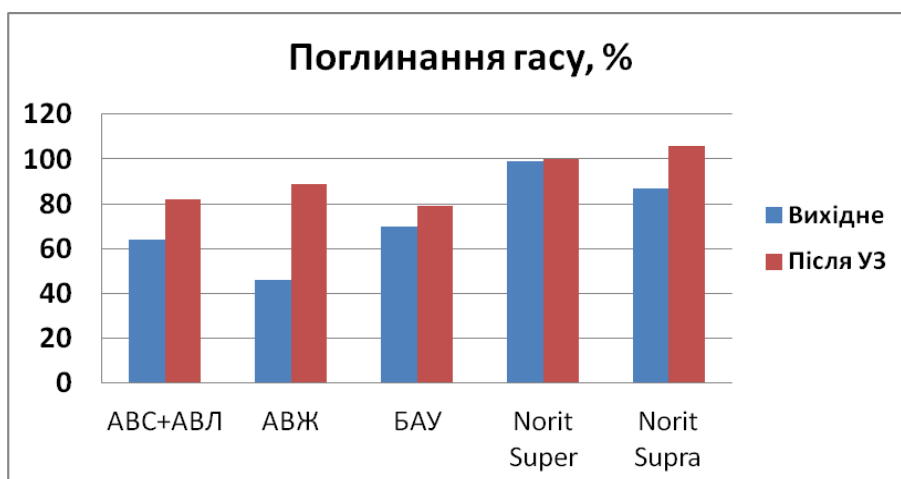
Для дослідження використано АВ з бурякового жому АВЖ, суміш вугілля з кукурудзи ABC+ABЛ, а також промислове АВ марок БАУ, Norit DLC Super 30 і Norit DLC Supra 30. Кожне з видів вугілля було додатково модифіковано УЗ впродовж 10 хв у кавітаційному режимі.

Дослідження проведено з використанням вихідного і модифікованого за допомогою УЗ вугілля як синтезованого із рослинної сировини, так і промислового виробництва. У якості адсорбата використано також різні види нафтопродуктів – сира нафта, гас і дизельне пальне. Величину нафтопоглинання визначали наступним чином. З кожного виду АВ було виготовлено таблетки, які поміщували в посудини з нафтопродуктами і визначали величину нафтопоглинання як відношення маси поглинутої речовини до маси вугілля, яка входила до складу таблетки [438] за формулою (2.17).

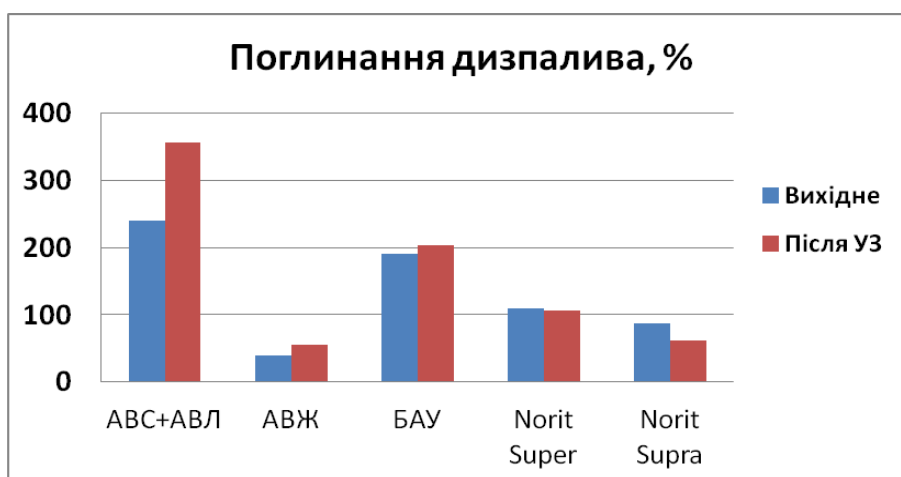
З рис. 5.32 видно, що сорбційна здатність до нафтопродуктів після УЗ впливу впродовж 10 хв на усі види АВ з рослинної сировини зростає, чого не можна сказати про вугілля марки Norit, яке, найімовірніше, синтезоване з полімерних смол. Аналіз даних показує, що вплив УЗ на поглинання нафти та гасу був найбільшим для вугілля з жому АВЖ. Вплив УЗ на величину адсорбції дизельного пального для більшості АВ є незначним, проте для біовуглецю з кукурудзи ABC+ABЛ спостерігаємо істотне зростання адсорбційних характеристик. Таку неоднозначність отриманих результатів можна пояснити тим, що зміна характеристик вугільних матеріалів внаслідок УЗ обробки навіть невеликої інтенсивності залежить від типу вихідної сировини, складу ПФГ і ряду інших структурних властивостей [409]. Для зразків марки Norit DLC Supra 30 та Norit DLC Super 30 УЗ спричинив найменше збільшення адсорбційних властивостей матеріалу, а у випадку з поглинання дизпалива навіть зменшив їх.



а)



б)



в)

Рисунок 5.32 - Нафтопоглинання вихідного та модифікованого УЗ АВ

Внаслідок дії УЗ змінюється поверхня АВ, тому використання даних матеріалів як адсорбентів є перспективним для очистки природних об'єктів від забруднень нафтою та нафтопродуктами, наприклад, в якості наповнювача для бонових 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.

#### **5.2.4 Розробка методики оцінки питомої площі поверхні активованого вугілля за адсорбцією метиленового синього**

При синтезі великої кількості пористих вуглецевих матеріалів часто постає задача оцінити їхню питому площу поверхні. Однак традиційний метод адсорбції-десорбції газів вимагає досить складного і прецизійного обладнання, а сам процес вимірювання тривалий у часі. Тому з точки зору простоти реалізації викликає інтерес розроблення методики оцінювання питомої поверхні дисперсних матеріалів, який би базувався на застосуванні адсорбції з розчинів певних речовин. В якості адсорбтиву найчастіше використовують барвники, які мають інтенсивні смуги поглинання в ультрафіолетовій і видимій областях спектра. Величину адсорбції визначають, наприклад, спектрофотометричним вимірюванням зміни концентрації барвника у розчині при досягненні адсорбційної рівноваги. Але однозначної інтерпретації отриманих результатів у деяких випадках немає, оскільки величина адсорбції барвника на твердій поверхні залежить не лише від величини цієї поверхні, але і від її хімічного складу – природи і вмісту ПФГ. Розділити ці чинники часто дуже складно [436, 439, 440].

Проте проведені експерименти щодо адсорбційних властивостей різних видів вуглецевих матеріалів за допомогою адсорбції МС дозволили при урахуванні додаткових параметрів АВ зробити оцінку питомої площі поверхні [441]. Як і у попередніх дослідженнях, величину адсорбції МС розраховували



за різницею концентрацій його у водному розчині до і після контакту впродовж 24 год з вугільним адсорбентом. Кількість адсорбату, який адсорбувало вугілля, розраховували за формулою (5.13). На основі отриманих величин адсорбції були побудовані ізотерми адсорбції, які наведено на рис. 5.33 та рис. 5.34.

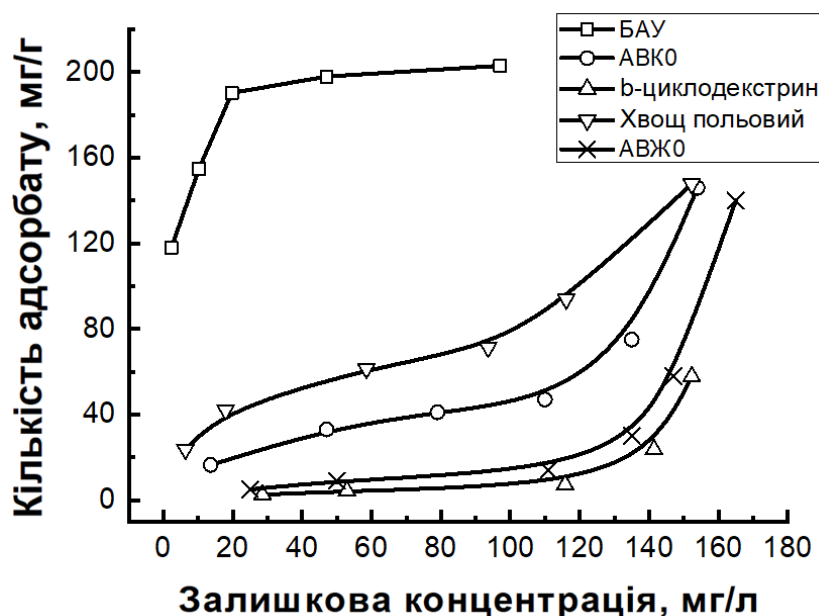


Рисунок 5.33 - Ізотерми адсорбції МС різними видами АВ

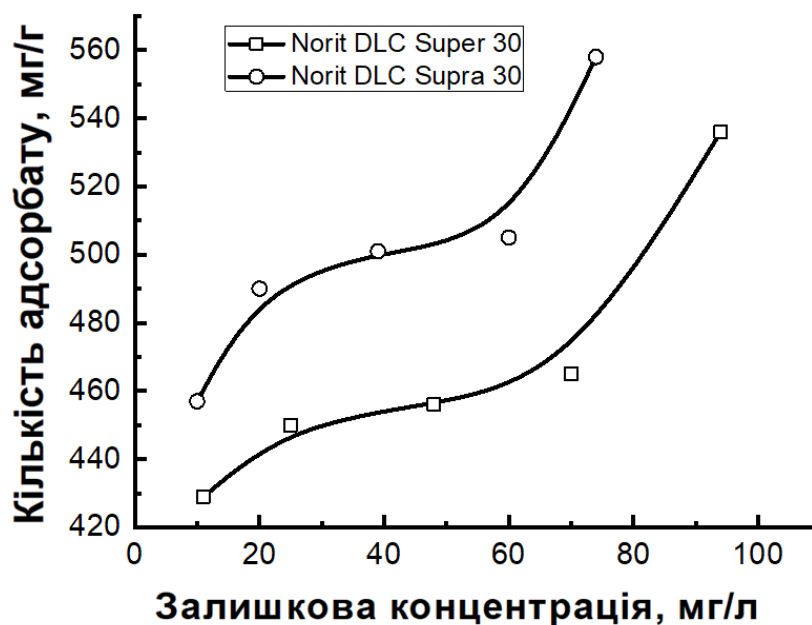


Рисунок 5.34 - Ізотерми адсорбції МС АВ марок Norit DLC Super 30 і Norit DLC Supra 30

Ізотерми адсорбції мають велике значення для опису того, як адсорбати будуть взаємодіяти з вуглецем і мають вагоме значення щодо оптимізації використання вуглецю як адсорбента. Таким чином, кореляція рівноважних даних записується або теоретичними, або емпіричними рівняннями, і має важливе значення для інтерпретації та прогнозування даних адсорбції. Тому для аналізу ізотерм, наведених на рис. 5.33 та рис. 5.34, було використано модель Ленгмюра, яка згідно попередніх даних показала добру відповідність для адсорбції МС різними видами АВ. Для подальших розрахунків ізотерми перебудували у координатах  $1/q_e = f(1/C)$ , промодельювали прямою лінією і визначили граничну кількість поглинутого барвника  $q_m$  за відрізком, який відтинає на осі ординат ця пряма і який дорівнюватиме  $1/q_m$ . Знаючи значення  $q_m$ , можна розрахувати питому площу поверхні адсорбента за формулою (2.14).

У цій формулі виникають питання щодо площі, яку займає одна молекула МС на поверхні матеріалу адсорбента. Як виявилось, різні дослідники вирішували це питання на основі різних підходів і моделей. У табл. 5.18. наведено площі молекули МС, які брали для аналізу адсорбції поверхнями як вуглецевих матеріалів, так і іншими пористими адсорбентами.

Таблиця 5.18 - Площа, яку займає молекула МС на поверхні пористих адсорбентів

Літературне посилання	[442]	[436]	[257]	[439]	[443 ]
Площа, $\text{nm}^2$	0,69	1,06	1,3	1,44	1,97

З табл. 5.18 видно, що площі при різних підходах відрізняються майже у три рази. Для аналізу отриманих даних адсорбції нами було вибрано значення  $1,06 \text{ nm}^2$ , оскільки це значення має найбільш обґрунтоване фізичне трактування з точки зору процесу адсорбції, оскільки при його розрахунку було враховано заряд молекули МС, орієнтацію її на поверхні, а також кулонівське відштовхування між молекулами МС.

Таблиця 5.19 - Результати розрахунків питомої площі поверхні різних видів АВ

Вид АВ	Гідро-фільність, %	Гранична кількість поглинання $q_m$ , мг/г	Площа поверхні S за формулою (2.14), м <sup>2</sup> /г	Площа поверхні S з урахуванням гідрофільності, м <sup>2</sup> /г	Площа поверхні S за БЕТ, м <sup>2</sup> /г
АВК0	48	58,1	112	233	235
Вугілля з $\beta$ -циклодекстрину	26	18,3	35,1	135	150
Вугілля з хвоща польового	53	75,1	143,7	271	287
АВЖ0	54	25,7	49,4	91,5	-
Вугілля БАУ	53	169,5	325,4	614	683
Вугілля БАУ після УЗ 10 хв.	88	295,6	567,6	645	704

Виходячи з такого значення площі однієї молекули, було розраховано питомі площі поверхні різних видів вугілля, синтезованих як у лабораторії, так і промислового вугілля БАУ до та після УЗ опромінення впродовж 10 хв у кавітаційному режимі (табл. 5.19). Як видно з табл. 5.19, при врахуванні гідрофільності можна з достатньо доброю точністю оцінювати значення величини питомої площі поверхні, оскільки усі розраховані значення є дуже близькими до отриманих за стандартною методикою адсорбції газів. Відхилення величини площ як у більшу сторону, так і у меншу, можна пов'язати із різним вмістом сумарної кількості ПФГ. Цей факт відбивається як на швидкості адсорбції, так і на величині поглинутого барвника, оскільки у водному розчині МС має додатній заряд і три основні аміногрупи, які повинні притягуватися кисневмісними ПФГ на поверхні АВ [436].

Обидва види вугілля марки Norit, які є мікропористими сорбентами з високорозвиненою поверхнею, показали високу поглинальну здатність щодо МС (рис. 5.34). Результати розрахунків питомої площі поверхні за адсорбцією

МС наведено у табл. 5.20. При врахуванні гідрофільності вугілля марок Norit DLC Super 30 і Norit DLC Supra 30 отримуємо значення питомих площ, які є близькими до вказаних питомих площ поверхні за БЕТ у документації для цих видів вугілля на сайті виробника.

Таблиця 5.20 - Результати розрахунків питомої площі поверхні високопористих промислових адсорбентів

Вид АВ	Гідро-фільність, %	Гранична кількість поглинання $q_m$ , мг/г	Площа поверхні S за формулою (2.14), м <sup>2</sup> /г	Площа поверхні S з урахуванням гідрофільності, м <sup>2</sup> /г	Площа поверхні S за БЕТ, м <sup>2</sup> /г
Norit DLC Super 30	69	469,5	901	1306	1600
Norit DLC Supra 30	63	689,7	1324	2101	1900

### Висновки розділу 5

1. Дослідження впливу УЗ на водну дисперсію АВ показало, що як при докавітаційному, так і при кавітаційному режимі опромінення відбувається подрібнення частинок вугілля. Встановлено, що УЗ опромінення частотою 22 кГц спричинює за рахунок появи додаткових іонів та радикалів у водному розчині вплив на хімічний склад поверхні АВ. При цьому відбувається взаємодія як з водорозчинними, так і з нерозчинними складовими АВ, що відображається на зміні водневого показника до  $\text{pH} \approx 1$  і зольності досліджуваних біовуглеців до 25 %. Проведено визначення гідрофільних властивостей вихідного і модифікованого АВ і встановлено, що частка гідрофільних пор залежить від тривалості опромінення, а також процентного вмісту АВ (від 10 % до 30 %) у досліджуваних водних дисперсіях.
2. У зразку біовуглецю АВЖМ2, синтезованому за двостадійною методикою, на основі рентгенодифракційних досліджень показано збільшення відстані між

графеновими шарами до  $d_{(002)} \approx 3,70 \text{ \AA}$ . Натомість, у зразку АВЖМ1, синтезованому за одностадійною методикою, спостерігається незначне зменшення міжграфенової відстані до  $d_{(002)} \approx 3,55 \text{ \AA}$ . Окрім того, у обох зразках, синтезованих з використанням  $\text{FeCl}_3$ , спостерігається поява ряду додаткових піків, ідентифікованих, як фаза оксиду заліза  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (магнетит). Біовуглець АВЖМ2 характеризується мікропоруватою структурою, в якій значну об'ємну частку (близько 35 %) складають пори радіусами 2,2 та 5 нм. У зразку АВЖМ1 можна виявити суттєве збільшення частки пор радіусами від 5 до 30 нм та зменшення частки пор з радіусами більше 30 нм. Аналіз інтегральних характеристик розсіяння (інваріанту та константи Порода) показав, що вугілля АВЖ0 володіє найменшою питомою площею у  $212 \text{ м}^2/\text{см}^3$ , вугілля АВЖМ1 – дещо більшою у  $280 \text{ м}^2/\text{см}^3$ , а АВЖМ2 має найбільшу питому площу поверхні у  $480 \text{ м}^2/\text{см}^3$ . Дослідження ізотерм адсорбції МС показало, що біовуглеці АВЖМ2 і АВКМ2 володіють суттєво кращими адсорбційними властивостями у порівнянні з неактивованими і активованими у одну стадію біовуглецями, що дозволяє застосовувати їх у інноваційних природоохоронних технологіях водоочистки.

3. У результаті магнітних вимірювань отримано петлі гістерезису для магнітних біовуглеців. На основі отриманих даних обчислено коерцитивну силу, питому намагніченість насичення, залишкову питому намагніченість, відносну залишкову намагніченість. Для вимірних значень коерцитивної сили встановлені середні розміри носіїв магнітного моменту, котрі склали 30 нм для зразка АВЖМ2, 50 нм для АВЖМ1, 5 нм для АВКМ2 і 14 нм для біовуглецю АВКМ1. Добрі магнітні властивості дозволяють ефективно відділяти такий біовуглець з очищуваних водних розчинів магнітною сепарацією.
4. Проведені дослідження ізотерм адсорбції барвників різними АВ якісно показали, що існування мезопор поряд із розвиненою мікропористою структурою відіграє важливе значення в підвищенні адсорбційної здатності активованого вугілля у водних розчинах, особливо у процесі адсорбції

великих молекул. Це припущення підтверджено великими значеннями як константи рівноваги, так і значенням адсорбційної енергії, визначені з рівняння Ленгмюра і рівняння Дубініна-Радушкевича відповідно. Встановлено, що вплив мезопор на адсорбційну здатність є більшим для великих молекул адсорбатів. Цей факт пов'язано з тим, що мезопори полегшують дифузійний шлях в мікропори, а довжина цього шляху, як правило, має значний вплив на дифузію великих молекул.

5. Показано, що УЗ опромінення підвищує адсорбційну здатність біовуглеців до різних видів нафтопродуктів. Зокрема, для вугілля з жому АВЖ після УЗ обробки поглинальна здатність щодо нафти зростає на 150 %, а до гасу – на 100 %, а для вугілля АВС+АВЛ поглинальна здатність щодо дизпалива зростає на 50 %. Доведено, що використання біовуглеців є перспективним для очищення природних об'єктів від забруднень нафтопродуктами, наприклад, як сорбентного наповнювача для бонових загород.
6. Встановлено, що адсорбція МС із водних розчинів у досліджуваному діапазоні концентрацій для усіх видів АВ описується ізотермами II типу. Експериментальні ізотерми промодельовано моделлю Ленгмюра. На основі результатів моделювання розраховано питомі площі поверхні за величиною граничної кількості поглинутого барвника з урахуванням площі, яку займає одна молекула МС на поверхні матеріалу, у  $1,06 \text{ nm}^2$ . Показано, що метод визначення питомої площі поверхні різних видів вугілля за допомогою поглинання МС з водних розчинів добре узгоджується з результатами, отриманими стандартною методикою газової адсорбції-десорбції, якщо врахувати гідрофільні властивості поверхні АВ. Розроблену методику можна використовувати для оцінки площі поверхні вуглецевих сорбентів, оскільки вона не потребує складного обладнання, є енергоощадною та не дає відходів у довкілля.

Матеріал розділу викладено у публікаціях автора [396, 405, 406, 408, 409, 424, 435, 437, 438, 441].

## РОЗДІЛ 6

### НАНОВУГЛЕЦІ – ЕЛЕКТРОДНІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ СИСТЕМ НАКОПИЧЕННЯ ЗАРЯДУ ТА ЄМНІСНОЇ ДЕІОНІЗАЦІЇ ВОДИ

#### 6.1. Хронопотенціометричні та вольтамперометричні дослідження електродів з нанопористого активованого вугілля

Сьогоднішній розвиток нетрадиційної енергетики та електричного транспорту зробив актуальною задачу створення ефективних систем акумулювання, зберігання та перетворення енергії. Докладені значні зусилля до розробки новітніх систем енергозабезпечення хоч і дозволили підвищити робочу напругу одиничного елемента живлення до 4,5 В, проте їхня питома потужність залишається все ще на низькому рівні. Подолання цієї проблеми може бути досягнуте застосуванням електрохімічних конденсаторів з ємнісним чи псевдоємнісним механізмом накопичення заряду.

Електрохімічні конденсатори з подвійним електричним шаром КПЕШ або СК – це відносно молодий клас пристроїв накопичення електричної енергії, які за своїми параметрами і функціональними можливостями знаходяться між традиційними первинними і вторинними джерелами струму та електростатичними конденсаторами. У порівнянні з традиційними акумуляторами СК мають більшу питому потужність, хоча програють їм у питомій енергії. Такі особливості дозволяють застосовувати СК у силових установках гібридного транспорту, системах підвищення якості електричної енергії, при запуску двигунів внутрішнього згорання у будь-яких погодних умовах, у системах енергозалежної оперативної пам'яті тощо [444–446].

Активовані вуглецеві матеріали є найпоширенішими матеріалами для виготовлення електродів СК як з водним, так і з неводним електролітом. Це зумовлено добре розвиненою пористою структурою АВ, доброю електропровідністю, екологічністю та дешевизною. Однак традиційні методи отримання АВ не дають можливості синтезувати електродний матеріал

потрібної якості. Тому на перше місце в технологічних процесах починають виходити методи модифікації як сировини [388, 389], так і вже отриманих вуглецевих матеріалів [447, 448]. Як альтернативу традиційним хімічним модифікаторам чи термообробці у контрольованій атмосфері, які є енергозатратними та екологічно-небезпечними, починають використовувати безреагентні методи впливу на активоване вугілля, серед яких провідне місце належить УЗ технологіям.

Як уже зазначалося у розділі 5, ефективність впливу на пористу структуру УЗ опромінення у кавітаційному режимі є суттєво більшою, тому такий режим використано у подальших експериментах. Дослідження проводили як з традиційним біовуглецем – вугіллям марки БАУ, так і з синтезованим із рослинних відходів. Залежність питомої ємності АВ марки БАУ у залежності від часу УЗ обробки наведено на рис. 6.1 а. Як видно з нього, питома ємність з ростом часу оброблення до 10 хв суттєво зростає. Така поведінка даного параметру може бути викликана як зміною пористої структури, так і зміною складу ПФГ [449]. Однак, подальше збільшення часу обробки зменшує питому ємність АВ, у той час як сумарна кількість кисневмісних ПФГ практично не змінюється. Аналогічна залежність питомої ємності від часу УЗ обробки характерна і для вугілля АВС+АВЛ (рис. 6.1 б).

З отриманих на рис. 6.1 залежностей можна встановити час оптимального УЗ опромінення АВ для досягнення максимальної питомої ємності електродів. Він становить приблизно 10 хв, тому цей час впливу обрано і для вугілля, синтезованого із інших прекурсорів. Для кожного досліджуваного виду АВ визначено значення питомої ємності матеріалу при використанні лужного електроліту (табл. 6.1).



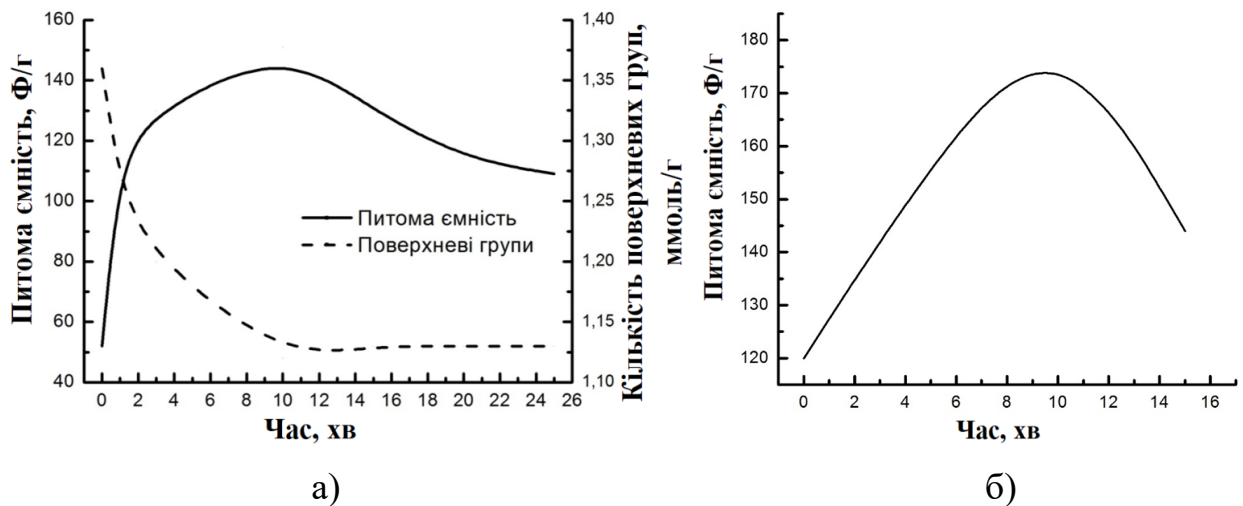


Рисунок 6.1 - Зміна питомої ємності та сумарної кількості ПФГ АВ БАУ (а) та питомої ємності АВС+АВЛ (б) від часу УЗ впливу

Таблиця 6.1 - Питома ємність досліджуваних видів АВ

Вид АВ	Питома ємність, Ф/г	
	Вихідне	Після УЗ 10 хв
БАУ	52	151
АВЖ	72	88
АВК	85	-
АВС+АВЛ	120	179

Як видно з табл. 6.1, матеріали електродів СК, виготовлених на основі вугілля після УЗ обробки у кавітаційному режимі, мають вищу питому ємність, ніж у вихідного матеріалу [449]. Цей факт вимагає для встановлення причини такої поведінки провести додатковий комплексний аналіз можливих причин впливу на цей параметр АВ.

Звичайно, першими параметрами, які відповідальні за зміну питомої ємності, це питома площа поверхні та розподіл пор за розмірами. Ці параметри пористої структури як вихідного АВ БАУ, так і АВ БАУ після УЗ обробки

впродовж 10 хв наведено у табл. 6.2. Як видно з неї, пориста структура не зазнає таких значних змін при УЗ обробці, як значення питомої ємності.

Таблиця 6.2 - Параметри пористої структури АВ БАУ до та після УЗ обробки

Вид АВ	$S_{\text{ВЕТ}},$ $\text{м}^2\text{Г}^{-1}$	$V_{\text{total}},$ $\text{см}^3\text{Г}^{-1}$	$V_{\text{micro}},$ $\text{см}^3\text{Г}^{-1}$	$\bar{d},$ нм
Вихідне АВ	683	0,449	0,214	2,63
Модифіковане АВ (УЗ 10 хв)	704	0,431	0,226	2,45

Циклічні вольтамперограми (ЦВА), виміряні у триелектродній дослідній комірці для усіх досліджуваних видів АВ, виявилися подібними за формою. Для АВС+АВЛ за швидкості розгортки 10 мВ/с у діапазоні напруг  $-0.9...+0.1$  В ЦВА наведена на рис. 6.2, а для вугілля марки БАУ до та після УЗ впливу – на рис. 6.3.

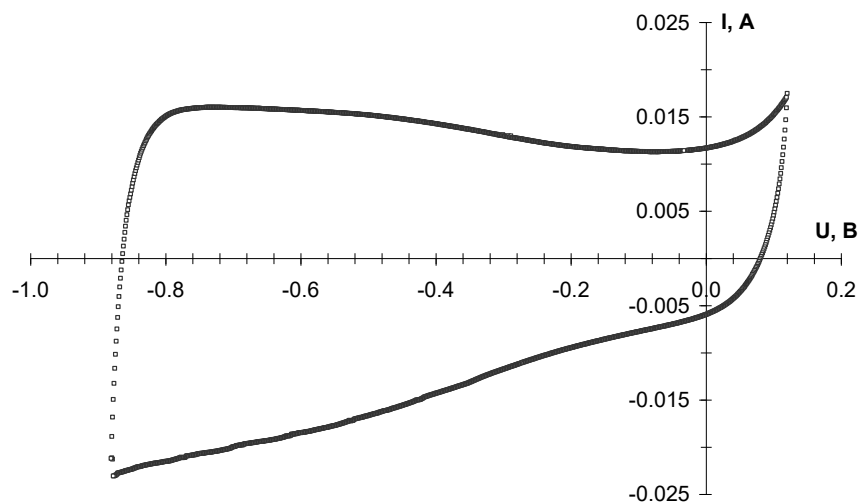


Рисунок 6.2 - Циклічна вольтамперограма для біовуглецю АВС+АВЛ

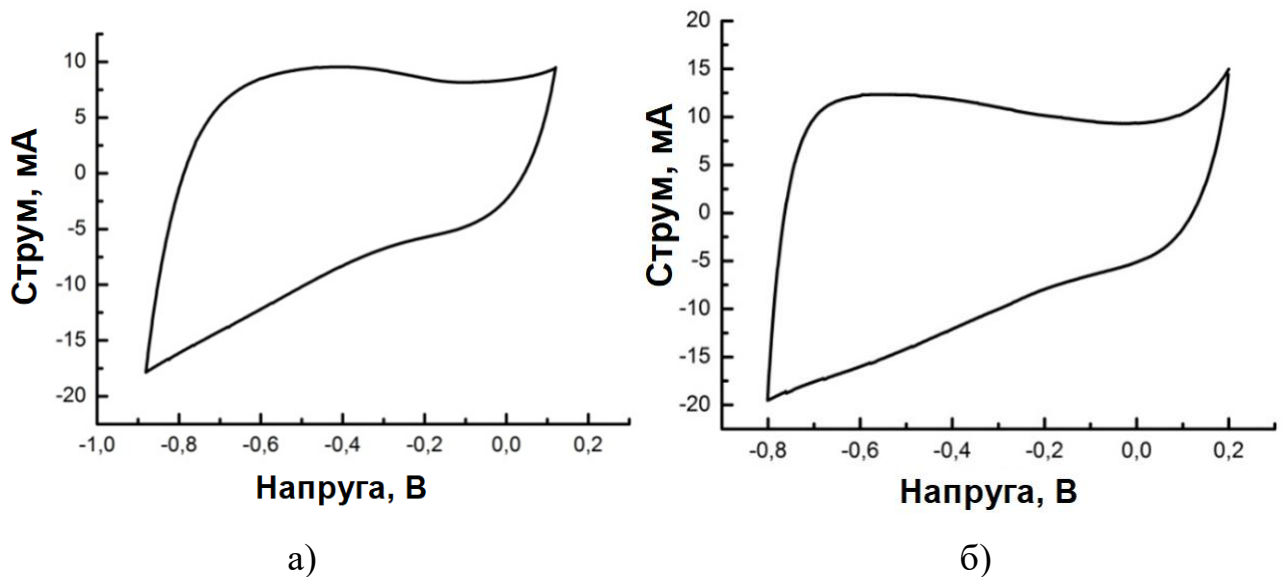


Рисунок 6.3 - Циклічні вольтамперограми для АВ марки БАУ до (а) та після  
УЗ впливу впродовж 10 хв (б)

З аналізу ЦВА бачимо, що у досліджуваних вуглеців немає при заряджанні та розряджанні ідеальних нефарадеївських процесів. З другого боку, на ЦВА не проявляються піки, типові для ЦВА хімічних джерел струму і які відповідають потенціалам хімічних перетворень при фарадеївських процесах. Отже, можна стверджувати, що усі досліджувані матеріали володіють хімічною та електрохімічною стабільністю у області прикладених напруг, а процеси заряджання та розряджання є добре оборотними.

На рис. 6.4. зображено цикли заряду-розряду постійним струмом дослідного зразка СК з близькими за масою електродами з вихідного біовуглецю АВС+АВЛ. Зміна напруги на електродах при такому гальваностатичному заряді-розряді має квазілінійний характер. Це також вказує на нефарадеївську природу накопичення заряду та практичну відсутність електрохімічного масоперенесення на межі поділу електрод/електроліт. Розрахована кулонівська ефективність заряду-розряду при цьому становить близько 98 %.

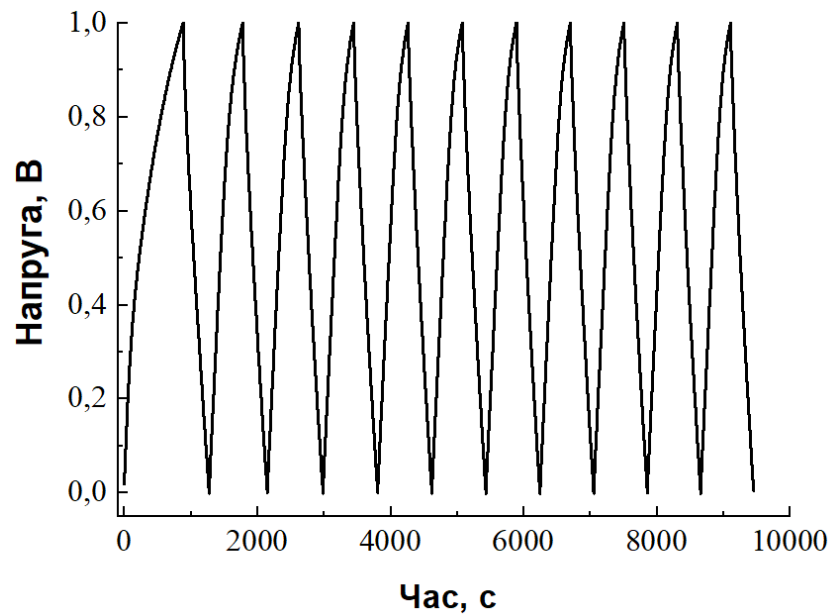


Рисунок 6.4 - Хронопотенціограма заряду-розряду постійним струмом дослідного СК з вихідного АВС+АВЛ.

Оскільки неідеальні нефарадеївські процеси зумовлені наявністю ПФГ у досліджуваного вугілля, то наступною причиною зростання питомої ємності досліджених біовуглеців може бути зміна складу і вмісту ПФГ. Такий експеримент проведено з використанням ЕХА водних розчинів, а дослідження описано у параграфі 4.6.1. Встановлено, що сумарна пористість досліджуваного АВ БАУ за об'ємом не змінилася, тобто є однаковою як для вихідного, так і для обробленого вугілля. Максимальні зміни гідрофільних властивостей зафіксовані у АВ, витриманому 12 год у аноліті, одержаному з розчину концентрацією 0,1 г/л при тривалості активації 50 с. У вихідному вугіллі гідрофільні пори становлять 53 %, гідрофобні – 47 % доступного для молекул простору пор. Після вказаної обробки величина гідрофільних пор склала 92–94 %, а гідрофобних - 6–8 %. Оскільки гідрофільність АВ напряму пов'язана з наявністю кисневмісних ПФГ, вважаємо, що католіт ЕХА розчину спричиняє окиснення поверхні оброблюваного вугілля. За результатами проведених експериментів параметри СК, виготовлених з модифікованого вугільного матеріалу за допомогою ЕХА розчинів, на 15–25 % перевищують аналогічні, отримані для даного типу вихідних матеріалів [375]. А ця величина є суттєво

меншою за зміни питомої ємності вугілля БАУ після УЗ впливу (табл. 6.1). Отже, тільки зміна властивостей поверхні не може дати такого впливу на питому електричну ємність АВ після УЗ впливу.

## **6.2 Модифікування електронної та фрактальної будови різних видів активованого вугілля ультразвуковою обробкою**

### **6.2.1 Вплив ультразвукового модифікування на фрактальну та електронну будову біовуглеців**

Встановлення причин зміни питомої ємності досліджуваних біовуглеців повинно базуватися на особливостях структури ПЕШ, сформованого на межі розділу електроліту з неметалічною твердою фазою (рис. 6.5 а). Останнє неодмінно передбачає наявність в найпростішій еквівалентній електричній схемі (рис. 6.5 б) ємності області просторового заряду (ОПЗ) в твердій фазі –  $C_{SC}$ , яка може блокувати Гельмгольцеву ємність  $C_H$ . У відповідності до схеми на рис. 6.5 б, загальна ємність ПЕШ визначається співвідношенням:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{SC}} + \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_G} \quad (6.1)$$

де  $C_H$  – ємність Гельмгольца, а ємність Гуї – Чепмена дифузійного шару в електроліті  $C_G$  зазвичай значно перевищує ємність щільної частини ПЕШ – шару Гельмгольца.

Враховуючи цей факт, загальну ємність ПЕШ можна розрахувати за формулою:

$$C = \frac{C_H \cdot C_{SC}}{C_H + C_{SC}} \quad (6.2)$$

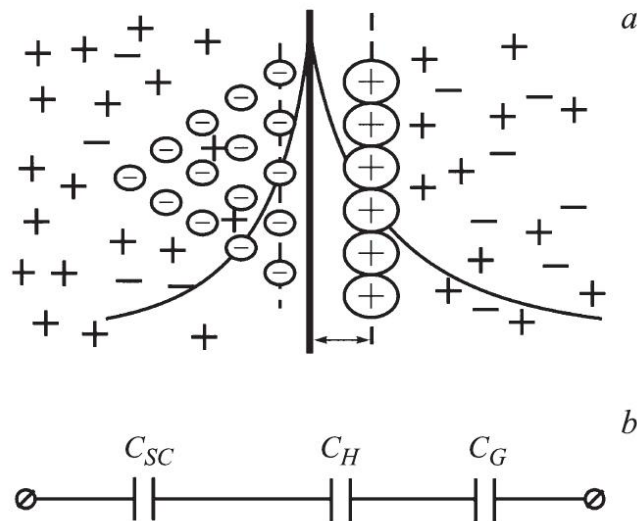


Рисунок 6.5 - Модель ПЕШ для неметалічних електродів (а) та відповідна їй еквівалентна електрична схема (б)

Збільшити сумарну ємність можна за допомогою перерозподілів значень ємностей Гельмгольца  $C_H$  і ємності ОПЗ  $C_{SC}$ . Оскільки перша визначається іонами, які адсорбуються поверхнею при заряді-розряді, то її значення змінювати важко. Ємність ОПЗ пов'язана з густиною електронних станів на рівні Фермі [450]:

$$C_{SC} = e\sqrt{\varepsilon\varepsilon_0 D(F)} \quad (6.3)$$

де  $e$  – елементарний заряд,  $\varepsilon$  – діелектрична проникність середовища,  $\varepsilon_0$  – електрична стала,  $D(F)$  – густина електронних станів на рівні Фермі.

Отже, збільшивши значення ємності  $C_{SC}$  можна збільшити і сумарну ємність електрода шляхом деблокування гелмгольцівської ємності. Проблема деблокування практично відсутня для металевих електродів, проте є важливою для вуглецевих. Це зумовлено тим, що для вуглецевих матеріалах характерним є достатньо великий радіус екранування Дебая. Звідси зрозуміло, що для збільшення сумарної питомої ємності АВ необхідно забезпечити умови для росту густини станів делокалізованих носіїв заряду на рівні Фермі. При цьому

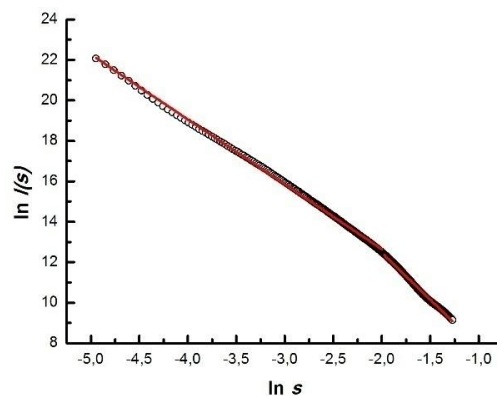
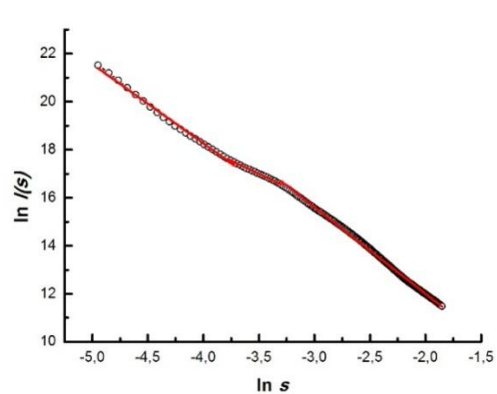
була б максимально деблокована ємність  $C_H$  зі сторони лімітуючого впливу ємності збідненої області просторового заряду активованого вугілля у відповідності до співвідношень (6.2) та (6.3). Слід додати, що забезпечення великого значення  $C_{SC}$  у багатьох випадках є визначальним порівняно з отриманням великої площі поверхні не лише з точки зору ємнісних характеристик АВ, але і потужнісних параметрів СК [451]. Неоднозначність впливу великого значення  $C_{SC}$  зумовлена тим, що ця ємність може бути шунтована паралельною провідністю. Провідність вуглецевих матеріалів визначається як концентрацією делокалізованих носіїв заряду, яка є пропорційною до  $D(F)$ , так і рухливістю цих носіїв. Рухливість носіїв заряду визначається фрактальною геометрією нанопористих вуглеців, оскільки провідність такого типу матеріалів має перколяційну природу.

Крім визначення характеристик розсіювальних центрів та пористої структури, що було використано у розділі 5, метод МРРП застосовний і для вивчення фрактальної будови різних матеріалів [452]. Криві МРРП для фрактальних матеріалів мають принаймні два степеневих режими зміни інтенсивності розсіяння в залежності від величини хвильового вектора при перебудові експериментальних результатів у подвійних логарифмічних координатах  $(\ln I(s), \ln s)$ . Для аналізу таких залежностей використовують найчастіше метод глобальних уніфікованих експоненціально-степеневих функцій Бьюкейджа, що дозволяє розрахувати фрактальні параметри (тип фракталів, фрактальну розмірність, розміри агрегатів тощо) для різних наносистем [453, 454]. Для опису довільної кількості взаємопов'язаних структурних рівнів використовують співвідношення [454]:

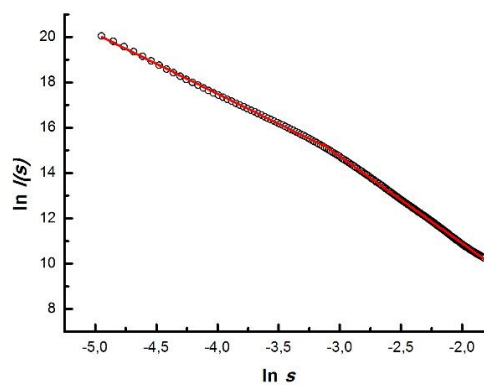
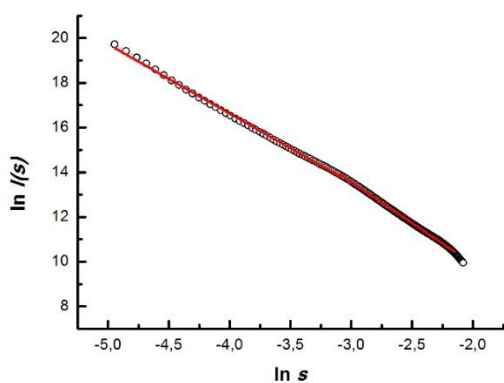
$$I(s) = \sum_{i=1}^k \left[ G_i \exp\left(-\frac{1}{3}s^2 R_{gi}^2\right) + B_i \exp\left(-\frac{1}{3}s^2 R_{g(i+1)}^2\right) \cdot \left(\frac{1}{s} \operatorname{erf}\left(\frac{sR_{gi}}{\sqrt{6}}\right)\right)^3 \right]^{n_i} \quad (6.4)$$

де  $G_i$  – коефіцієнт у співвідношенні Гіньє для  $i$ -того рівня,  $B_i$  – коефіцієнт у доданку Порода для степеневі залежності логарифму інтенсивності від

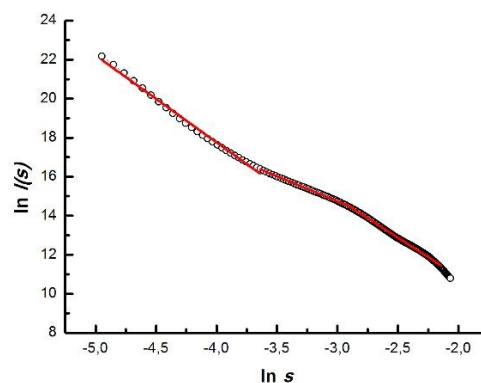
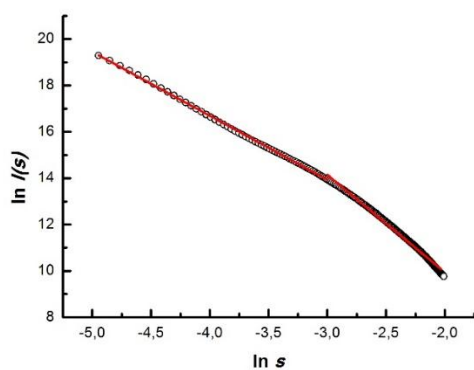
логарифму хвильового вектора,  $n_i$  – показник, що визначає фрактальну розмірність агрегатів  $i$ -того рівня,  $R_{gi}$  – радіус обертання фрактального агрегату  $i$ -того рівня.



а)



б)



в)

Рисунок 6.6 - Криві МРРП в координатах  $(\ln I(s), \ln s)$  для АВ БАУ (а), АВС+АВЛ (б), АВЖ (в) до (зліва) та після (справа) УЗ впливу 10 хв.



Для поверхневих фракталів виконується нерівність  $3 < n_i < 4$ , а для об'ємних фракталів –  $1 < n_i < 3$ . Фрактальна розмірність об'ємного фракталу становить  $D_V = n_i$ , а фрактальна розмірність поверхневого фракталу  $D_S = 6 - n_i$ .

Як видно з рис. 6.6, де наведено залежності інтенсивності МРРП досліджуваних видів АВ у координатах  $(\ln I(s), \ln s)$ , усі криві характеризуються принаймні однією ділянкою, що має степеневу залежність інтенсивності розсіювання від хвильового вектора з області фрактальних розмірностей. Крім того, з рис. 6.6 бачимо зміну фрактальної будови після УЗ обробки, але для кожного виду біовуглецю ця зміна відбувається за різними механізмами.

Таблиця 6.3 - Структурні параметри, отримані з моделювання кривих МРРП досліджуваних зразків за допомогою уніфікованих функцій.

Вид АВ	$\alpha$	D	Тип фрактала
БАУ	3,3	2,7	S
	2,2	2,2	M
	3,6	2,4	S
БАУ після УЗ 10 хв	3,2	2,8	S
	4,6	-	N
АВС+АВЛ	3,2	2,8	S
	3,6	2,4	S
АВС+АВЛ після УЗ 10 хв	3	-	N
	3,8	2,2	S
АВЖ	2,8	2,8	M
	4,2	-	N
АВЖ після УЗ 10 хв	4,5	-	N
	2,6	2,6	M
	4	2	S

Примітка.  $\alpha$  – нахил лінійної ділянки кривої МРРП, D – значення фрактальної розмірності, M – масовий фрактал, S – поверхневий фрактал, N – нефрактальна область.

Для вихідного вугілля БАУ маємо три ділянки зі степеневою фрактальною залежністю. Така поведінка відповідає масово-фрактальному агрегату, який складається з частинок із шороховатою поверхнею – поверхнево-фрактальних частинок. Після УЗ впливу маємо руйнування масових фрактальних кластерів, але залишаються поверхнево-фрактальні. Для вугілля АВС+АВЛ маємо наявність лише поверхнево-фрактальних агрегатів двох типів, один з яких руйнується під дією УЗ. Але зовсім іншу картину спостерігаємо для вугілля АВЖ. Вихідне вугілля АВЖ характеризується областю хвильових векторів, для яких  $\alpha$  попадає в інтервал  $4 < \alpha < 6$ . Це означає, що у даній області маємо наявність дифузної (розмитої) поверхні розділу фаз. Однією з можливих причин цього є різний хімічний склад мікронеоднорідностей на межі розділу фаз, оскільки вугілля АВЖ має найбільшу гідрофільність (табл. 5.8), а отже, володіє найбільшою серед досліджуваних видів вугілля кількістю поверхневих хімічних груп. Після УЗ обробки поверхня очищується – pojawiaються поверхневі фрактали, як і у інших видах вугілля, а поверхневі групи перерозподіляються на поверхні і область розмитої поверхні розділу фаз зміщується у напрямі менших значень хвильового вектора [256].

Отже, аналіз кривих МРРП у координатах  $(\ln I(s), \ln s)$  показує наявну фрактальну будову усіх видів досліджуваного АВ та зміну цієї будови під дією УЗ опромінення. Але фрактальна будова як і її зміна не мають чіткої кореляції зі зміною питомої ємності. Це означає, що зміна фрактальної будови не може бути визначальною причиною суттєвого зростання питомої ємності біовуглеців після УЗ обробки. Тому залишається з'ясувати вплив на питому ємність ОПЗ, тобто знайти значення ємності  $C_{SC}$  та закономірності зміни цієї ємності при УЗ опроміненні. Встановити величину  $C_{SC}$  можна з моделювання імпедансних залежностей, оскільки імпедансні характеристики матеріалів є чутливими до впливу різних зовнішніх полів [455].

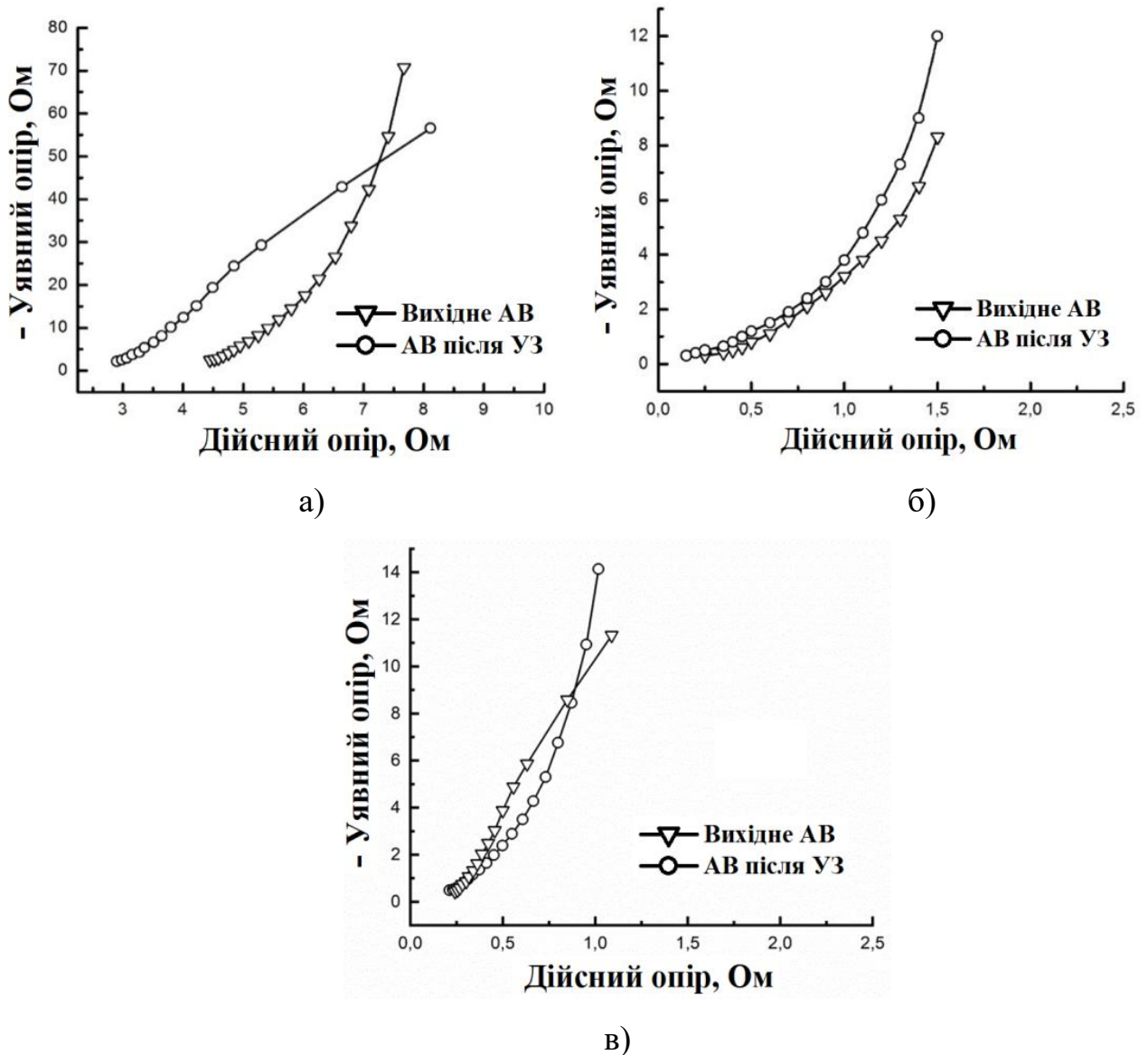


Рисунок 6.7 - Діаграми Найквіста для вихідного і модифікованого УЗ впродовж 10 хв. АВ БАУ (а), АВС+АВЛ (б) і АВЖ (в)

На рис. 6.7 наведено типові діаграми Найквіста як для вихідного АВ, так і для обробленого з допомогою УЗ. Відсутність півкола у області високих частот свідчить про нехтовно малий вклад псевдоємності у сумарну ємність вугілля.

Оскільки годографи діаграм Найквіста на рис. 6.7 подібні між собою, то еквівалентна схема, якою їх можна змодельовати, буде відрізнятися величиною відповідних компонентів, наприклад, складових ємностей ПЕШ. Характер годографів імпедансу на рис 6.7 дозволяє використати при моделюванні схему де Леві [456], яку доповнено послідовним під'єднанням паралельної  $R_{SC}C_{SC}$ -ланки, як це показано на рис. 6.8.

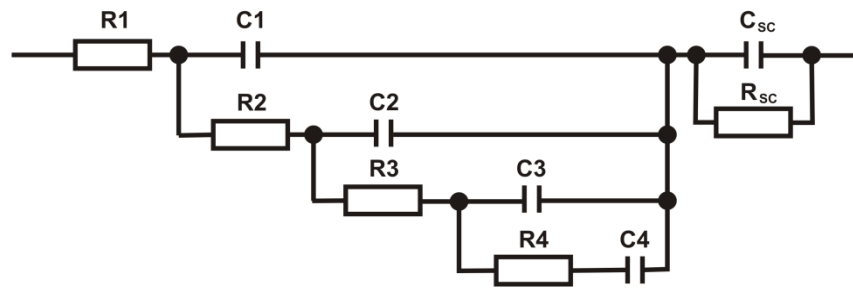


Рисунок 6.8 - Еквівалентна електрична схема, яка моделює годографи імпедансу для вихідного і модифікованого УЗ АВ

Таблиця 6.4 - Результати параметричної ідентифікації елементів еквівалентної електричної схеми ( $U_{зм} = 0$  В)

Вид АВ	$R1, \text{ Ом}$	$\sum_i R_i, (i \neq 1),$ Ом	$\sum_i C_i, \text{ Ф}$	$C_{CS}, \text{ Ф}$	$R_{SC}, \text{ Ом}$
БАУ вихідне	4,36	534,61	0,83	0,48	2,29
БАУ після УЗ 10 хв	2,52	93,55	8,46	1,24	1,65

Розрахунок параметрів елементів еквівалентної схеми, проведений за допомогою програми Zview 2 у випадку нульового зміщення відносно рівноважного значення напруги на СК для двох конденсаторів з АВ БАУ з однаковими за масою електродами наведено у табл. 6.4. З даних цієї таблиці можемо відзначити як ріст питомої ємності шару Гельмгольца  $\sum_i C_i$ , так і майже двократне зменшення опору матеріалу  $R1$  за рахунок росту концентрації вільних носіїв заряду.

При накладанні ненульового зміщення відносно рівноважного значення напруги СК при вимірюванні імпедансних залежностей спричинює зміну значення ємності ОПЗ. На рис. 6.9 наведено залежність питомого значення  $C_{SC}$  від величини прикладеної постійної напруги зміщення. Як видно з цього рисунку, значення ємності області просторового заряду  $C_{SC}$  для усіх видів

вихідного вугілля залежить від УЗ опромінення, що може бути зумовлене як зміною густини станів на рівні Фермі, так і самого його положення.

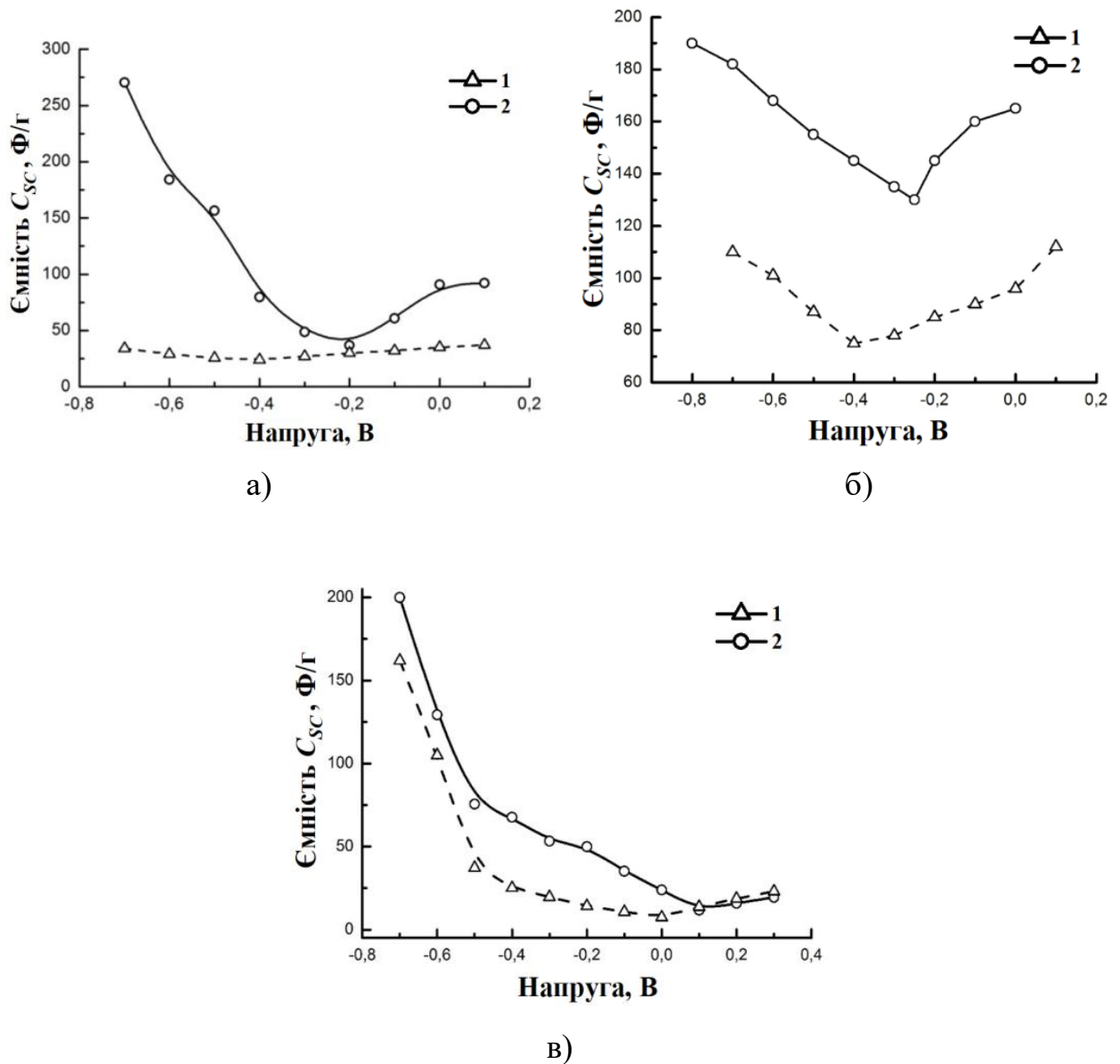


Рисунок 6.9 - Залежність питомого значення  $C_{sc}$  від величини постійної напруги зміщення для вихідного АВ (1) і для АВ після 10 хв. УЗ обробки (2): БАУ (а), АВС+АВЛ (б) і АВЖ (в).

Зростання густини електронних станів відображається у зростанні значення  $C_{sc}$  після УЗ, як це вказує співвідношення (6.3). Зміщення положення рівня Фермі підтверджує зміщенням у результаті УЗ впливу мінімумів на вольт-фарадних залежностях (рис. 6.9), причому це зміщення для усіх досліджуваних

видів біовуглеців є у додатну область. Мінімум на таких залежностях визначає хімічний потенціал кожного з матеріалів у електроліті  $\mu_E$  [450]:

$$\mu_E = F - e\phi_S \quad (6.5)$$

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

Оскільки електроліт залишається незмінним, то

$$\begin{aligned} \mu_{E1} &= \mu_{E2}, \\ F_1 - e\phi_{S1} &= F_2 - e\phi_{S2}. \end{aligned} \quad (6.6)$$

Звідси можна розрахувати зміщення рівня Фермі:

$$F_2 - F_1 = e(\phi_{S2} - \phi_{S1}) \quad (6.7)$$

де індекси 1 та 2 вказують на вихідне та модифіковане АВ відповідно.

Величини зміщення рівня Фермі для кожного біовуглецю, розраховані на основі співвідношення (6.7) з даних рис. 6.9, наведені у табл. 6.5. Для порівняння подано і зміну  $C_{SC}$  та питому ємність матеріалу.

Таблиця 6.5 - Зміщення положення рівня Фермі, зміна ємності ОПЗ і питомої ємності біовуглеців у результаті УЗ опромінення

Вид АВ	$\Delta F$ , еВ	$\Delta C_{SC}$ , Ф/Г ( $U_{зм} = 0$ В)	$\Delta C$ , Ф/Г
БАУ	0,2	56	99
АВС+АВЛ	0,15	69	59
АВЖ	0,1	17	16

Таким чином, проведені дослідження показали додатне значення зміщення мінімуму на вольт-фарадних залежностях та суттєве зростання ємності ОПЗ після УЗ обробки для усіх видів біовуглеців. Такі ефекти дозволяють зробити висновок, що УЗ обробка спричинює зміну топології енергетичних рівнів, а саме відбувається зміщення рівня Фермі в енергетичну область з більшою густиною електронних станів. Як наслідок маємо як збільшення питомої ємності матеріалів, так і зменшення їхнього внутрішнього опору. Отже, зростання питомої ємності біовуглеців добре корелює зі зміною їхнього енергетичного стану [457, 458].

### **6.2.2 Вплив ультразвукового модифікування на здатність до накопичення заряду і електронну будову високопористих вуглеців**

У якості електродних матеріалів систем накопичення заряду і ємнісної деіонізації води найчастіше використовують високопористі вуглецеві матеріали. Робоча напруга таких систем обмежена напругою розкладання водного розчину або електроліту, тому, наприклад, суперконденсатори з електролітом на основі водного розчину КОН працюють за напруг до 1,0 В, використання апротонного електроліту дає підвищення напруги до 2,5 В, а електроліти на основі іонних рідин – до 3,5 В [459]. Однак, електрична ємність системи залежить від доступних пор у структурі вуглецевого матеріалу для іонів електроліту [460]. Розподіл пористої структури за розмірами пор у значній мірі впливає на кінетику процесів заряду-розряду ПЕШ. Пориста структура, як це було показано у розділі 5, буде залежати не лише від способу отримання АВ, але і від умов і способів його подальшої модифікації. У зв'язку з цим вивчення методів зміни морфології поверхні і пористої структури АВ є особливо актуальним для прогнозування ефективності їх практичного використання у якості матеріалів електродів систем, які працюють на ПЕШ. У попередньому параграфі показано, що УЗ опромінення є причиною зростання питомої електричної ємності, причому це зростання зумовлене в першу чергу дією УЗ

на електронну підсистему вугільного матеріалу. Наслідком дії УЗ є зсув рівня Фермі в енергетичну область з більшою густиною делокалізованих електронних станів. Але щоб узагальнити цей висновок для широкого класу пористих вуглецевих матеріалів, необхідно провести детальний аналіз впливу УЗ опромінення на інше високопористе вугілля, яке володіє контрольованими параметрами.

Теоретичне дослідження УЗ обробки мікроскопічного об'єкта з нанорозмірними порами було описано у [461]. Було показано, що додатковий тиск, створюваний УЗ хвилями всередині пори, значно вищий, ніж зовнішній тиск на об'єкт. Це може як знищити частинку, так і змінити її внутрішню структуру. Оскільки частинки АВ не належать до твердих матеріалів, то зміна внутрішньої структури є дуже ймовірним процесом. Цей висновок підтверджується даними роботи [462]. Було показано, що процес УЗ обробки може викликати перестановку та упорядкування локальної області вуглецю, таким чином утворюючи графітні нанодомени, присутність яких модифікує Раманівські спектри і, зокрема, спричинює сильне зростання інтенсивності смуг  $D$  і  $G$  в них. Також у [462] показано, що після УЗ впливу кількість порушених зв'язків і станів  $sp^3$  стала меншою.

На основі досліджень, викладених у параграфі 5.1.2 можна зробити основні висновки про ефективність УЗ впливу на структуру високопористих матеріалів. Отже, у результаті аналізу отриманих рентгенодифракційних даних встановлено, що УЗ обробка спричинює досить суттєві зміни атомної структури зразків. Ці зміни, насамперед, виявляються у зміні інтенсивності та зміщенні максимуму смуги графітоподібної фази в бік лінії (002) графіту. Оцінена з порівняння інтенсивностей розмитої смуги та основного максимуму об'ємна частка графітоподібної фази збільшується від 55 % до 65 % для вугілля марки Norit DLC Super 30 і від 60 % до 70 % для вугілля марки Norit DLC Supra 30. Крім того, спостерігається незначне зменшення міжшарової відстані  $d$  та збільшення розмірів графітоподібних кластерів, що вказує на збільшення ступеня атомного упорядкування. Таким чином, УЗ обробка призводить до



збільшення ступеня графітизації вуглецевого матеріалу і, відповідно, до збільшення його густини. А це мало би вплинути на електронну підсистему і на здатність накопичувати електричний заряд у ПЕШ.

Зміна питомої ємності АВ Norit DLC Super 30 і Norit DLC Supra 30 внаслідок УЗ впливу впродовж 10 хв у кавітаційному режимі у неорганічному і органічному електроліті наведена у табл. 6.6. Як видно з неї, питома ємність матеріалу після УЗ обробки зростає у більшості випадків, хоча і не так суттєво, як для біовуглеців [463].

Таблиця 6.6 - Питома ємність високопористого АВ

Вид АВ	С, Ф/Г	
	30% КОН	1 М (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub>
Norit DLC Super 30 вихідне	136 ± 5	90 ± 3
Norit DLC Super 30 після УЗ	141 ± 5	91 ± 3
Norit DLC Supra 30 вихідне	107 ± 4	70 ± 3
Norit DLC Supra 30 після УЗ	121 ± 5	81 ± 3

Порівняння ємності у водному і неводному електроліті для обох видів вугілля може бути приблизно описано за допомогою наступного співвідношення:

$$C_{\text{неводн.}} = (0,65 \pm 0,02)C_{\text{водн.}} \quad (6.8)$$

При цьому це співвідношення практично не змінюється після УЗ впливу.

Отримане співвідношення має коефіцієнт, який є близьким до отриманого у роботі [464] (0,54±0,09) при порівнянні органічного і кислотного водного електролітів і дещо перевищує значення цього коефіцієнту з роботи [465] (0,44). Це може бути зумовлено як умовами експерименту, різними

властивостями вугілля, так і тим, що у [465] був використаний неводний електроліт на основі пропіленкарбонату, а не ацетонітрилу, як у нас чи у роботі [464].

Виявлене збільшення питомої ємності АВ після УЗ впливу може бути викликане, як і у випадку біовуглеців, зміною електронної підсистеми вугілля. На це питання може дати відповідь дослідження імпедансних залежностей.

Побудовані експериментальні діаграми Найквіста (рис. 6.10 і рис. 6.11) мають типовий вигляд для домінуючого ємнісного процесу на межі розділу електрод/електроліт. Для залежностей такого типу значення псевдоємності може досягати 5–10 % від загальної ємності [466].

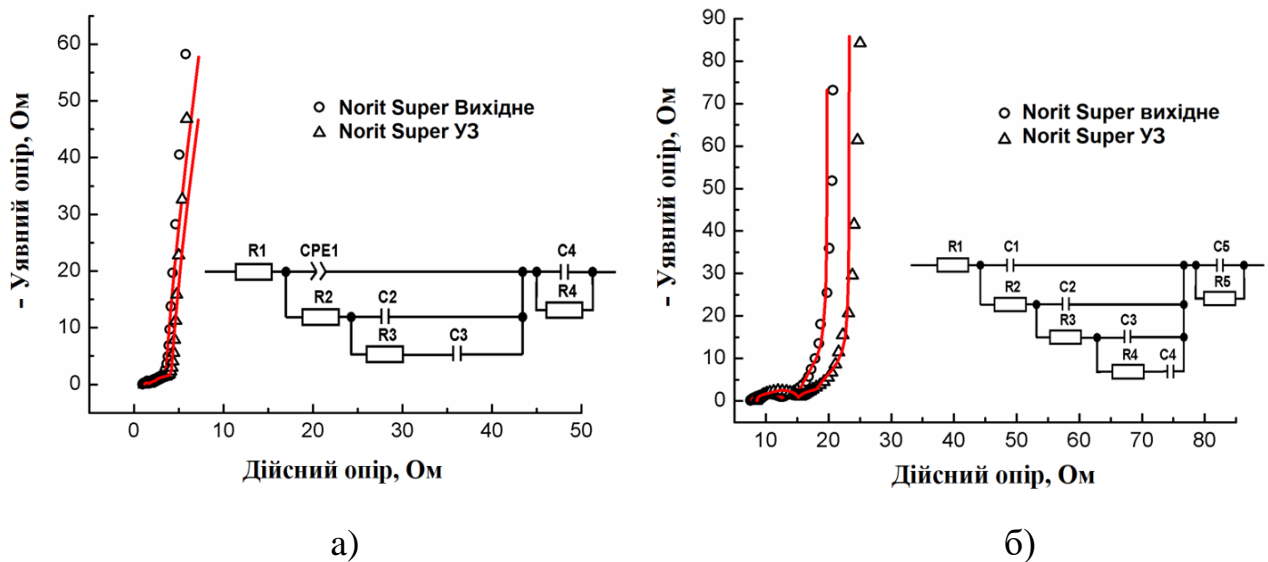


Рисунок 6.10 - Діаграми Найквіста для вугілля марки Norit DLC Super 30 у 30 % водному розчині КОН (а) та у 1 М  $(C_2H_5)_4NBF_4$  в ацетонітрилі (б) Точками представлені експериментальні залежності, а суцільні лінії – промодельовані за еквівалентними електричними схемами, які наведено на вставках

Більш детальний зв'язок між структурою та ємнісними параметрами досліджуваного вугілля можна встановити, якщо змодельовати імпедансні дані за допомогою еквівалентних електричних схем. Аналіз подібних даних, проведений у [463], показав, що такі дані не можуть бути змодельовані класичною схемою де Леві [456], а схемою з приєднаною паралельно RC-ланкою, яка відображає процеси у ОПЗ у твердому тілі.

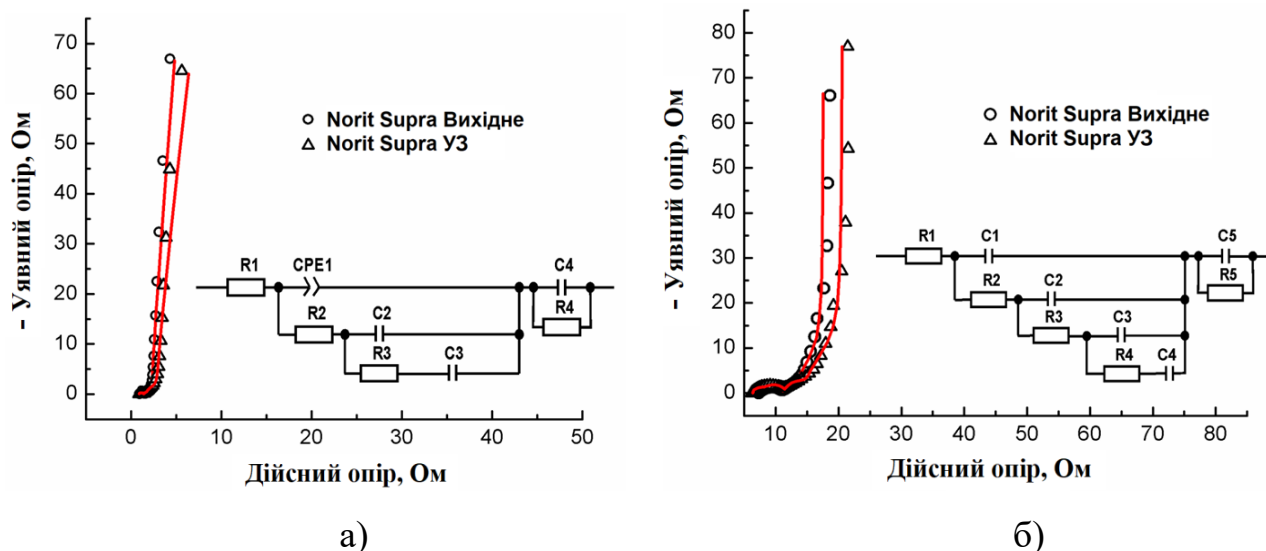


Рисунок 6.11 - Діаграми Найквіста для вугілля марки Norit DLC Supra 30 у 30 % водному розчині KOH (а) та у 1 М  $(C_2H_5)_4NBF_4$  в ацетонітрилі (б) Точками представлені експериментальні залежності, а суцільні лінії – промодельовані за еквівалентними електричними схемами, які наведено на вставках

Розраховані параметри еквівалентних електричних схем для напруги зміщення 0 В, які наведено на вставках рис. 6.10 і рис. 6.11, подано у табл. 6.7 і табл. 6.8. У цих таблицях опори мають розмірність Ом, а ємності – Ф/г.

Таблиця 6.7 - Параметри еквівалентної електричної схеми для досліджуваних АВ, електроліт - 30 % водний розчин KOH

Активоване вугілля	R1	CPE1		R2	C2	R3	C3	R4	C4
		T	P						
Norit DLC Super 30 вихідне	1.009	0.036	0.800	1.204	21,2	2.443	62,8	0.601	251
Norit DLC Super 30 після УЗ	1.177	0.034	0.756	1.454	13,2	2.394	80,2	0.435	295
Norit DLC Supra 30 вихідне	0.961	0.038	0.882	0.455	28,2	2.548	28,4	0.510	191
Norit DLC Supra 30 після УЗ	0.878	0.051	0.870	0.737	21,2	4.005	35	0.494	217

Таблиця 6.8 - Параметри еквівалентної електричної схеми для досліджуваних АВ, електроліт - 1 М  $(C_2H_5)_4NBF_4$  в ацетонітрилі

Активоване вугілля	R1	C1	R2	C2	R3	C3	R4	C4	R5	C5
Norit DLC Super 30 вихідне	7.722	0.0938	3.216	7,74	4.274	37,7	28.170	26,2	1.720	151
Norit DLC Super 30 після УЗ	8.599	0.0524	4.631	6,5	4.398	31	19.870	33	2.085	158
Norit DLC Supra 30 вихідне	7.431	0.0722	2.606	5,92	3.607	30,6	26.900	21,6	1.134	167
Norit DLC Supra 30 після УЗ	6.380	0.1684	3.296	8,04	5.185	38,4	29.840	31,8	1.916	276

Вкладу пор певного розміру на формування ПЕШ відповідає певна RC-ланка. При моделюванні імпедансу досліджуваних видів вугілля у водному електроліті використано також і елемент сталої фази ємнісного типу (CPE) [456]. Він моделює розподілену ємність, зумовлену наявністю вакансій або домішкових дефектів, які забезпечують провідність вуглецевого матеріалу при кімнатній температурі.

У [467] показано, що для еквівалентної схеми, яка моделює поведінку АВ в органічному електроліті (вставка на рис. 6.10 б) і рис. 6.11 б)) ланка R1-C1 відповідає опоріві електроліту і ємності ПЕШ макропор, ланка R2-C2 – мезопор, R3-C3 – мікропор радіусом 1–2 нм, а R4-C4 – мікропор розміром до 1 нм. Як видно з табл. 6.8, саме дві останні ємності і визначатимуть основний вклад у ємність вугілля. Причому, мікропори з радіусом менше 1 нм хоча і не дають значного вкладу у питому поверхню згідно з рентгенівськими даними, але мають значний вплив на формування ПЕШ [468, 469].

Важливим фактом є зміна параметрів, що відповідають опоріві та ємності ОПЗ у твердому стані. Це R4 та C4 у випадку водного електроліту (табл. 6.7) та R5 та C5 для неводного електроліту (табл. 6.8). Як видно з даних таблиць,

значення диференціальної ємності  $C_{SC}$  ОПЗ та шунтуючий її опір  $R_{SC}$  змінюються в результаті дії УЗ. Це може бути пов'язано як зі зміною густини станів на рівні Фермі, так і його положення. Перше видно із зміни значень параметрів  $C_{SC}$ . З іншого боку, УЗ обробка призводить до змін  $R_{SC}$ , які відрізняються від характеру зміни  $C_{SC}$  і не можуть бути просто пов'язані зі зміною густини станів  $D(F)$ . Фізична причина цього, швидше за все, полягає в тому, що домінуючий внесок у значення  $R_{SC}$  вносять не концентрація делокалізованих електронів, а їх рухливість, яка залежить від фрактальної структури вуглецю та топології домішок, які формують приповерхневі енергетичні рівні.

Якісне та кількісне визначення домішок у досліджуваних активованих вугіллях проводили за допомогою скануючого електронного мікроскопа з камерою низького тиску та системою рентгенівського мікроаналізу REMMA-102-02. Було встановлено, що УЗ обробка незначно змінює дисперсність та морфологію частинок. У той же час ця обробка істотно змінила кількість домішок у приповерхневих шарах матеріалів (рис. 6.12 і рис. 6.13).

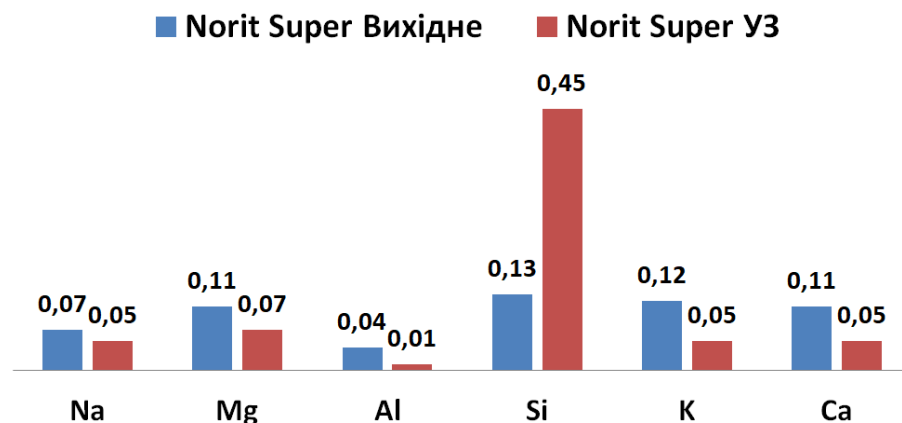


Рисунок 6.12 - Вміст домішок (в ат. %) в АВ Norit DLC Super 30 до та після УЗ впливу

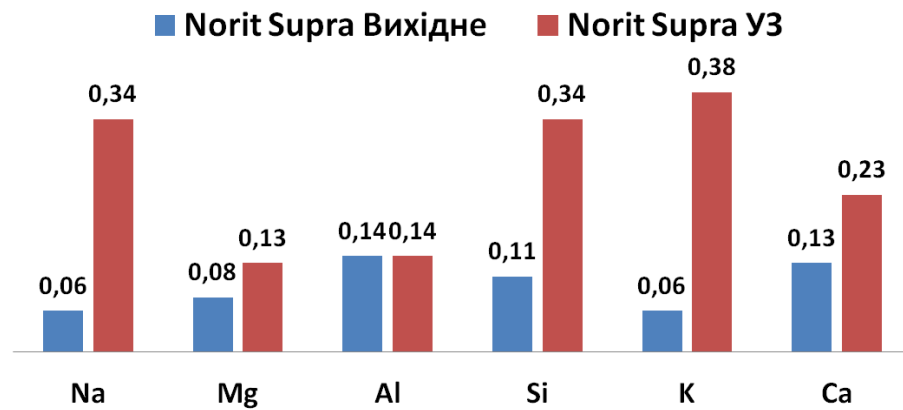


Рисунок 6.13 - Вміст домішок (в ат. %) в АВ Norit DLC Supra 30 до та після УЗ впливу

В АВ Norit DLC Super 30 вміст усіх домішок, крім Кремнію, після УЗ впливу зменшується. Така ситуація з активованим вугіллям та тими ж домішками спостерігалась у [462]. Домішкова підсистема у вугіллі Norit DLC Supra 30 поводиться інакше. Збільшується вміст майже всіх домішок у приповерхневому шарі. Особливо збільшує вміст *Na* і *K*. Така ситуація з тими ж елементами описана в [470] під час УЗ обробки кремнію.

Отже, модифікація АВ за допомогою УЗ сприяє зміні густини станів делокалізованих носіїв заряду на рівні Фермі. Це дає можливість максимально розблокувати ємність Гельмгольца. Зростання ємності області просторового заряду порівняно з отриманням великої площі поверхні є в більшості випадків кардинальним фактором. Крім того, встановлено таке явище, як перерозподіл домішок у приповерхневій області частинок вуглецю. Тобто УЗ обробка може бути використана для цілеспрямованого перерозподілу домішок і модифікації топології їхніх енергетичних станів [471].

### 6.2.3 Вплив ультразвукового модифікування на здатність до накопичення заряду біовуглецями при катодній та анодній поляризації

Швидке зростання глобального споживання енергії вимагає пошуку все нових джерел її генерування та накопичення. Ці джерела мають бути

екологічно чистими, компактними, ефективними і дешевими. Використання в найближчому майбутньому енергії вітру чи сонячної енергії не може бути єдиною заміною викопному паливу через свою непостійність, а часто і через низький коефіцієнт корисної дії. Такі постійні джерела електроенергії, як батареї та СК, є важливим доповненням до цих нетрадиційних джерел енергії і тому залишаються необхідними елементами енергетичних систем. Сучасна електрохімічна енергетика скеровує свої зусилля на створення і вдосконалення електрохімічних пристроїв з високими як енергетичними, так і потужнісними характеристиками. З цієї точки зору найбільшого інтересу заслуговують конденсатори на принципі КПЕШ або СК. У більшості випадків як матеріали електродів СК використовують АВ, вуглецеві нанотрубки, сажу, вуглецеві наноматеріали і графенові структури, електропровідні полімери і полімерновуглецеві композити [472-474]. Ще одним кроком у розвитку електрохімічних джерел живлення є створення асиметричних або гібридних суперконденсаторів [475, 476]. Поява таких систем зумовлена тим, що для вирішення багатьох задач енергії СК чи потужності акумуляторів недостатньо. Це добре ілюструє рис. 6.14, з якого видно, що гібридні та асиметричні СК володіють більшою потужністю, ніж традиційні акумулятори, паливні елементи і симетричні СК.

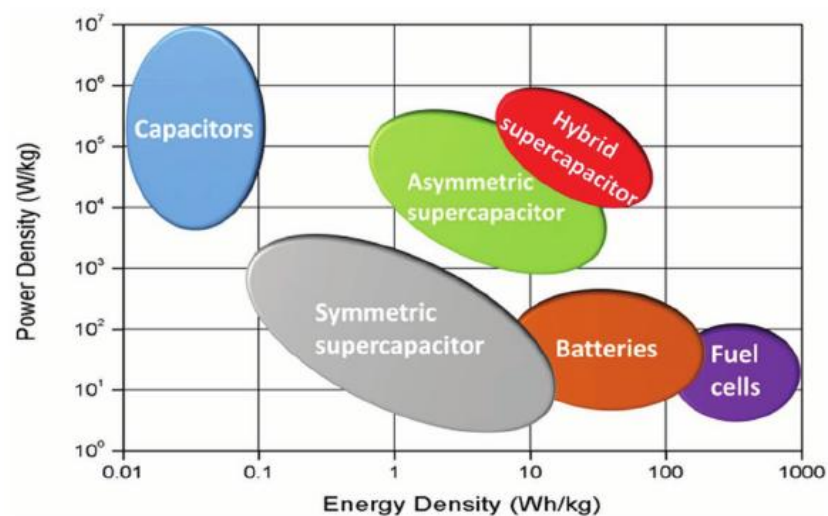


Рисунок 6.14 - Діаграма Рагоне для різних видів конденсаторів та джерел живлення [476]

Традиційно постає питання, чи усі широко вживані матеріали для КПЕШ мають перспективу застосування у таких конденсаторах. І чи існують якісь методики покращення характеристик матеріалів з точки зору асиметризації їхніх поляризаційних властивостей. Саме розгляду цього другого питання і присвячено роботу [477].

Дослідження проводили з біовуглецьми АВС+АВЛ, синтезованими з кукурудзяних стебел і листя, АВЖ, синтезованими з бурякового жому, і з промислового вугілля БАУ. У роботі [478] показано, що АВ з біосировини для електродів СК ефективно модифікується УЗ, внаслідок чого покращуються його характеристики – зростає питома ємність і зменшується опір. Оскільки схожі результати отримано і для інших видів матеріалів, наприклад для тальку [479], було прийнято рішення для виготовлення несиметричних СК використати біовуглець після УЗ впливу. Тривалість впливу УЗ становила як і для багатьох попередніх випадків 10 хв за потужності випромінювання 30 Вт.

Після висушування оброблених біовуглеців їх просівали на просівній машині і відбирали фракцію 40–63 мкм. Саме цю фракцію використовували для виготовлення електродів СК. Оскільки СК був несиметричним, то протиелектродом для виготовленого дослідного електрода був також вугільний електрод з на порядок більшою активною масою, виготовлений з високоефективного вугілля для суперконденсаторів марки Norit DLC Supra 30. Електролітом для конденсаторів служив 30 % водний розчин гідроксиду калію. Питому ємність визначали на основі вимірювань гальваностатичного заряду/розряду суперконденсаторів.

На рис. 6.15 зображено один з циклів заряду-розряду постійним струмом дослідного зразка несиметричного конденсатора з АВ АВС+АВЛ. Зміна напруги на електродах конденсатора, як і у випадку симетричного СК (рис. 6.4) має квазілінійний характер. Це вказує на нефарадеївську природу накопичення заряду. Причому, така поведінка характерна як для анодної, так і для катодної поляризації СК.



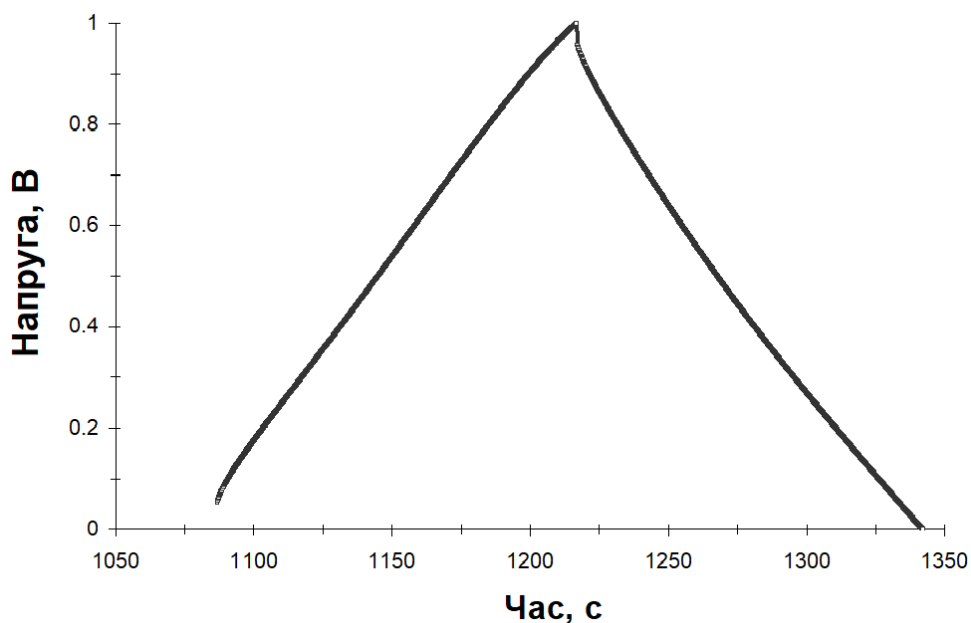


Рисунок 6.15 – Цикл заряду-розряду постійним струмом дослідного несиметричного СК з вугілля АВС+АВЛ, анодна поляризація

Дослідження несиметричних СК з досліджуваних видів біовуглеців показало, що при використанні обробленого за допомогою УЗ впродовж 10 хв АВ як матеріалу катода отримуємо питому ємність меншу, ніж при використанні цього матеріалу у якості анода (табл. 6.9).

Таблиця 6.9 - Питома ємність досліджуваних видів біовуглеців після УЗ впливу 10 хв

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

Отже, нанопористі біовуглеці після УЗ модифікування мають несиметричні властивості при поляризації потенціалами різного знаку.

Особливістю такої поведінки є зростання питомої ємності при використанні такого АВ як матеріалу для виготовлення від'ємного електрода несиметричного конденсатора. Цей факт є дуже важливим, оскільки все більше починають знаходити застосування гібридні СК різних електрохімічних систем і у більшості з них електроди з АВ використовують як анод (рис. 6.16) [475].

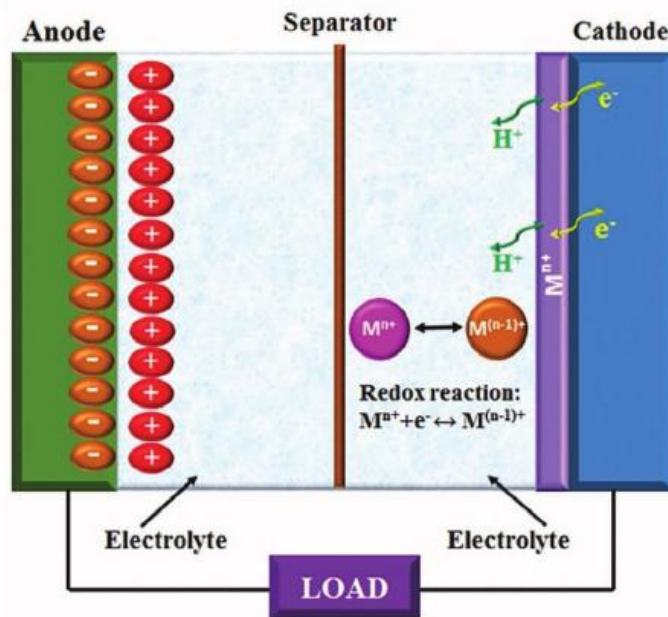


Рисунок 6.16 - Типова схема роботи гібридного СК [475]

Отже, для синтезованих біовуглеців властива викликана УЗ опроміненням асиметризація вольт-фарадних характеристик при додатній і від'ємній поляризації. При цьому значне зростання питомої ємності у анодній області потенціалів до 163 Ф/г, 172 Ф/г і 214 Ф/г відповідно для БАУ, АВ з бурякового жому АВЖ та кукурудзи АВС+АВЛ забезпечує їх безальтернативну ефективність при застосуванні в якості від'ємного електрода несиметричного СК.

#### 6.2.4 Дослідження ефективності використання трибоадгезійної сепарації дрібнодисперсних вугільних порошків

В умовах ринкової економіки і бурхливого науково-технічного прогресу роль нових технологій важко переоцінити. Сучасна історія розвитку

суспільства – це історія розробки та впровадження нових технологій. Серед них найважливіше місце займають технології, пов'язані з використанням електромагнітних полів. Зокрема, технології, засновані на силовій дії електричного поля на заряджені частинки матеріалів, знаходять застосування при очищенні димових газів від частинок золи, при електрофарбуванні і нанесенні порошкових полімерних покриттів, у процесах електрографії, сепарації диспергованих матеріалів на фракції, збагаченні руд, видаленні мікробіологічних забруднень чи синьо-зелених водоростей тощо. Успішне вдосконалення електронно-іонних технологій дозволило застосувати для вказаних цілей електричні методи сепарації, використовуючи відмінності у властивостях компонентів вихідних матеріалів по електропровідності і діелектричній проникливості [480–484]. Крім того, суха електросепарація не вимагає використання води з подальшим очищенням стічних вод і характеризується найменшою запиленістю повітря, бо пил затримується всередині сепаратора електричним полем.

У зв'язку з розвитком порошкової металургії і широким використанням частинок певного розміру в хімічній, електротехнічній та інших галузях промисловості, сепарація сухими методами тонкоподрібнених матеріалів мікронних і субмікронних розмірів є дуже актуальним завданням [480, 485]. З точки зору створення високоефективних джерел живлення, СК і систем ємнісної деіонізації води також важливим є перехід до субмікронних, а навіть нанорозмірних частинок [486, 487]. Однак, дрібнодисперсні порошкові матеріали у [486, 487] були отримані за принципом «знизу-вгору», який полягає у «побудові» частинок порошку з більш дрібних об'єктів (атомів чи молекул) за допомогою хімічного синтезу. У промисловому виробництві для здешевлення і збільшення його екологічності більш раціональним виглядає отримання дрібнодисперсних порошоків за принципом «згори-вниз», який полягає у синтезі макропорошків, подрібненні його певним методом і розділенні далі на фракції таких розмірів, які необхідні для вирішення конкретної задачі.

Тому метою цієї частини роботи було одержання АВ з рослинної сировини, виготовлення електросепаратора для розділення вугілля на фракції та визначення електроємнісних характеристик вугілля кожної фракції як матеріалу електродів СК і систем ємнісної деіонізації води.

Дослідження проведено з активованим біовуглецем АВБ, синтезованим з березової стружки парогазовою активацією за температури  $800 \pm 5$  °С. Для експериментальних досліджень вугілля подрібнювали механічним способом у кульовому млині і просівали через набір сит на просівній машині. Оскільки просівна машина мала сито з найменшим розміром вічок 40 мкм, то фракція, яка проходила через це сито, використовувалася як вихідний матеріал для подальшого розділення на фракції за допомогою виготовленого сепаратора. Всі решта фракції піддавалися повторному перемелюванню. Кожну відібрану фракцію вугілля використовували для виготовлення електродів СК. Електролітом таких КПЕШ служив 30 % водний розчин КОН. Питому ємність визначали на основі вимірювань гальваностатичного заряду/розряду СК.

Традиційний електросепаратор має у своєму складі найчастіше три частини – зона подачі матеріалу, зона заряджання і зона сортування. Але процес заряджання частинок порошку є ключовим фактором у сепараторі. Для розділення частинок АВ за розмірами після аналізу робіт [480, 488, 489] було обрано трибоадгезійний метод, а конструкцію сепаратора обрано барабанного типу. Дослідження трибоадгезійного методу сепарації показало можливість ефективного використання зарядів, які виникають внаслідок тертя, і сил молекулярної взаємодії для розділення дрібнодисперсних матеріалів як за розмірами частинок, так і за складом речовини.

Регулюючи величину сил адгезійної взаємодії, можна у широких межах змінювати сепараційні властивості розділюваних порошків. Вирішальне значення при цьому має електрична складова сили адгезії частинок порошків, змінювати величину якої можна шляхом підсилення ступеня електризації цих частинок. Останнє досягається зміною їх електрофізичних властивостей,

поверхневого складу частинок, числа контактів і амплітуди вібрації та інших факторів.

Опишемо процес трибоадгезійної сепарації, який характеризується рівнянням суми сил, що діють на частинку, яка знаходиться на поверхні обертового барабана сепаратора [490].

$$F = F_m + F_e + F_T + F_C \quad (6.9)$$

Векторна діаграма цих сил показана на рис. 6.17. Для відриву частинки від барабана необхідно, щоб вектор  $r$  рівнодійної всіх сил, які діють на неї, був більшим від нуля, і направленим від барабана назовні. З рис. 6.17 видно, що мінімальне значення рівнодійної всіх сил буде в точці  $D$ . Частинки, що не відірвалися у цьому місці, утримуються на поверхні барабана і знімаються з нього щіткою або скребком.

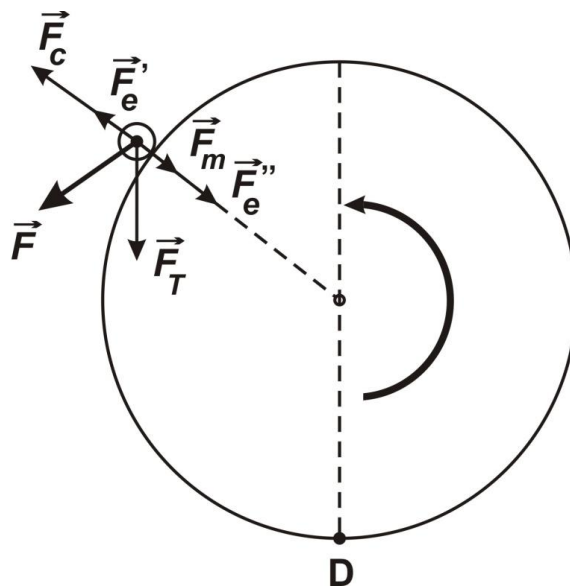


Рисунок 6.17 - Векторна діаграма сил, що діють на частинку, яка знаходиться на поверхні барабана

Проаналізуємо сили, записані у рівнянні (6.9).

$F_m$  - молекулярна складова сили адгезії, зумовлена в основному середнім діаметром частинок  $d_p$ :

$$F_m = A d_p \quad (6.10)$$

Вона проявляється ще до безпосереднього контакту частинок і залежить від площі істинного контакту, матеріалу частинок, стану поверхонь, що стикаються, вологості навколишнього середовища тощо. Тому множник  $A$  є складною функцією багатьох параметрів.

$F_e$  - електрична складова сили адгезії, яку можна представити двома доданками  $F_e''$ ,  $F_e'$ :

$$F_e = F_e' + F_e'' = 2\pi\sigma_S^2 S_k + \frac{q_0^2}{l^2} \quad (6.11)$$

де  $\sigma_S$  - поверхнева густина зарядів частинок;

$S_k$  - площа контакту частинок;

$q_0$  - початковий заряд частинки;

$l$  - відстань між зарядом частинки і індукованим ним зарядом на поверхні підкладки.

Перший доданок у (6.11) - сила взаємодії, зумовлена ПЕШ, який утворюється в місці контакту, а другий - сила дзеркального відображення (кулонівська сила), що є силою взаємодії заряду (рівномірно розподіленого по сферичній частинці) з металом підкладки. Виникнення цього заряду пов'язане з електризацією частинки.

$F_T$  - сила тяжіння, що діє на частинку, яка знаходиться на поверхні барабана, вона залежить від розмірів і густини частинки. Ця сила визначається з формули:

$$F_T = \frac{\pi d^3}{6} \rho g \quad (6.12)$$

$F_C$  - відцентрова сила, що діє на частинку, яка знаходиться на поверхні обертового барабана. Зі збільшенням лінійної швидкості обертання барабана ця сила істотно впливає на частинку:

$$F_C = \frac{2mv^2}{D} \quad (6.13)$$

де  $m$  – маса частинки,

$v$  – лінійна швидкість обертання барабана,

$D$  – діаметр барабана.

З формули (6.10) і (6.12) випливає, що відношення сили тяжіння до молекулярної сили адгезії пропорційне квадрату діаметра частинок (якщо допустити, що коефіцієнт  $A$  не залежить від діаметру) і різко зменшується зі зменшенням величини частинок. З цього співвідношення визначається граничний діаметр частинок, нижче якого молекулярна сила адгезії перевищує силу тяжіння:

$$d_p = \sqrt{\frac{6A}{\pi g \rho}} \quad (6.14)$$

При подальшому зменшенні розміру частинки молекулярна сила адгезії проявляється сильніше і переважає над іншими силами, що діють на частинку, яка знаходиться на поверхні барабана сепаратора. У результаті цього окремі тонкоподрібнені речовини (графіт, тальк, каолін тощо) набувають здатність, подібно до рідин, що змочують поверхню, міцно прилипати до твердих поверхонь.

Але, як вказувалося вище, в адгезії істотну роль крім статичних грають і електричні сили. Електрична складова сили адгезії являє собою суму сили взаємодії, зумовленої ПЕШ, що виникає у місці контакту, і сили взаємодії заряду частинки з матеріалом підкладки. Виникнення цього заряду пов'язано з

попередньою електризацією частинок. Заряди частинок можуть виникати при зіткненні як різнорідних, так і однорідних матеріалів. Електричні сили, зумовлені дзеркальним відображенням, значно більші від молекулярних сил і сил взаємодії ПЕШ. Тому ними, в основному, визначаються сили адгезії при трибоадгезійній сепарації. Взаємодія заряджених частинок з поверхнею підкладки особливо сильно проявляється в початковий момент їх контакту з поверхнею. Тривалість дії сил дзеркального відображення залежить від поверхневих властивостей дотичних тіл, стану середовища (вологість, температура), розмірів частинок. Якщо поверхня незаземлена або непровідна і мала вірогідність витоку зарядів (наприклад, за рахунок іонізації повітря), то сили дзеркального відображення можуть досить довго здійснювати адгезію частинок [490]. У трибоадгезійних сепараторах поверхні барабана і лотка подачі матеріалу заземлені. Однак вони завжди покриті найтоншим шаром порошку, який сепарується, або плівкою окисленого металу, що ускладнює відтік трибозарядів частинок. Так як останні знаходяться на барабані менше 1 с (при діаметрі барабана 300 мм і за оптимальної швидкості обертання його близько 1 м/с [488, 490]), то очевидно, що величина сили дзеркального відображення є значною і дія її продовжується протягом цього періоду.

Розрахунок зарядів частинок складний, оскільки заряд залежить від таких факторів, як гранулометричний склад і форма частинок, а ще потрібно враховувати їх вологість, ступінь забрудненості поверхні частинок сторонніми речовинами і адсорбованими атомами газів, тощо [489, 491, 492]. У металевих частинках величина заряду зростає пропорційно квадрату їх радіусу. Застосувати це твердження до частинок напівпровідників і діелектриків, які характеризуються в основному довільною формою, не можна. У зв'язку з цим величини зарядів визначаються в основному експериментальним шляхом.

Істотний вплив на величину заряду має також вологість матеріалу. Зазвичай сепарація проводиться при відносній вологості повітря 55–60 % [489]. При більшій вологості частинки покриваються плівкою води, що запобігає можливості збільшення заряду за рахунок контакту. У цьому випадку сили



адгезії збільшуються за рахунок капілярних сил, які знижують сипучість матеріалу. Зарядження таких матеріалів не ідентичне в часі. Великий вплив завдає також ступінь забруднення поверхні частинок. У цьому випадку зарядження можливо як за рахунок поверхнево-активних речовин, які змінюють фізико-хімічні властивості матеріалів, так і зміни механізму зарядження. Для збільшення заряду частинок і ефективного розділення вугільного порошку згідно даних [493] потрібно перед розділенням нагрівати матеріал до повного осушення.

Збільшенню величин трибозарядів, окрім нагріву порошоків, сприяє також застосування вібрації при переміщенні частинок площиною лотка подачі матеріалу, що супроводжується підвищеним числом контактів частинок з твердою поверхнею. Як відомо, трибозаряди, що утворюються на частинках при розпиленні, терті або ударі об тверді поверхні, досягають значних величин [494] (для частинок діелектриків діаметром 114 мкм, при довжині лотка 80 см, заряд досягає  $3 \cdot 10^{-1}$  Кл/г). Величини зарядів, що отримують частинки при русі лотком, залежить від швидкості їх переміщення і від амплітуди вібрації лотка.

Остання регулюється напругою, що подається на електромагніт вібратора, і отвором між якорем котушки вібратора і нижньою поверхнею лотка. Кут нахилу лотка до горизонталі беруть  $30\text{--}35^\circ$  [494]. При збільшенні амплітуди вібрації (від 1 до 8 мм) величина зарядів частинок різної величини збільшується до певної межі, після чого практично не змінюється. Встановлено, що при інтенсивній вібрації окремі частинки не тільки перекочуються на поверхні лотка, але і зависають в повітрі протягом більшої частини вібраційного циклу. Завдяки цьому забезпечується велика швидкість відриву частинок від поверхні лотка і велика сила удару їх при подальшому зіткненні з лотком. Збільшення заряду частинки при ударі об тверду поверхню можливе також за рахунок збільшення площі контакту і руйнування поверхневих плівок. Все це дозволяє забезпечити величину трибозарядів, достатню для сепарації.

Проведені нами раніше дослідження [495] показали, що зі збільшенням швидкості відриву (за рахунок амплітуди вібрації) і числа контактів

трибозаряди частинок збільшуються. При цьому заряди дрібних частинок виявилися більшими, ніж заряди великих, так як у перших при одній і тій же довжині вібротка число контактів з його поверхнею більше. Збільшення заряду супроводжується збільшенням сили адгезії дрібних частинок, у зв'язку з чим вони добре утримуються на поверхні барабана сепаратора. Вихід зазначеної фракції при попередній зарядці частинок за допомогою вібротка в 3 рази більший від виходу частинок, що заряджаються тертям одна об одну або об лоток і в 5–7 разів більший від виходу незаряджених частинок, що надходять з бункера безпосередньо на барабан. Значний вплив на зарядження частинок має матеріал лотка. Нами досліджувалися підкладки лотка з алюмінію, нержавіючої сталі та пластику. Кращі результати було отримано при застосуванні алюмінію, а застосовувати підкладку лотка з непровідних матеріалів не рекомендуємо, оскільки при терті по них сепарованих частинок виникають значні статичні заряди, які порушують стабільність зарядки частинок.

Для усунення впливу зовнішніх електричних впливів на трибозарядку частинок і забезпечення уніполярності їх зарядів поверхня лотка заземлюється. Слід зазначити, що однойменно заряджені частинки не злипаються, завдяки чому поліпшуються умови їх сепарації.

Величина заряду частинок також залежить від їх розміру і форми. У дрібних частинок з розвиненою поверхнею, особливо дрібніших 40 мкм - величини зарядів більші, ніж у великих. Від форми частинки залежить величина площі контакту її з поверхнею підкладки. При розгляді за допомогою мікроскопа нашого вугілля встановлено, що це є частинки неправильної форми, а це значить, що вони мають площу зіткнення з підкладкою більшу, ніж частинки округлої форми, що теж потрібно враховувати при аналізі системи «частинка – барабан», оскільки це сприяє збільшенню майже в півтора рази виходу утримуваної фракції згідно з розрахунками [490].

Провівши аналіз даних [489, 490, 493, 494], врахувавши власні експерименти [495], а також особливості сепараторів [496, 497] і маючи основні

характеристики нашого досліджуваного вугілля, було виготовлено трибоадгезійний барабанний сепаратор з діаметром барабана 280 мм [498, 499]. Обертання барабана здійснювали з частотою 60 – 70 об/хв, що забезпечувало швидкість руху поверхні близько 1 м/с. Частинки вугілля знаходилися на поверхні менше 1 с і тому сила електростатичної взаємодії за рахунок стікання заряду значно не змінювалася. Єдиною невідомою частиною розрахунку залишається величина заряду, яка виникає на частинці при терті, оскільки цей параметр залежить від умов подачі частинок на барабан.

Подача частинок на барабан здійснювали за допомогою вібралотка, який був розміщений під кутом  $35^\circ$  до горизонталі. Лоток виготовлено з алюмінію. Оскільки величина заряду частинок була невідомою, то для зміни траєкторії польоту частинок було використано зовнішнє електричне поле. Для цього у конструкції сепаратора було змонтовано металевий електрод, між ним і поверхнею барабану створювалося зовнішнє поле за допомогою високовольтного блока живлення. Схема виготовленого на основі таких міркувань сепаратора показана на рис. 6.18.

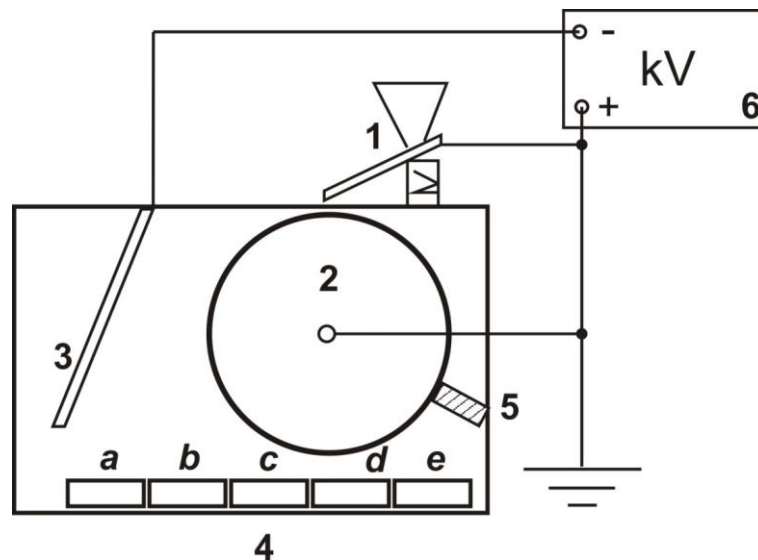
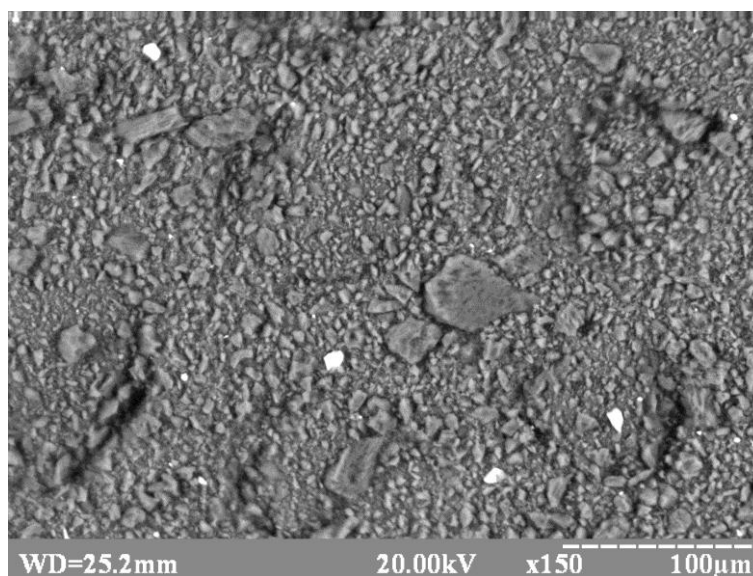
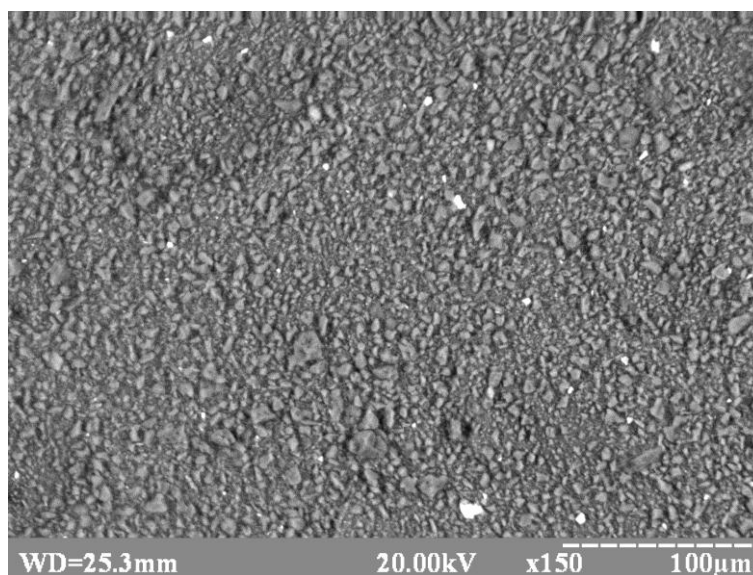


Рисунок 6.18 - Схема електросепаратора для фракціонування порошкового вугільного матеріалу

Подрібнений порошок АВ засипався у лійку, з якої через шибер поступав на вібралоток 1. Скокуючись лотком, порошок заряджався і попадали на барабан 2. Барабан обертася і порошок обертася разом з ним, оскільки утримувалися електростатичними силами адгезії. Для відриву їх від барабана до від'ємного полюсу високовольтного джерела 6 підключали електрод 3. Додатний полюс підключали до барабана і заземлювали. Розділене на фракції вугілля попадало у лотки 4. Для очищення барабану використовували щітку 5.



а)



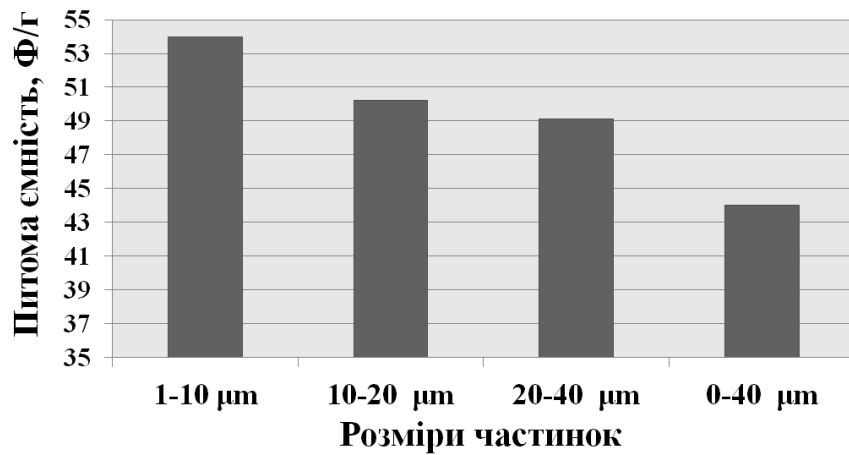
б)

Рисунок 6.19 – СЕМ зображення виділених фракцій вуглецевого матеріалу.

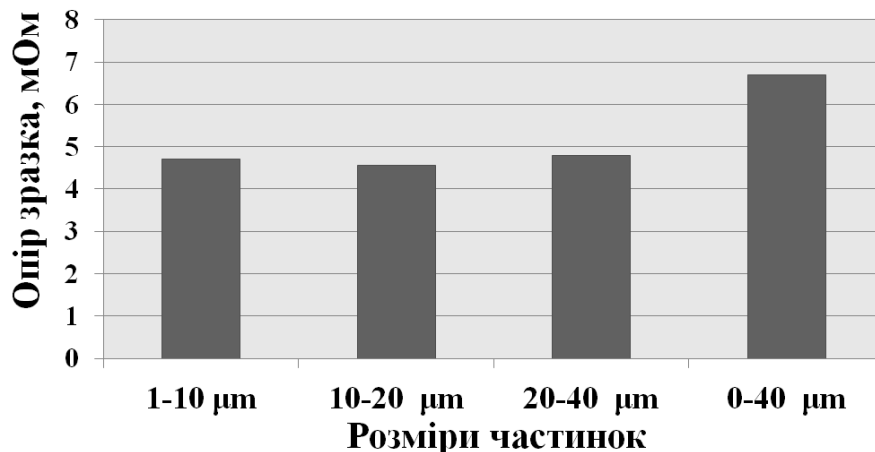
а) вихідне вугілля, б) фракція 1–10 мкм

Експериментальним шляхом встановлено, що без зовнішнього поля частинки вугілля не попадають у лоток 4а. Для того, щоб вони попадали у цей лоток, подавався від'ємний потенціал на електрод 3, оскільки за даними [495, 500, 501] частинки вугілля при трибоелектричному заряджанні мають додатній заряд. Встановлено, що частинки вугілля починають попадати у лоток 4а при напруженості поля у 38 кВ/м.

Фракційний склад визначали за допомогою скануючого електронного мікроскопа РЕММА-102-02. Отримані фотографії вихідного вугілля та фракції з орієнтовними розмірами 1–10 мкм наведено на рис. 6.19 а) і б).



а)



б)

Рисунок 6.20 - Залежність питомої ємності АВ (а) і опору виготовленого з нього СК (б) від фракційного складу

З кожної виділеної фракції вугілля було виготовлено симетричні СК, для яких за формулою (4.3) визначено у результаті дослідження зарядно-розрядних гальваностатичних циклів середнє значення питомої ємності матеріалу. Отримана діаграма показана на рис. 6.20 а). З наведеної діаграми видно, що найбільшу питому ємність має матеріал з розмірами частинок 1–10 мкм. Таке вугілля порівняно із вихідним вугіллям має збільшення цього параметру приблизно на 25 %. Це зумовлено, як вже було встановлено в [487], кращими умовами для руху іонів електроліту – у менших частинках пори мають меншу довжину, а це сприяє кращій адсорбції та міграції. У [487] показано, що поряд із збільшенням ємності зменшується і опір електрода СК. Проведені дослідження опору СК наведено на рис. 6.20 б), який показує, що для усіх виділених фракцій опір електродів є приблизно однаковим, але меншим приблизно на 30 % від опору електродів з вихідного вугілля. Отже, визначальним у зменшенні опору є наявність кращих контактів між частинками, близькими за розмірами до монодисперсних.

### **Висновки до розділу 6**

1. Досліджено можливі причини зміни ємності синтезованих з відходів біовуглеців після УЗ модифікування. Встановлено, що УЗ обробка спричинює зміну фрактальної геометрії поверхні біовуглеців. Але як початкова фрактальна будова, так і фрактальна будова після УЗ не мають чітко визначеної кореляції зі зростанням питомої ємності АВ внаслідок УЗ для усіх досліджених матеріалів.
2. На основі аналізу вольт-фарадних залежностей, отриманих з моделювання діаграм Найквіста, показано, що внаслідок дії УЗ відбувається зсув рівня Фермі в енергетичну область з більшою густиною делокалізованих електронних станів. Така зміна топології енергетичних рівнів є причиною деблокування ємності шару Гельмгольца за рахунок збільшення ємності шару ОПЗ у вуглецевому матеріалі. Відповідний

перерозподіл значень ємностей, які формують ПЕШ, сприяє зростанню питомої ємності вуглецевих матеріалів після впливу УЗ. Запропоновано механізм УЗ модифікації, основна ідея якого полягає в зміні атомної і пористої структури, збільшення графітизації, що впливають на електронну структуру вуглецевих матеріалів, що виникає внаслідок підвищення тиску всередині пор вуглецю відносно тиску ззовні вуглецевої частинки, а також процесів кавітації та прямого впливу УЗ на домішкову підсистему. Показано, що УЗ модифікування покращує параметри біовуглеців для застосування у екологічно безпечних електродних технологіях водопідготовки і накопичення енергії.

3. Досліджено асиметризацію вольт-фарадних характеристик синтезованих біовуглеців, викликану УЗ, за додатньої та від'ємної поляризації. Зростання питомої ємності у анодній області потенціалів до 163 Ф/г, 172 Ф/г та 214 Ф/г відповідно для АВ із берези, кукурудзи та бурякового жому, обумовлює перспективу застосування синтезованого АВ в екологічно безпечній технології виробництва від'ємних електродів гібридних СК.
4. Розроблено конструкцію та виготовлено установку трибоадгезійної аеросепарації з барабанним сепаратором діаметром 280 мм. Частота обертання барабана 60–70 об/хв. Швидкість руху поверхні барабану становить  $\approx 1$  м/с. Для збільшення ефективності сепарування встановлено додатковий електрод, на який подається від'ємний потенціал з високовольтного блоку живлення. Лотки для збору фракцій дозволяють отримувати три фракції сепарованого матеріалу – 1–10 мкм, 10–20 мкм, 20–40 мкм – при напруженості поля електрод-барабан 38 кВ/м. Показано, що термообробка порошків суттєво впливає на величину їх трибозарядів. Для доброго розділення вуглецевих матеріалів необхідно проводити попередню підготовку шляхом висушування при температурі 100–120 °С до встановлення сталої маси вугілля. Екологічна безпечність запропонованої технології фракціонування полягає в тому, що суха електросепарація не

вимагає використання води з подальшим очищенням стічних вод та характеризується найменшою запиленістю повітря, оскільки пил затримується всередині сепаратора електричним полем.

5. З отриманих фракцій активованого вугілля виготовлено електроди СК та визначено питому ємність матеріалів. Встановлено, що найбільшу питому ємність має матеріал з розмірами частинок 1–10 мкм. Таке вугілля порівняно із вихідним вугіллям має збільшення цього параметру на  $\approx 25\%$ , при цьому опір електродів стає на  $\approx 30\%$  меншим, що дає змогу збільшити ресурсоощадність виготовлення СК при однаковій ємності та зменшити техногенне навантаження на довкілля за рахунок зменшення відходів.

Матеріал розділу викладено у публікаціях автора [448, 449, 452, 454, 455, 463, 471, 477, 478, 495, 498, 499].



## 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 ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Харламова Е.В., Малеваный М.С., Пляцук Л.Д. Теоретические основы управления экологической безопасностью техногенно нагруженного региона. *Екологічна безпека*. 2012. № 1. С. 9-12.
2. Шмандій В.М., Шмандій О.В. Екологічна безпека – одна з головних складових національної безпеки держави. *Екологічна безпека*. 2008. № 1. С. 9-15.
3. Состояние мировых земельных и водных ресурсов для производства продовольствия и ведения сельского хозяйства. Управление системами, находящимися под угрозой: доклад ФАО. Москва: Весь Мир, 2012. 310 с.
4. Закон України. Про Загальнодержавну цільову програму «Питна вода України» на 2011-2020 роки. Київ: Відомості Верховної Ради України, 2012. № 24. С. 247.
5. Гончарук В., Білявський Г., Ковальов М., Рубцов Г. Національна екологічна безпека та екологічна паспортизація водних об'єктів. *Вісник Національної Академії наук України*. 2009. № 5. С. 22-29.
6. Старокольцева А.С., Коробейникова О.О., Артамонов В.Н. Забезпечення екологічної безпеки при раціональному використанні природних ресурсів. *Промислова безпека і вентиляція підземних споруд у XXI столітті: Матеріали III Міжнародної Науково-практичної Конференції (Донецьк, 18-19 квітня 2013 р.)*. Донецьк: ДонНТУ, 2013. С. 1-5.
7. Капітальні інвестиції на охорону навколишнього природного середовища за видами природоохоронних заходів: Державна служба статистики України. URL: <http://www.ukrstat.gov.ua/>.
8. Rivero R., Del Rio R. An advanced Technological Strategy for Energy and the Environment. *Strategic Planning for Energy and Environment*. 2000. Vol. 19, № 3. P. 9-24.

9. Печенюк А.В. Тенденції розвитку ринку екологічних інновацій. *Вісник Кам'янець-Подільського національного ун-ту імені Івана Огієнка*. 2013. №8. С. 55-57.
10. Пасько О. А. Физико-химические изменения в водопроводной воде при ее обработке различными способами. *Вода: химия и экология*. 2010. № 7. С. 40-45.
11. Doosti, M.R., Kargar R., Sayadi M.H. Water treatment using ultrasonic assistance: a review. *Proceedings of the International Academy of Ecology and Environmental Sciences*. 2012. Vol. 2 (2). P. 96-110.
12. Гончарук В.В., Маляренко В.В., Яременко В.А. Использование ультразвука при очистке воды. *Химия и технология воды*. 2008. Т. 30, № 7. С. 253-277.
13. Ажгиревич А.И. Интенсификация УФ-технологии обеззараживания воды для локализации негативных воздействий систем водоснабжения на окружающую среду: дис. ... канд. техн. наук: 25.00.36 / Новочеркасская Гос. Мелиоративная Академия. Новочеркасск, 2002. 149 с.
14. Голохваст К.С., Рыжаков Д.С. Перспективы использования электрохимически активированных растворов. *Вода: химия и экология*. 2011. № 2. С. 23-30.
15. Huang Yu.-Ru., Hung Yen.-Con., Hsu Shun-Yao, Huang Yao-Wen, Hwang Deng-Fwu, Huang Yu-Ru. Application of electrolyzed water in the food industry. *Food Control*. 2008. Vol. 19, Issue 4. P. 329-345.
16. Пляцук Л.Д., Рой І.О. Підвищення екологічної безпеки використання водних ресурсів за рахунок магнітогідродинамічної обробки стічних вод. *Екологічна безпека*. 2011. №2. С. 14-16.
17. Бахир В.М. Электрохимическая активация: ключ к экологически чистым технологиям водоподготовки. *Водоснабжение и канализация*. 2012. № 1-2. С. 89-101.
18. Электрохимическая активация: универсальный инструмент зеленой химии / В.М. Бахир и др. Москва: ВНИИМТ, 2005. 176 с.

19. Прилуцкий В.И., Долгополов В.И., Барабаш Т.Б. Анолиты на рынке дезсредств: не ошибитесь в выборе! *Медицинский алфавит. Эпидемиология и гигиена*. 2013. №3. С. 52-61.
20. Бахир В.М. К проблеме поиска путей повышения промышленной и экологической безопасности объектов водоподготовки и водоотведения ЖКХ. *Водоснабжение и канализация*. 2009. № 1. С. 56-62.
21. Фесенко Л. Н., Игнатенко С.И. Обеззараживания воды низкоконцентрированным гипохлоритом натрия: от дискуссий к внедрению. *Водоснабжение и канализация*. 2009. № 9-10. С. 97-103.
22. Мальований М.С., Д'ячок В.В. До питання розроблення екологічно-безпечних фітотехнологій. *Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування*: зб. матеріалів 1-го Міжнародного конгресу (Львів, 28-29 травня 2009 р.). Львів, 2009. С. 118-119.
23. Шрамко Г.А., Александрова Э.А., Гергаулова Р.А., Шапиева Х.К. Экологически безопасные технологии в плодоводстве с применением электроактивированной воды. *Межвузовский сборник научных трудов «Экология России: на пути к инновациям»*. 2011. Вып. 1. С. 214-217.
24. Шрамко Г.А., Александрова Э.А., Красавцев Б.Е. Биологический метод оценки экологической безопасности электрохимически активированной воды. *Экоаналитика-2011*: сб. материалов VIII Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды (Архангельск, 26 июня-02 июля 2011 г.). Архангельск, 2011. С. 297.
25. Прилуцкий В.И., Бахир В.М. Электрохимически активированная вода: аномальные свойства, механизм биологического действия. Москва: ВНИИИМТ, 1997. 228 с.
26. Электрохимическая активация: очистка воды и получение полезных растворов / В.М. Бахир и др.; общ. ред. В.М. Бахир. Москва: Маркетинг Саппорт Сервисиз, 2001. 176 с.
27. Rossi-Fedele G., Dogramac E.J., Figueiredo A.P. Some factors influencing the stability of Sterilox, a super-oxidised water. *British Dental Journal*. 2011. —

- Vol. 210, № 12. URL: <http://www.nature.com/bdj/journal/v210/n12/full/sj.bdj.2011.143.html>. (Last accessed: 14.04.2020).
28. Леонов Б.И., Бахир В.М., Прилуцкий В.И. Физико-химические аспекты биологического действия электрохимически активированной воды. Москва: ВНИИИМТ, 1999. 244 с.
29. Фесенко Е.Е., Новоселова Е.Г., Огай В.Б., Агафонова Т.А., Глушкова О.В., Синотова О.А., Алюшев Ф.К., Еремин С.М., Марков И.А., Тен Ю.А. Иммуномодулирующие свойства бидистиллированной модифицированной воды. *Биофизика*. 2001. Т. 46, Вып. 7. С. 353-358.
30. Shirahata S., Kabayama S., Miura M., Gotoh M., Teruya K., Otsubo K., Morisawa J. S., Hayashi H., Katakura K. Electrolyzed-reduced water scavenges active oxygen species and protects DNA from oxidative damage. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 1997. Vol. 234, № 1. P. 269-274.
31. Плутахин Г.А., Айдер М., Кощев А.Г., Гнатенко Е.Н. Теоретические основы электрохимической обработки водных растворов. *Научный журнал КубГАУ*. 2013. № 92(08). URL: <http://ej.kubagro.ru/2013/08/pdf/35.pdf> (дата звернення: 05.11.2019).
32. Athayde D.R., Flores D.R.M., Silva J.S., Silva M.S., Genro A.L.G., Wagner R., Campagnol P.C.B., Menezes C.R., Cichoski A.J. Characteristics and use of electrolyzed water in food industries. *International Food Research Journal*. 2018. Vol. 25 (1). P. 11-16.
33. Hyun-Ji Kim, Charles Nkufi Tango, Ramachandran Chelliah, Deog-Hwan Oh, Sanitization Efficacy of Slightly Acidic Electrolyzed Water against pure cultures of *Escherichia coli*, *Salmonella enterica*, *Typhimurium*, *Staphylococcus aureus* and *Bacillus cereus* spores, in Comparison with Different Water Hardness. *Scientific Reports*. 2019. Vol. 9, Article number: 4348. P. 1-14.
34. Петрук В.Г., Стискал О.А. Аналіз сучасних безпечних альтернатив дезінфекції питної води. *Екологічні науки*. 2016. № 12-13. С. 50-57.



35. Петрушанко И.Ю., Лобышев В.И. Неравновесное состояние электрохимически активированной воды и её биологическая активность. *Биофизика*. 2001. Т. 46, Вып. 3. С. 389-401.
36. Шоль В.Г., Филоненко В.И., Офицеров В.А., Богатов О.В. Релаксация электроактивированной воды. *Методы и средства стерилизации и дезинфекции в медицине: тезисы докл. Всероссийской конференции (Москва, 28 сентября - 2 октября 1992 г.)* Москва, 1992. С. 63.
37. Борисенко А.А. Теоретические и практические аспекты полифункционального использования электроактивированных жидкостей в технологических процессах производства мясопродуктов: дис. ... докт. техн. наук: 05.18.12, 05.18.04 / Ставропольский государственный технический университет. Ставрополь, 2002. 505 с.
38. Гончарук В.В., Маляренок В.В. Изменение свойств воды под влиянием электрохимической обработки. *Химия и технология воды*. 2001. Т. 23, № 4. С. 345—353.
39. Бахир В.М. Чистая вода России: декларации, реальность, перспективы. *Водоснабжение и канализация*. 2009. № 5-6. С. 120-128.
40. Фиошин М.Я., Смирнова М.Г. Электросинтез окислителей и восстановителей. 2-е изд., перераб. и доп. Ленинград: Химия, 1981. 212 с.
41. Своллоу А. Радиационная химия. Москва: Атомиздат, 1976. 280 с.
42. Томилов А.П. Электрохимическая активация – новое направление прикладной электрохимии. *Жизнь и безопасность*. 2002. № 3. С. 302-307.
43. Евсеев Е. Эти активированные жидкости. *Техника и наука*. 1982. № 1. С. 21-22.
44. Способ обработки бурового раствора: а. с. 929682 СССР, М. Кл<sup>3</sup> С 09 К 7/00. № 2018444/03 ; заявл. 22.04.1974 ; опубл. 23.05.82, Бюл. № 19. 2 с.
45. Stoner G.E., Cahen G.L.Jr., Sachyami M., Gileadi E. The mechanism of low frequency a. c. electrochemical disinfection. *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*. 1982. Vol. 9(3). P. 224-243.

46. Борисенко А.А., Шаманаева Е.А. Классификация установок для электрохимической активации жидкостей. *Сборник научных трудов СевКавГТУ. серия продовольствие*. 2002. № 6. С. 119-124.
47. Способ снижения окислительно-восстановительного потенциала воды: пат. 2351546 Росія, МПК<sup>8</sup> С 02 F 1/46. № 2007101096/15; заявл. 09.01.07 ; опубл. 20.07.08, Бюл. № 10. 8 с.
48. Устройство для электрохимической обработки жидкости: а. с. 1719316 СССР, М. Кл<sup>3</sup> С 02 F 1/46. № 4131091/26 ; заявл. 17.10.86 ; опубл. 15.03.92, Бюл. № 10. 3 с.
49. Устройство для униполярной обработки жидкости: а. с. 1476807 СССР, М. Кл<sup>4</sup> С 02 Б 1/46. № 1476807; заявл. 05.03.1987; опубл. 17.07.89, Бюл. № 4. 4 с.
50. Устройство для электрохимической обработки воды: пат. 2042639 Росія, МПК<sup>6</sup> С 02 F 1/46. № 5035767/26 ; заявл. 03.04.92 ; опубл. 27.08.95, Бюл. № 24. 6 с.
51. Chizuko Morita, Kouichi Sano, Shinichi Morimatsu, Hiromasa Kiura, Toshiyuki Goto, Takehiro Kohno, Wu Hong, Hirofumi Miyoshi, Atsuo Iwasawa, Yoshiko Nakamura, Masami Tagawa, Osamu Yokosuka, Hiromitsu Saisho, Toyoyuki Maeda, Yoji Katsuoka. Disinfection potential of electrolyzed solutions containing sodium chloride at low concentrations. *Journal of Virological Methods*. 2000. Vol. 85, № 2. P. 163-174.
52. Способ активации воды: пат. 2129530 Росія, МПК<sup>6</sup> С 02 F 1/46, С 02 F 1/461. № 98117452/25 ; заявл. 23.09.98 ; опубл. 27.04.99, Бюл. № 12. 5 с.
53. Апарат для електроактивації рідин: пат. 9995 Україна, МПК<sup>7</sup> С 02 F 1/46. № 200504400 ; заявл. 10.05.05 ; опубл. 17.10.05, Бюл. № 10. 4 с.
54. Спосіб одержання питної лікувальної води: пат. 49551 Україна, МПК<sup>6</sup> С 02 F 1/46. № 2001129038 ; заявл. 25.12.01 ; опубл. 16.09.02, Бюл. № 9. 4 с.
55. Электролизер: пат. 2252921 Росія, МПК<sup>7</sup> С 02 F 1/461, С 25 В 9/10, А 61 L 2/03. № 2004103521/15 ; заявл. 06.02.04 ; опубл. 27.05.05, Бюл. № 15. 6 с.

56. Naoki Yahagi, Masashi Kono, Masaki Kitahara, Akito Ohmura, Osao Sumita, Toshimasa Hashimoto, Katsuaki Hori, Chen Ning-Juan, Paul Woodson, Shoji Kubota, Arata Murakami, Shinichi Takamoto. Effect of electrolyzed water on wound healing. *Artificial Organs*. 2000. Vol. 24, Issue 12. P. 984-987.
57. Яковлев С.В., Краснобородько И.Г., Рогов В.М. Технология электрохимической очистки воды. Ленинград: Стройиздат, Ленинград. отделение, 1987. 312 с.
58. Якименко Л.М. Электродные материалы в прикладной электрохимии. Москва: Химия, 1977. 264 с.
59. Shimada K., Ito K., Murai S. A comparison of the bactericidal effects and cytotoxic activity of three types of oxidizing water, prepared by electrolysis, as chemical dental plaque control agents. *International Journal of Antimicrobial Agents*. 2000. Vol. 15, Issue 1. P. 49-53.
60. Електролізер для обробки води: пат. 11140 Україна, МПК<sup>5</sup> С 02 Р 1/461. № 94321704 ; заявл. 23.05.90 ; опубл. 25.12.96, Бюл. № 4. 4 с.
61. Tanaka N., Fujisawa T., Daimon T. The cleaning and disinfecting of hemodialysis equipment using electrolyzed strong acid aqueous. *Artificial Organs*. 1999. Vol. 23, Issue 4. — P. 303—309.
62. Middleton A.M., Chadwick M.V., Sanderson J.L., Gaya H. Comparison of a solution of super-oxidized water (Sterilox) with glutaraldehyde for the disinfection of bronchoscopes, contaminated. *The Journal of Hospital Infection*. 2000. Vol. 45, № 4. P. 278-282.
63. Способ умягчения природной воды: пат. 2441847 Росия, МПК<sup>8</sup> С 02 F 1/46, С 02 F 5/02. № 2010125734/05 ; заявл. 23.06.10 ; опубл. 10.02.12, Бюл. № 4. 4 с.
64. Electrolyzer: пат. 5833821 США, МПК<sup>6</sup> С 25 В 9/08, С 25 В 9/20, С 25 В 1/10. № 08/759,116 ; заявл. 02.12.96 ; опубл. 10.11.98.
65. Electrolyzer: пат. 6527922 США, МПК<sup>7</sup> В 66 С 15/04, В 66 С 13/22, С 02 F 1/467, А 61 L 2/18, В 66 С 13/48, С 02 F 1/461. № 20020005361 ; заявл. 03.01.01 ; опубл. 04.03.03.

66. Гідроелектролізер: пат. 80052 Україна, МПК<sup>8</sup> С 25 В 9/00, С 25 В 1/00, С 25 В 15/00. № а200511865 ; заявл. 12.12.05 ; опубл. 10.08.07, Бюл. № 12. 4 с.
67. Установка для электрохимической активации воды: пат. 2277511 Росія, МПК<sup>8</sup> С 02 F 1/461. № 2005102287/15 ; заявл. 31.01.05 ; опубл. 10.06.06, Бюл. № 16. 3 с.
68. Electrolyzed functional water, and production process and production apparatus thereof: пат. 5997717 США, МПК<sup>6</sup> А 61 L 2/02, С 02 F 1/46, С 02 F 1/50, С 02 F 1/461, С 02 F 1/467. № 08/966,422 ; заявл. 07.11.97 ; опубл. 07.12.
69. Method and apparatus for producing electrolyzed water: заявка 20040168933 США, МПК<sup>7</sup> А 61 L 2/03, С 02 F 1/46, С 02 F 1/461, С 02 F 1/467. № 10/375,969 ; заявл. 28.02.02 ; опубл. 02.09.04.
70. Електролізер для одержання водню та кисню електролізом водного розчину електроліту: пат. 79719 Україна, МПК<sup>8</sup> С 25 В 9/00, С 25 В 11/00, С 25 В 1/06. № а200610272 ; заявл. 26.09.06 ; опубл. 10.07.07, Бюл. № 10. 5 с.
71. Пастухов В.И., Морозов В.П. Комбинационное рассеяние света электроактивированной водой. *Оптика и спектроскопия*. 2000. Т. 88, № 1. С. 41-44.
72. Hsu S.Y. Effects of water flow rate, salt concentration and water temperature on efficiency of an electrolyzed oxidizing water generator. *Journal of Food Engineering*. 2003. Vol. 60, Issue 4. P. 469-473.
73. Xiao Shang, Bin Dong, Yong-Ming Chai, Chen-Guang Liu In-situ electrochemical activation designed hybrid electrocatalysts for water electrolysis. *Science Bulletin*. 2018. Vol. 63, Issue 13. P. 853-876.
74. Биоэлектроактиватор «Эсперо-1». Паспорт. НПФ Эспер, 1990. 24 с.
75. Брянский Б.Я., Мухин В.А., Петров А.Г., Плакатина О.С. Потенциометрическое определение состояния электрохимически активированной воды с помощью свежееобновленного графитового электрода. *Вестник Омского университета*. 2011. № 2. С. 125-129.

76. Способ определения активности структурированной жидкости: заявка 2007127132 Росія, МПК<sup>8</sup> G 01 N 27/26. № 2007127132/28 ; заявл. 16.07.07 ; опубл. 10.12.07, Бюл. № 34. 1 с.
77. Плакатина О.С., Борбат В.Ф., Мухин В.А. Потенциометрическая и кондуктометрическая индикация эффекта электрохимической активации воды. *Известия ВУЗов. Серия Химия и химическая технология*. 1993. Т. 36, № 6. С. 44-47.
78. Плакатина О.С., Борбат В.Ф., Мухин В.А., Андреева А.Л. Тангенс диэлектрических потерь как индикатор электрохимической активации воды. *Известия ВУЗов. Серия Химия и химическая технология*. 1992. Т. 35, № 11/12. С. 142-143.
79. Способ детектирования кластерной структуры и микрокластеров жидкости: заявка 2007127133 Росія, МПК<sup>8</sup> G 01 N 29/02. № 2007127133/28 ; заявл. 16.07.07 ; опубл. 20.11.07, Бюл. № 32. 1 с.
80. Плакатина О.С., Борбат В.Ф., Мухин В.А. Определение состояния электрохимически активированной воды пьезорезонансным датчиком. *Известия ВУЗов. Серия Химия и химическая технология*. 2008. Т. 51, № 7. С. 21-23.
81. Способ определения состояния воды: пат. 2284521 Росія, МПК<sup>8</sup> G 01 N 33/18, G 01 N 27/00. № 2005123219/04 ; заявл. 21.07.05 ; опубл. 27.09.06, Бюл. № 27. 5 с.
82. Способ индикации степени активации электроактивированной воды: пат. 2286312 Росія, МПК<sup>8</sup> C 02 F 1/46. № 2004119182/15 ; заявл. 24.06.04 ; опубл. 27.10.06, Бюл. № 29. 4 с.
83. Аппараты для магнитной обработки воды серии АМО. Чебоксарский ОЭЗ «Энергозапчасть». Чебоксары : из-во Чувашского обкома КПСС, 1987. 38 с.
84. Экспресс-анализ физической активации жидкостей: пат. 2096759 Росія, МПК<sup>6</sup> G 01 N 15/04, C 02 F 1/48. № 94028491/25 ; заявл. 28.08.94 ; опубл. 20.11.97, Бюл. № 32. 5 с.

85. Skryhan H., Shilova I., Khandogina O., Abashyna K., Chernikova O. Waste management in post-soviet countries: how far from the EU? *Detritus: multidisciplinary journal for waste resources & residues*. 2018. Vol. 3. P. 193-203.
86. Статистичний збірник «Довкілля України» за 2017 рік. URL: [http://www.ukrstat.gov.ua/druk/publicat/Arhiv\\_u/07/Arch\\_dov\\_zb.htm](http://www.ukrstat.gov.ua/druk/publicat/Arhiv_u/07/Arch_dov_zb.htm) (дата звернення: 10.10.2019).
87. Михайлюк О.Л., Стеценко С.В. Утилізація відходів як чинник екологічної безпеки. *Науковий вісник. Одеський державний економічний університет. Всеукраїнська асоціація молодих науковців. Науки: економіка, політологія, історія*. 2005. №4 (16). С. 63-72.
88. Остап Семерак: «До 2030 року в Україні 70% відходів мають перероблятися чи бути повторно використано». Офіційний портал міністерства енергетики та захисту довкілля. URL: <https://menr.gov.ua/news/32651.html> (дата звернення: 01.11.2019).
89. Управління відходами. Офіційний портал міністерства енергетики та захисту довкілля. URL: <https://menr.gov.ua/timeline/Vidhodi-ta-nebezpechni-rechovini.html> (дата звернення: 01.11.2019).
90. Будницкий Г.А., Матвеев В.С., Казаков М.Е. Получение и применение древесных активированных углей. *Химические волокна*. 1993. № 5. С. 19–22.
91. Xiao-Fei Tan, Yun-Guo Liu, Yan-Ling Gu, Yan Xu, Guang-Ming Zeng, Xin-Jiang Hu, Shao-Bo Liu, Xin Wang, Si-Mian Liu, Jiang Li. Biochar-based nanocomposites for the decontamination of wastewater: A review. *Bioresource Technology*. 2016. Vol. 212, P. 318-333.
92. Nair V., Vinu R. Peroxide-assisted microwave activation of pyrolysis char for adsorption of dyes from wastewater. *Bioresource Technology*. 2016. Vol. 216, P. 511-519.

93. Yao Y., Gao B., Chen J.J., Yang L.Y. Engineered biochar reclaiming phosphate from aqueous solutions: mechanisms and potential application as a slow-release fertilizer. *Environmental Science Technology*. 2013. Vol. 47(15). P. 8700-8708.
94. Ahmed M.B., Zhou J.L., Ngo H.H., Guo W., Chen M. Progress in the preparation and application of modified biochar for improved contaminant removal from water and wastewater. *Bioresource Technology*. 2016. Vol. 214. P. 836-851.
95. Rajapaksha A.U., Vithanage M., Lee S.S., Seo D.C., Tsang D.C., Ok Y.S. Steam activation of biochars facilitates kinetics and pH-resilience of sulfamethazine sorption. *Journal of Soils and Sediments*. 2015. Vol. 16. P. 889-895.
96. 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». Серія «Електроніка»*. 2009. № 646. С. 77-85.
97. Reed A.R., Williams P.T. Thermal processing of biomass natural fibre wastes by pyrolysis. *International journal of Energy Research*. 2004. Vol. 28, Issue 2. P. 131–145.
98. Иваниченко Л.Н., Глущенко В.Ю. Адсорбция и адсорбенты. Москва: Наука, 1974. 38 с.
99. Gergova K., Petrov N., Eser S. Adsorption properties and microstructure of activated carbons produced from agricultural by products by steam pyrolysis. *Carbon*. 1994. Vol. 32, Issue 4. P. 693–702.
100. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. Москва: Химия, 1984. 592 с.
101. Liu W.J., Jiang H., Yu H.Q. Development of biochar-based functional materials: Toward a sustainable platform carbon material. *Chemical Review*. 2015. Vol. 115, Issue 22. P. 12251-12285.
102. Lima I.M., Boateng A.A., Klasson K.T. Physicochemical and adsorptive properties of fast-pyrolysis bio-chars and their steam activated counterparts. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 2010. Vol. 85, Issue 11, P. 1515-1521.

103. Бакланова О.Н., Плаксин Г.В., Дроздов В.А. Микропористые углеродные сорбенты на основе растительного сырья. *Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева)*. 2004. Т. 48, № 3. С. 89–95.
104. Zhang Y.J., Xing Z.J., Duan Z.K., Li, M., Wang Y. Effects of steam activation on the pore structure and surface chemistry of activated carbon derived from bamboo waste. *Applied Surface Science*. 2014. Vol. 315. P. 279-286.
105. Глазков С.С., Левыкин Е.Н. Древесно-полимерные композиции на основе вторичных материалов промышленности. *Химия и Химическая Технология*. 2001. Вып. 3(44). С. 142–145.
106. Aygun A., Yenisoy-Karakas S., Duman I. Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2003. Vol. 66(2-3). P. 189–195.
107. Warhurst A.M., McConnachie G.L., Pollard S.J.T. Characterisation and application of activated carbon produced from moringa oleifera seed husks by single– step steam pyrolysis. *Water Research*. 1997. Vol. 31. P. 759–766.
108. Boxiong Shen, Guoliang Li, Fumei Wang, Yinyin Wang, Chuan He, Min Zhang, Surjit Singh. Elemental mercury removal by the modified bio-char from medicinal residues. *Chemical Engineering Journal*. 2015. Vol. 272, P. 28-37.
109. Xiao-fei Tan, Shao-bo Liu, Yun-guo Liu, Yan-ling Gu, Guang-ming Zeng, Xin-jiang Hu, Xin Wang, Shao-heng Liu, Lu-hua Jiang. Biochar as potential sustainable precursors for activated carbon production: multiple applications in environmental protection and energy storage. *Bioresource Technology*. 2017. Vol. 227. P. 359-372.
110. Cho D.W., Cho S.H., Song H., Kwon E.E. Carbon dioxide assisted sustainability enhancement of pyrolysis of waste biomass: A case study with spent coffee ground. *Bioresource Technology*. 2015. Vol. 189. P. 1-6.
111. Fang J., Gao B., Zimmerman A.R., Kyoung S.Ro, Jianjun Chen. Physically (CO<sub>2</sub>) activated hydrochars from hickory and peanut hull: preparation,



- characterization, and sorption of methylene blue, lead, copper, and cadmium. *RSC Advances*. 2016. Vol. 6, Issue 30. P. 24906-24911.
112. Jung S.H., Kim J.S. Production of biochars by intermediate pyrolysis and activated carbons from oak by three activation methods using CO<sub>2</sub>. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2014. Vol. 107, P. 116-122.
113. Wang Z.Q., Wu J.L., He T., Wu J.H. Corn stalks char from fast pyrolysis as precursor material for preparation of activated carbon in fluidized bed reactor. *Bioresource Technology*. 2014. Vol. 167. P. 551-554.
114. Mahmoud D.K., Salleh M.A.M., Karim W.A.W.A., Idris A., Abidin Z.Z. Batch adsorption of basic dye using acid treated kenaf fibre char: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal*. 2012. Vol. 181. P. 449-457.
115. Qian, L.B., Chen, B.L. 2014. Interactions of aluminum with biochars and oxidized biochars: implications for the biochar aging process. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. Vol. 62, Issue 2. P. 373-380.
116. Hadjittofi L., Prodromou M., Pashalidis I. Activated biochar derived from cactus fibres—preparation, characterization and application on Cu (II) removal from aqueous solutions. *Bioresource Technology*. 2014. Vol. 159. P. 460-464.
117. Jin H.M., Capareda S., Chang Z.Z., Gao J., Xu Yu., Zhang J. Biochar pyrolytically produced from municipal solid wastes for aqueous As (V) removal: Adsorption property and its improvement with KOH activation. *Bioresource Technology*. 2014. Vol. 169. P. 622-629.
118. Pietrzak R., Nowicki P., Kaźmierczak J., Kuszyńska I., Gościańska J., Przepiórski J. Comparison of the effects of different chemical activation methods on properties of carbonaceous adsorbents obtained from cherry stones. *Chemical Engineering Research and Design*. 2014. Vol. 92, Issue 6. P. 1187-1191.
119. Белецкая М. Г., Богданович Н. И., Кузнецова Л. Н., Саврасова Ю. А. Методы термохимической активации в синтезе активных углей из технических лигнинов. *Известия ВУЗов. Лесной журнал*. 2011. №6. С. 144-148.

120. Dehkhoda A.M., Ellis N., Gyenge E. Electrosorption on activated biochar: effect of thermo-chemical activation treatment on the electric double layer capacitance. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2014. Vol. 44, Issue 1. P. 141-157.
121. Angın D., Köse T.E., Selengil U. Production and characterization of activated carbon prepared from safflower seed cake biochar and its ability to absorb reactive dyestuff. *Applied Surface Science*. 2013. Vol. 280. P. 705-710.
122. Ding Z.H., Hu X., Wan Y.S., Wang S., Gao B. Removal of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel from aqueous solutions by alkali-modified biochar: Batch and column tests. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2016. Vol. 33. P. 239-245.
123. Galhetas M., Mestre A.S., Pinto M.L., Gulyurtlu I., Lopes H., Carvalho A.P. Chars from gasification of coal and pine activated with  $K_2CO_3$ : Acetaminophen and caffeine adsorption from aqueous solutions. *Journal Colloid Interface Science*. 2014. Vol. 433(0). P. 94-103.
124. Byoung Chan Kim, Jinwoo Lee, Wooyong Um, Jaeyun Kim, Jin Joo, Jin Hyung Lee, Ja Hun Kwak, Jae Hyun Kim, Changha Lee, Hongshin Lee, R. Shane Addleman, Taeghwan Hyeon, Man BockGu, JungbaeKim. Magnetic mesoporous materials for removal of environmental wastes. *Journal of Hazardous Materials*. 2011. Vol. 192, Issue 3. P. 1140-1147.
125. Wang T., Liang L., Wang R. Magnetic mesoporous carbon for efficient removal of organic pollutants. *Adsorption*. 2012. Vol. 18, Issue 5-6. P. 439-444.
126. Архилин М.А., Богданович Н.И. Адсорбционные и магнитные свойства магнитовосприимчивых адсорбентов, полученных на основе гидролизного лигнина. *Известия ВУЗов. Лесной журнал*. 2016. №2. С. 131-140.
127. Li Y.C., Shao J.G., Wang X.H., Deng Y., Yang H.P., Chen H.P. Characterization of modified biochars derived from bamboo pyrolysis and their utilization for target component (furfural) adsorption. *Energy Fuels*. 2014. Vol. 28, Issue 8. P. 5119-5127.
128. Когановский М.А. Адсорбция и ионный обмен в процессах

- водоподготовки и очистки сточных вод. Киев: Наукова думка, 1983. 239 с.
129. Мундер М. Введение в мембранную технологию. Москва: Мир, 1999. 513 с.
130. Беляев Е.Ю., Беляева Л.Е. Использование растительного сырья в решении проблем защиты окружающей среды. *Химия в интересах устойчивого развития*. 2000. №8. С. 763–772.
131. Беляев Е.Ю., Беляева Л.Е. Применение целлюлозы в решении экологических проблем. *Химия в интересах устойчивого развития*. 2000. №8. С. 755–761.
132. Ставицкая С.С., Миронюк Т.И., Картель Н.К., Стрелко В.В. Сорбционные свойства «пищевых волокон» во вторичной переработке вторичного сырья. *Журнал прикладной химии*. 2001. Т. 74. №4. С.531–536.
133. Marshall W.E., Champagne E.T., Evans W.J. Use of rice milling byproducts (hulls & bran) to remove metal ions from aqueous solution. *Journal of Environmental Science and Health*. 1993. Vol. 28, Issue 9. P. 1977–1992.
134. Srivastava V.C., Mall I.D., Mishra I.M. Removal of cadmium (II) and zinc (II) metal ions from binary aqueous solution by rice husk ash. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2008. Vol. 312. P.172–184.
135. Hadjittofi L., Prodromou M., Pashalidis I. Activated biochar derived from cactus fibres—preparation, characterization and application on Cu (II) removal from aqueous solutions. *Bioresource Technology*. 2014. Vol. 159. P. 460-464.
136. Yang G.X., Jiang H. Amino modification of biochar for enhanced adsorption of copper ions from synthetic wastewater. *Water Research*. 2014. Vol. 48. P. 396-405.
137. Tan X.F., Li, Y.G., Zen G.M., Wang X., Hu X.J., Gu Y.L., Yang Z.Z. Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. *Chemosphere*. 2015. Vol. 125(0). P. 70-85.
138. Wang H.Y., Gao B., Wang S.S., Fang J., Xue Y.W., Yang K. Removal of Pb (II), Cu (II), and Cd (II) from aqueous solutions by biochar derived from KMnO<sub>4</sub> treated hickory wood. *Bioresource Technology*. 2015. Vol. 197. P. 356-362.

139. Wang S., Zhu Z.H., Coomes A., Haghseresht F., Lu G.Q. The physical and surface chemical characteristics of activated carbons and the adsorption of methylene blue from wastewater. *Journal of Colloid Interface Science*. 2005. Vol. 284, Issue 2. P. 440-446.
140. Boxall A.B., Rudd M.A., Brooks B.W., Caldwell D.J., Choi K., Hickmann S., Innes E., Ostapyk K., Staveley J.P., Verslycke T. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: what are the big questions? *Environmental Health Perspectives*. 2012. Vol. 120, Issue 9. P. 1221.
141. Ladeira A.C.Q., Figueira M.E.M., Ciminelli V.S.T. Characterization of activated carbon utilized in the gold industry: physical and chemical properties. *Minerals Engineering*. 1993. Vol. 16(6). P.585–596.
142. Issabayeva G., Aroua M.K., Sulaiman N.M. Study on palm shell activated carbon adsorption capacity to remove copper ions from aqueous solutions. *Desalination*. 2010. Vol. 262, Issue1-3. P.94–98.
143. Dehkoda A.M., Gyenge E., Ellis N. A novel method to tailor the porous structure of KOH-activated biochar and its application in capacitive deionization and energy storage. *Biomass Bioenergy*. 2016. Vol. 87. P. 107-121.
144. Farma R., Deraman M., Awitdrus A., Talib I.A., Taer E., Basri N.H., Manjunatha J.G., Ishak M.M., Dollah B.N.M., Hashmi S.A. Preparation of highly porous binderless activated carbon electrodes from fibres of oil palm empty fruit bunches for application in supercapacitors. *Bioresource Technology*. 2013. Vol. 132. P. 254-261.
145. Gupta R.K., Dubey M., Kharel P., Gu Z.R., Fan Q.H. Biochar activated by oxygen plasma for supercapacitors. *Journal of Power Sources*. 2015. Vol. 274. P. 1300-1305.
146. Elmouwahidi A., Zapata-Benabith Z., Carrasco-Marín F., Moreno-Castilla C. Activated carbons from KOH-activation of argan (*Argania spinosa*) seed shells as supercapacitor electrodes. *Bioresource Technology*. 2012. Vol. 111. P. 185-190.

147. Jiang J., Zhang L., Wang X., Holm N., Rajagopalan K., Chen F., Ma S. Highly ordered macroporous woody biochar with ultra-high carbon content as supercapacitor electrodes. *Electrochimica Acta*. 2013. Vol. 113. P. 481-489.
148. Koutcheiko S., Vorontsov V. Activated Carbon Derived from Wood Biochar and Its Application in Supercapacitors. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*. 2013. Vol. 7(6). P. 733-740.
149. Vervikishko D.E., Yanilkin I.V., Dobelev G.V., Volperts A., Atamanyuk I.N., Sametov A.A., Shkol'nikov E.I. Activated carbon for supercapacitor electrodes with an aqueous electrolyte. *High Temperature*. 2015. Vol. 53, №5. P. 759–765.
150. Jin H., Wang X., Gu Z., Polin J. Carbon materials from high ash biochar for supercapacitor and improvement of capacitance with HNO<sub>3</sub> surface oxidation. *Journal of Power Sources*. 2013. Vol. 236. P. 285-292.
151. Suss M. E., Porada S., Sun X., Biesheuvel P.M., Yoon J., Presser V. Water desalination via capacitive deionization: what is it and what can we expect from it? *Energy and Environmental Science*. 2015. №8. P. 2296-2319.
152. Lee J., Park K., Eum H., Lee C. Desalination of a thermal power plant wastewater by membrane capacitive deionization. *Desalination*. 2006. Vol. 196. P. 125–134.
153. Xu P., Drewes J. E., Heil D., Wang G. Treatment of brackish produced water using carbon aerogel-based capacitive deionization technology. *Water Research*. 2008. Vol. 42. P. 2605–2617.
154. Lee J., Kim S., Kim C., Yoon J. Hybrid capacitive deionization to enhance the desalination performance of capacitive techniques. *Energy & Environmental Science*. 2014. № 7. P. 3683-3689.
155. Jeon S., Park H., Yeo J. Desalination via a new membrane capacitive deionization process utilizing flow-electrodes. *Energy & Environmental Science*. 2013. № 6. P. 1471-1475.
156. Jeevanandam J., Barchoum A., Chan Y.S. Review on nanoparticles and nanostructured materials: history, sources, toxicity and regulations. *Beilstein Journal of Nanotechnology*. 2018. Issue 9. P. 1050–1074.

157. Hardman R. A toxicologic review of quantum dots: toxicity depends on physicochemical and environmental factors. *Environmental health perspectives*. 2005. Vol. 114. P. 165-172.
158. Maurer-Jones M.A., Gunsolus I.L., Murphy C.J., Haynes C.L. Toxicity of engineered nanoparticles in the environment. *Analytical chemistry*. 2013. Vol. 85. P. 3036-3049.
159. Hendren C.O., Mesnard X., Dröe J., Wiesner M.R. Estimating production data for five engineered nanomaterials as a basis for exposure assessment. *Environmental Science & Technology*. 2011. Vol. 45, Issue 7. P. 2562-2569.
160. Яворовський О.П., Ткачишин В.С., Арустамян О.М., Костюченко А.М., Солоха Н.В. Наночастинки і наноматеріали: будова, фізико-хімічні і токсикологічні властивості, вплив на організм працівників. *Environment&Health*. 2016. №3. С.29-36.
161. Bundschuh M., Filser J., Lüderwald S., McKee M.S., Metreveli G., Schaumann G.E., Schulz R., Wagner S. Nanoparticles in the environment: where do we come from, where do we go to? *Environmental Sciences Europe* 2018. Vol. 30, Article 6. URL: <https://enveurope.springeropen.com/articles/10.1186/s12302-018-0132-6> (Last accessed: 19.11.2019).
162. Farré M., Gajda-Schranz K., Kantiani L., Barceló D. Ecotoxicity and analysis of nanomaterials in the aquatic environment. *Analytical and bioanalytical chemistry*. 2009. Vol. 393. P. 81-95.
163. Peralta-Videa J.R., Zhao L., Lopez-Moreno M.L., de la Rosa G., Hong J., Gardea-Torresdey J.L. Nanomaterials and the environment: a review for the biennium 2008–2010. *Journal of Hazardous Materials*. 2011. Vol. 186. P. 1-15.
164. Petosa A.R., Jaisi D.P., Quevedo I.R., Elimelech M., Tufenkji N. Aggregation and deposition of engineered nanomaterials in aquatic environments: role of physicochemical interactions. *Environmental science & technology*. 2010. Vol. 44. P. 6532-6549.

165. Gattoo M.A., Naseem S., Arfat M.Y., Mahmood Dar A., Qasim K., Zubair S. Physicochemical properties of nanomaterials: implication in associated toxic manifestations. *BioMed research international*. 2014. Vol. 2014. Article ID 498420. DOI: <https://doi.org/10.1155/2014/498420>.
166. Inshakova E., Inshakov O., World market for nanomaterials: structure and trends. *International Conference on Modern Trends in Manufacturing Technologies and Equipment (ICMTMTE 2017): proceedings of the MATEC Web of Conferences (Sevastopol, Russia, 11–15 September 2017)* Les Ulis, France: EDP Sciences, 2017. Vol. 129. P. 02013.
167. Кеуш Л. Г. Екологія та наноматеріали: монографія. Дніпро: ЛІРА, 2018. 112 с.
168. Nouha B.T., Hanife S.E., Guleda O.E., Mehmet S.B. Nanoparticles in the aquatic environment: usage, proper ties, transfor mation and toxicity - A review. *Process Safety and Environment Protection*. 2019. Vol. 130. P. 238-249.
169. Mishra R., Militky J., Baheti V., Huang J., Kale B., Venkataraman M., Bele V., Arumugam V., Zhu G., Wang Y. The production, characterization and applications of nanoparticles in the textile industry. *Textile Progress*. 2014. Vol. 46. P. 133-226.
170. Buzea C., Pacheco I.I., Robbie K. Nanomaterials and nanoparticles: sources and toxicity. *Biointerphases*. 2007. Issue 2. P. MR17-MR71.
171. Nanotechnology and the Environment / Sellers K. et al.; 1<sup>st</sup> edition. Boca Raton, FL: CRC Press, 2009. 294 p.
172. Rejeski D., Lekas D. Nanotechnology field observations: scouting the new industrial west. *Journal of Cleaner Production*. 2008. Vol. 16. P. 1014-1017.
173. Zweck A., Bachmann G., Luther W., Ploetz C. Nanotechnology in Germany: from forecasting to technological assessment to sustainability studies. *Journal of Cleaner Production*. 2008. Vol. 16. P. 977-987.
174. Khandle P. Nanotechnology for Building Material. *International Journal of Basic and Applied Research*. 2019. Special Vol. 04. P. 146-151.

175. Трахтенберг І.М., Дмитруха Н.М. Наночастинки металів, методи отримання, сфери застосування, фізико-хімічні та токсикологічні властивості. *Український журнал з проблем медицини праці*. 2013. №4(37). С. 62-74.
176. Hartmann N.I.B., Skjolding L.M., Hansen S.F., Baun A., Kjølholt J., Gottschalk F. Environmental fate and behaviour of nanomaterials: new knowledge on important transformation processes. 2014. URL: [orbit.dtu.dk/files/MST\\_rapport\\_Environmental\\_and\\_behaviour\\_of\\_nanomaterials.pdf](http://orbit.dtu.dk/files/MST_rapport_Environmental_and_behaviour_of_nanomaterials.pdf) (Last accessed: 05.06.2020).
177. Sun T.Y., Bornhöf N.A., Hungerbühler K., Nowack B. Dynamic probabilistic modeling of environmental emissions of engineered nanomaterials. *Environmental science & technology*. 2016.50, 4701 -4711.
178. Hund-Rinke K, Simon M. Ecotoxic effect of photocatalytic active nanoparticles TiO<sub>2</sub> on algae and daphnids. *Environmental Science and Pollution Research*. 2006. Vol. 13, Issue 4. P. 225–232.
179. Леоненко Н.С., Леоненко О.Б. Особливості фізико-хімічних властивостей та токсичної дії наноматеріалів – до проблеми оцінки їхнього небезпечного впливу на живі організми (огляд літератури). *Сучасні проблеми токсикології, харчової та хімічної безпеки*. 2016. №1. С. 64-76.
180. Smita S., Gupta S.K., Bartonova A., Dusinska M., Gutleb A.C., Rahman Q., Nanoparticles in the environment: assessment using the causal diagram approach. *Environmental Health*. 2012. Vol. 11, Article number: S13. URL: <https://ehjournal.biomedcentral.com/articles/10.1186/1476-069X-11-S1-S13> (Last accessed: 05.02.2020).
181. Iavicoli I., Leso V., Ricciardi W., Hodson L.L., Hoover M.D. Opportunities and challenges of nanotechnology in the green economy. *Environmental Health*. 2014. Vol. 13, Article number: 78. URL: <https://ehjournal.biomedcentral.com/articles/10.1186/1476-069X-13-78> (Last accessed: 05.02.2020).



182. Brar S.K., Verma M., Tyagi R., Surampalli R. Engineered nanoparticles in wastewater and wastewater sludge – evidence and impacts. *Waste management*. 2010. Vol. 30. P. 504-520.
183. Zhu X., Zhou J., Cai Z. TiO<sub>2</sub> nanoparticles in the marine environment: Impact on the toxicity of tributyltin to abalone (*Haliotis diversicolor supertexta*) embryos. *Environmental science & technology*. 2011. Vol. 45. P. 3753-3758.
184. Lead J.R., Batley G.E., Alvarez P.J., Croteau M.N., Handy R.D., McLaughlin M.J., Judy J.D., Schirmer K. Nanomaterials in the environment: behavior, fate, bioavailability, and effects—an updated review. *Environmental toxicology and chemistry*. 2018. Vol. 37. P. 2029-2063.
185. Nel A., Xia T., Mädler L., Li N. Toxic potential of materials at the nanolevel. *Science*. 2006. Vol. 311. P. 622-627.
186. Aillon K.L., Xie Y., El-Gendy N., Berkland C.J., Forrest M.L. Effects of nanomaterial physicochemical properties on in vivo toxicity. *Advanced drug delivery reviews*. 2009. Vol. 61. P. 457-466.
187. De Jong W.H., Hagens W.I., Krystek P., Burger M.C., Sips A.J., Geertsma R.E. Particle size-dependent organ distribution of gold nanoparticles after intravenous administration. *Biomaterials*. 2008. Vol. 29. P. 1912-1919.
188. Asgharian B., Price O.T. Deposition of ultrafine (nano) particles in the human lung. *Inhalation toxicology*. 2007. Vol. 19. P. 1045-1054.
189. Georgieva J.V., Kalicharan D., Couraud P.-O., Romero I.A., Weksler B., Hoekstra D., Zuhorn I.S. Surface characteristics of nanoparticles determine their intracellular fate in and processing by human blood–brain barrier endothelial cells in vitro. *Molecular Therapy*. 2011. Vol. 19. P. 318-325.
190. Pietroiusti A., Massimiani M., Fenoglio I., Colonna M., Valentini F., Palleschi G., Camaioni A., Magrini A., Siracusa G., Bergamaschi A. Low doses of pristine and oxidized single wall carbon nanotubes affect mammalian embryonic development. *ACS Nano*. 2011. Vol. 5, Issue 6. P. 4624-4633.
191. Verma A., Stellacci F. Effect of surface properties on nanoparticle–cell interactions. *Small*. 2010. Vol. 6, Issue 1. P. 12-21.

192. Lee M.-K., Lim S.-J., Kim C.-K. Preparation, characterization and in vitro cytotoxicity of paclitaxel-loaded sterically stabilized solid lipid nanoparticles. *Biomaterials*. 2007. Vol. 28. P. 2137-2146.
193. Yin H., Too H., Chow G. The effects of particle size and surface coating on the cytotoxicity of nickel ferrite. *Biomaterials*. 2005. Vol. 26. P. 5818-5826.
194. Donaldson K., Stone V. Current hypotheses on the mechanisms of toxicity of ultrafine particles. *Annali dell'Istituto superiore di sanita*. 2003. Vol. 39, Issue 3. P. 405-410.
195. Sayes C.M., Fortner J.D., Guo W., Lyon D., Boyd A.M., Ausman K.D., Tao Y.J., Sitharaman B., Wilson L.J., Hughes J.B. The differential cytotoxicity of water-soluble fullerenes. *Nano letters*. 2004. Vol. 4. P. 1881-1887.
196. Risom L., Møller P., Loft S. Oxidative stress-induced DNA damage by particulate air pollution. *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*. 2005. Vol. 592, Issue 1-2. P. 119-137.
197. Kirchner C., Liedl T., Kudera S., Pellegrino T., Muñoz Javier A., Gaub H.E., Stölzle S., Fertig N., Parak W.J. Cytotoxicity of colloidal CdSe and CdSe/ZnS nanoparticles. *Nano letters*. 2005. Vol. 5. P. 331-338.
198. Kuo T.-R., Lee C.-F., Lin S.-J., Dong C.-Y., Chen C.-C., Tan H.-Y. Studies of intracorneal distribution and cytotoxicity of quantum dots: risk assessment of eye exposure. *Chemical research in toxicology*. 2011. Vol. 24. P. 253-261.
199. De Angelis F., Pujia A., Falcone C., Iaccino E., Palmieri C., Liberale C., Mecarini F., Candeloro P., Luberto L., De Laurentiis A. Water soluble nanoporous nanoparticle for in vivo targeted drug delivery and controlled release in B cells tumor context. *Nanoscale*. 2010. Vol. 2. P. 2230-2236.
200. Griffitt R.J., Luo J., Gao J., Bonzongo J.C., Barber D.S. Effects of particle composition and species on toxicity of metallic nanomaterials in aquatic organisms. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*. 2008. Vol. 27, Issue 9. P. 1972-1978.

201. Gurr J.-R., Wang A.S., Chen C.-H., Jan K.-Y. Ultrafine titanium dioxide particles in the absence of photoactivation can induce oxidative damage to human bronchial epithelial cells. *Toxicology*. 2005. Vol. 213, Number 1-2. P. 66-73.
202. Stone V., Nowack B., Baun A., van den Brink N., von der Kammer F., Dusinska M., Handy R., Hankin S., Hassellöv M., Joner E. Nanomaterials for environmental studies: classification, reference material issues, and strategies for physico-chemical characterisation. *Science of the total environment*. 2010. Vol. 408. P. 1745-1754.
203. Nowack B., Ranville J.F., Diamond S., Gallego-Urrea J.A., Metcalfe C., Rose J., Horne N., Koelmans A.A., Klaine S.J. Potential scenarios for nanomaterial release and subsequent alteration in the environment. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 2012. Vol. 31, Number 1. P. 50-59.
204. Lowry G.V., Gregory K.B., Apte S.C., Lead J.R. Transformations of nanomaterials in the environment. *Environmental Science & Technology*. 2012. Vol. 46, Issue 13. P. 6893-6899.
205. Biswas J.K., Sarkar D. Nanopollution in the Aquatic Environment and Ecotoxicity: No Nano Issue! *Current Pollution Reports*. 2019. Vol. 5 P. 4-7.
206. Henglein A. Colloidal silver nanoparticles: photochemical preparation and interaction with O<sub>2</sub>, CCl<sub>4</sub>, and some metal ions. *Chemistry of Materials*. 1998. Vol. 10. P. 444-450.
207. Liu Y., Majetich S.A., Tilton R.D., Sholl D.S., Lowry G.V. TCE dechlorination rates, pathways, and efficiency of nanoscale iron particles with different properties. *Environmental science & technology*. 2005. Vol. 39. P. 1338-1345.
208. Chen C.-Y., Jafvert C.T. The role of surface functionalization in the solar light-induced production of reactive oxygen species by single-walled carbon nanotubes in water. *Carbon*. 2011. Vol. 49, Issue 15. P. 5099-5106.
209. Levard C., Reinsch B.C., Michel F.M. et al. Sulfidation processes of PVP-coated silver nanoparticles in aqueous solution: impact on dissolution rate. *Environmental science & technology*. 2011. Vol. 45. P. 5260-5266.

210. Deonarine A., Lau B.L., Aiken G.R., Oumahi C., Lowry G.V., Brown Jr.G.E. Effects of humic substances on precipitation and aggregation of zinc sulfide nanoparticles. *Environmental science & technology*. 2011. Vol. 45. P. 3217-3223.
211. Nichols G., Byard S., Bloxham M.J., Botterill J., Dawson N.J., Dennis A., Diart V., North N.C., Sherwood J.D. A review of the terms agglomerate and aggregate with a recommendation for nomenclature used in powder and particle characterization. *Journal of pharmaceutical sciences*. 2002. Vol. 91, Number 10. P. 2103-2109.
212. Oberdörster E., Zhu S., Blickley T.M., McClellan-Green P., Haasch M.L. Ecotoxicology of carbon-based engineered nanoparticles: effects of fullerene (C60) on aquatic organisms. *Carbon*. 2006. Vol. 44, Issue 6. P. 1112-1120.
213. Aitken R.J., Peters S.A., Jones A.D., Stone V. Regulation of carbon nanotubes and other high aspect ratio nanoparticles: approaching this challenge from the perspective of asbestos. *International Handbook on Regulating Nanotechnologies* / Ed. Graeme Hodge et al. Cheltenham Glos: Edward Elgar Publishing, 2010. Ch. 11. P. 205-237.
214. Chekli L., Zhao Y., Tijing L., Phuntsho S., Donner E., Lombi E., Gao B., Shon H. Aggregation behaviour of engineered nanoparticles in natural waters: characterising aggregate structure using on-line laser light scattering. *Journal of hazardous materials*. 2015. Vol. 284. P. 190-200.
215. Law N., Ansari S., Livens F.R., Renshaw J.C., Lloyd J.R. Formation of nanoscale elemental silver particles via enzymatic reduction by *Geobacter sulfurreducens*. *Applied and Environmental Microbiology*. 2008. Vol. 74, Number 22. P. 7090-7093.
216. Kirschling T.L., Golas P.L., Unrine J.M., Matyjaszewski K., Gregory K.B., Lowry G.V., Tilton R. Microbial bioavailability of covalently bound polymer coatings on model engineered nanomaterials. *Environmental science & technology*. 2011. Vol. 45. P. 5253-5259.

217. Dunphy Guzman K.A., Finnegan M.P., Banfield J.F. Influence of surface potential on aggregation and transport of titania nanoparticles. *Environmental science & technology*. 2006. Vol. 40. P. 7688-7693.
218. Ju-Nam Y., Lead J.R. Manufactured nanoparticles: an overview of their chemistry, interactions and potential environmental implications. *Science of the total environment*. 2008. Vol. 400, Issue 1-3. P. 396-414.
219. Handy R.D., Von der Kammer F., Lead J.R., Hassellöv M., Owen R., Crane M. The ecotoxicology and chemistry of manufactured nanoparticles. *Ecotoxicology*. 2008. Vol. 17. P. 287-314.
220. Mahaye N., Thwala M., Cowan D., Musee N. Genotoxicity of metal based engineered nanoparticles in aquatic organisms: A review. *Mutation Research/Reviews in Mutation Research*. 2017. Vol. 773. P. 134-160.
221. Bielmyer G.K., Grosell M., Brix K.V. Toxicity of silver, zinc, copper, and nickel to the copepod *Acartia tonsa* exposed via a phytoplankton diet. *Environmental science & technology*. 2006. Vol. 40. P. 2063-2068.
222. Batley G.E., Kirby J.K., McLaughlin M.J. Fate and risks of nanomaterials in aquatic and terrestrial environments. *Accounts of Chemical Research*. 2012. Vol. 46, Issue 3. P. 854-862.
223. Bystrzejewska-Piotrowska G., Golimowski J., Urban P.L. Nanoparticles: their potential toxicity, waste and environmental management. *Waste management*. 2009. Vol. 29. P. 2587-2595.
224. Ratte H.T. Bioaccumulation and toxicity of silver compounds: a review. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 1999. Vol. 18, Issue 1. P. 89-108.
225. Flegal A., Brown C., Squire S., Ross J., Scelfo G., Hibdon S. Spatial and temporal variations in silver contamination and toxicity in San Francisco Bay. *Environmental Research*. 2007. Vol. 105. P. 34-52.
226. Kahlon S.K., Sharma G., Julka J., Kumar A., Sharma S., Stadler F.J. Impact of heavy metals and nanoparticles on aquatic biota. *Environmental chemistry letters*. 2018. Vol. 16, Issue 3. P. 919-946.

227. Khan F.R., Bury N.R., Hogstrand C. Differential uptake and oxidative stress response in zebrafish fed a single dose of the principal copper and zinc enriched sub-cellular fractions of *Gammarus pulex*. *Aquatic toxicology*. 2010. Vol. 99. P. 466-472.
228. Haque E., Ward A. Zebrafish as a model to evaluate nanoparticle toxicity. *Nanomaterials*. 2018. Vol. 8, Issue 7. P. 561.
229. Kovrižnych J.A., Sotníková R., Zeljenková D., Rollerová E., Szabová E., Wimmerová S. Acute toxicity of 31 different nanoparticles to zebrafish (*Danio rerio*) tested in adulthood and in early life stages—comparative study. *Interdisciplinary toxicology*. 2013. Vol. 6, Number 2. P. 67-73.
230. Sá-Pereira P., Diniz M.S., Moita L., Pinheiro T., Mendonça E., Paixão S.M., Picado A. Protein profiling as early detection biomarkers for TiO<sub>2</sub> nanoparticle toxicity in *Daphnia magna*. *Ecotoxicology*. 2018. Vol. 27, Issue 4. P. 430-439.
231. Lovern S.B., Klaper R. *Daphnia magna* mortality when exposed to titanium dioxide and fullerene (C<sup>60</sup>) nanoparticles. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*. 2006. Vol. 25. P. 1132-1137.
232. Arratia F., Olivares-Ferretti P., García-Rodríguez A., Marcos R., Carmona E.R. Comparative toxic effects of copper-based nanoparticles and their microparticles in *Daphnia magna* by using natural freshwater media. *New Zealand Journal of Marine and Freshwater Research*, 2019. Vol. 53, Issue 3. P. 460-469.
233. Lekamge S., Miranda A.F., Abraham A., Li V., Shukla R., Bansal V., Nugegoda D. The Toxicity of Silver Nanoparticles (AgNPs) to Three Freshwater Invertebrates With Different Life Strategies: *Hydra vulgaris*, *Daphnia carinata*, and *Paratya australiensis*. *Frontiers in Environmental Science*. 2018. Number 6. P. 152. DOI: <http://dx.doi.org/10.3389/fenvs.2018.00152>.
234. Marsh H., Rodriguez-Reinoso F. Activated Carbon. Exeter, United Kingdom: Elsevier Science & Technology Books, 2006. 554 p.
235. Утворення відходів за класифікаційними угрупованнями державного класифікатора відходів у 2018 році. URL: <http://www.ukrstat.gov.ua/> (дата

- звернення: 11.12.2019).
236. 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.
237. Bordun I., Ptashnyk V., Sadova M., Chapovska R. Utilization of sugar beet pulp by getting activated carbon. *Environmental problems*. 2017. Vol. 2, Number 1. P. 29-32.
238. 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. Серія «Агроінженерні дослідження»*. 2016. Вип. 19. С. 90-96.
239. Швець Р.Я. Інтеркаляційна модифікація пористих і шаруватих матеріалів для пристроїв генерування і накопичення електричної енергії: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.27.06 / Національний університет "Львівська політехніка". Львів, 2015. 27 с.
240. Samar K. Theydan, Muthanna J. Ahmed Optimization of preparation conditions for activated carbons from date stones using response surface methodology. *Powder Technology*. 2012. Vol. 224. P. 101-108.
241. Dobele G., Dizhbite T., Gil M.V., Volperts A., Centeno T.A. Production of nanoporous carbons from wood processing wastes and their use in supercapacitors and CO<sub>2</sub> capture. *Biomass and Bioenergy*. 2012. Vol. 46. P. 145-154.
242. Goertzen S.L., Theriault K.D., Oickle A.M. Standardization of the Boehm titration. Part I. CO<sub>2</sub> expulsion and endpoint determination. *Carbon*. 2010. Vol. 48. Issue 4. P. 1252–1261.
243. Баранов А.П., Штейнберг Г.В., Багоцкий В.С. Исследование гидрофобизированного активного слоя газодиффузионного электрода. *Электрохимия*. 1971. Т. 7, №3. С. 387-390.
244. Бордун І., Пташник В., Садова М. Ультразвукова модифікація вуглецевих матеріалів для суперконденсаторів. *Електроніка та інформаційні*

- технології: матеріали VII-ої Українсько-польської науково-практичної конференції (Львів-Чинадієво, 27-30 серпня 2015 р.). Львів, 2015. С. 173.
245. Садова М.М., Бордун І.М., Пташник В.В. Застосування ультразвуку для модифікації нанопористих вуглецевих матеріалів. *Мікро- і нанонеоднорідні матеріали: моделі та експеримент* : зб. матеріалів Науково-технічної конференції (Львів, 22-24 вересня 2015 р.). Львів, 2015. С. 112-113.
246. Kusters K.A., Pratsinis S.E., Thoma S.G., Smith D.M. Energy Size Reduction Laws for Ultrasonic Grinding. *Powder technology*. 1994. Vol. 80. P. 253–263.
247. Kusters K.A., Wijers J.G., Thoenes D. Aggregation kinetics of small particles in agitated vessels. *Chemical Engineering Science*. 1997. Vol. 52, Issue 1. P. 107-121.
248. Oliveira Jr. M. H., Barbieri P. F., Torriani I. L., Marques F. C. SAXS analysis of graphitic amorphous carbon. *Thin Solid Films*. 2007. Vol. 516, Issue 2-4. P. 316–319.
249. Lysenko N. D., Shvets' O. V., Yaremov P. S., Il'yin V. H. Influence of Spatial Organization of Matrix on Structural-Sorption Properties of Nanoporous Carbon Materials. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 2009. Т. 7, Випуск 3. С. 727–738.
250. Fey G. T. K. , Cho Y. D. , Chen C. L., Huang K. P., Lin Y. C., Kumar T. P., Chan S. H. Pyrolytic carbons from porogen-treated rice husk as lithium-insertion anode materials. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*. 2011. Vol. 2, Issue 1. P. 20–25.
251. Іващишин Ф.О. Фізичні ефекти в супрамолекулярних клатратних структурах та пристрої наноелектроніки на їх основі: дис. ... д-ра техн. наук: 01.04.07 / Національний університет «Львівська Політехніка». Львів, 2018. 410 с.
252. Свергун Д.И., Штыкова Э.В., Волков В.В., Фейгин Л.А. Рентгеновское малоугловое рассеяние, синхротронное излучение и структура био- и наносистем. *Кристаллография*. 2011. Т. 56, №5. С. 777–804.



253. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. / пер. с англ. В.А. Эльтекова, Ю.А. Эльтекова, под ред. К. В. Чмутова. Москва: Мир, 1970. 408 с.
254. Балыкин В.П., Ефремова О.Е., Булатов А.В. Адсорция метиленового синего и метанилового желтого на углеродной поверхности. *Вестник Челябинского Государственного университета*. 2004. Т. 4. С. 46–54.
255. Avom J. Adsorption of methylene blue from anaqueous solution on to activated carbons from palm-tree cobs carbon. *Carbon*. 1997. Vol. 35, Issue 3. P. 365–369.
256. Садова М.М. Модифікування енергетичного стану нанопористого біовуглецю для адсорбентів і електродів суперконденсаторів : дис. ... канд. техн. наук: 01.04.07 / Національний університет «Львівська політехніка». Львів, 2018. 146 с.
257. Bestani B., Benderdouche N., Bestaali B., Belhakem M., Addou A. Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plant. *Bioresource technology*. 2008. Vol. 99, Number 17. P. 8441-8444.
258. 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.
259. 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». Серія «Електроніка»*. 2004. № 513. С. 8-15.
260. 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». Серія «Елементи теорії та прилади твердотілої електроніки»*. 2004. № 512. С. 49-55.

261. 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. наукових статей Чотирнадцятої Міжнародної науково-практичної конференції (Львів, 28-29 травня 2015 р.). Львів, 2015. С. 165-168.
262. Macdonald J.R. *Impedance Spectroscopy*. New York: John Wiley & Sons, 1987. 348 p.
263. Macdonald J.R. Analysis of dispersed, conducting-system frequency-response data. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1996. Vol. 197. P. 83–110.
264. Гнеденков С.В., Синябрюхов С.Л. Импедансная спектроскопия в исследовании процессов переноса заряда. *Вестник ДВО РАН*. 2006. Т. 5. С. 6–16.
265. Ratajczak P., Suss M., Kaasik F., Beguin F. Carbon electrodes for capacitive technologies. *Energy Storage Materials*. 2019. Vol. 16. P. 126-145.
266. Пташник, В.В. Екологічно безпечні технології одержання промислових водних розчинів з використанням електрохімічної активації: дис. ... канд. техн. наук: 21.06.01 / Сумський державний ун-т. Суми, 2014. 159 с.
267. Лобышев В.И. Вода как сенсор слабых воздействий физической и химической природы. *Российский Химический Журнал*. 2007. Т. LI, № 1. С. 107-113.
268. Акопян С.Н. Айрапетян С.Н. Исследование удельной электропроводности воды при воздействии постоянного магнитного поля, электромагнитного поля и низкочастотных механических колебаний. *Биофизика*. 2005. Т. 50, №. 2. С. 265-270.
269. Тарасевич Ю.Ю. Механизмы и модели дегидратационной самоорганизации биологических жидкостей. *Успехи физических наук*. 2004. Т. 74, № 7. С. 781-790.
270. Шабалин В.Н., Шатохина С.Н. Морфологии биологических жидкостей человека. Москва: Хризостом, 2001. 304 с.

271. Deegan R.D. Pattern formation in drying drops. *Physical Review. E*. 2000. Vol. 61, Issue 1. P. 475-485.
272. Яхно Т. А., Яхно А. Г., Санин А. Г., Санина О. А., Пелюшенко А. С. Белок и соль: пространственно-временные события в высыхающей капле. *Журнал технической физики*. 2004. Т. 74, Выпуск 8. С. 100-108.
273. Яхно Т. А., Казаков В. В., Санин А. Г., Шапошникова О. Б., Чернов А. С. Динамика фазовых переходов в высыхающих каплях растворов белков сыворотки крови человека. *Журнал технической физики*. 2007. Т. 77, Выпуск 4. С. 123-127.
274. Єлізаров О., Єременко Г. Основні ефекти при клиновидній дегідратації на прикладі модельних рідин. *Вісник Львівського університету. Серія фізична*. 2008. Випуск 42. С. 241-246.
275. Crane R.A. Nanoscale zero-valent iron: future prospects for an emerging water treatment technology. *Journal of Hazardous Materials*. 2012. V. 211–212. P. 112–125.
276. Banerjee I.A. Cu nanocrystal growth on peptide nanotubes by biomineralization: size control of Cu nanocrystals by tuning peptide conformation. *Proceedings of the National Academy of Sciences USA*. 2003. Vol. 100, Number 25. P. 14678-14682.
277. Лобышев В. И., Рыжиков Б. Д., Шихлинская Р. Э. Особенности люминесценции воды, обусловленные полиморфизмом ее структур. *Вестник Московского Университета. Серия Физика. Астрономия*. 1995. Т. 36, № 2. С. 48-54.
278. Vallee Ph., Lafait J., Ghomi M., Jouanne M., Morhange J. F. Raman scattering of water and photoluminescence of pollutants arising from solid-water interaction. *Journal of Molecular Structure*. 2003. Number 651—653. P. 371-379.
279. Курганович В. С., Широносков В. Г. Спектры поглощения неравновесных растворов, полученных при электролизе. *Всероссийская научная*

- конференция студентов-физиков ВНКСФ-12: тезисы докл. конференции (Новосибирск, 23-29 марта 2006 г.) Новосибирск, 2006. С. 528—529.
280. Houee-Levin C., Tannous C., Jay-Gerin J. P. Search for Urbach tails in the optical absorption spectra of solvated electrons in alcohols and water. *Journal of Physical Chemistry*. 1989. Vol. 93, Number 20. P. 7074-7077.
281. Schnitker J., Rossky P., Kenney-Wallace G. Electron localization in liquid water: A computer simulation study of microscopic trapping sites. *Journal of Chemical Physics*. 1986. Vol. 85, Issue 5. P. 2986-2998.
282. Фрайфельдер Д. Физическая биохимия. Применение физико-химических методов в биохимии и молекулярной биологии. Москва: Мир, 1980. 581 с.
283. Daughton C.G. Non-regulated water contaminants: emerging research. *Environmental Impact Assessment Review*. 2004. Vol. 24. P. 711-732.
284. Howard C. Small particles—big problems. *International Lab News*. 2004. Number 34. P. 28-29.
285. Galloway T.S., Sanger R.C., Smith K.L., Fillmann G., Readman J.W., Ford T.E., Depledge M.H. Rapid assessment of marine pollution using multiple biomarkers and chemical immunoassays. *Environmental science & technology*. 2002. Vol. 36. P. 2219-2226.
286. Renzi M., Guerranti C. Ecotoxicity of nanoparticles in aquatic environments: a review based on multivariate statistics of meta-data. *Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 2015. Vol. 2, Issue 4. P. 1000149(1-8).
287. Красочко П.А., Чижик С.А., Худoley А.Л. Оценка взаимодействия наночастиц серебра с перевиваемыми клетками МДБК. *Ветеринарная биотехнология*. 2012. №21. С. 261–265.
288. Бордун І., Мальований М. Проблеми забруднення гідросфери наночастинками. *Сталий розвиток – стан та перспективи* : матеріали ІІ Міжнародного наукового симпозіуму SDEV'2020 (Львів-Славське, 12-15 лютого 2020 р.). Львів, 2020. С. 9-12.

289. Справочник лабораторных и функциональных показателей здорового человека / Беляев М.П. и др.; Малое государственное науч.-произв. предприятие "Развитие". Москва: [б.в.], 1992. 28 с.
290. 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.
291. Яхно Т.А., Яхно В.Г. Основы структурной эволюции высыхающих капель биологических жидкостей. *Журнал технической физики*. 2009. Т. 79, Выпуск 8. С. 133-141.
292. 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. Випуск 17. С. 192-195.
293. 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* : материалы Международной междисциплинарной научной конференции (Новый Свет, 27 мая – 1 июня 2013 р.). Киев, 2013. Т. 1. С. 167.
294. Annarelli C. C., Reyes L., Fornazero J., Bert J., Cohen R., Coleman A. W. Ion and molecular recognition effects on the crystallisation of bovine serum albumin – salt mixtures. *Crystal Engineering*. 2000. Vol. 3, Number 3. P. 173-194.
295. Yakhno T. Salt-induced Protein Phase Transitions in Drying Drops. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2008. Vol. 318. P. 225–230.
296. Мартюшев Л. М., Селезнев В. Д., Скопинов С. А. Компьютерное моделирование кристаллизации соли на подложке с помощью метода диффузионных потоков. *Письма в Журнал технической физики*. 1996. Т. 22, № 4. С. 28-33.

297. Vodolazskaya I.V., Tarasevich Yu.Yu. The model of drying sessile drop of colloidal solution. *Modern Physics Letters B*. 2011. Vol. 25, Number 15. P. 1303-1310.
298. 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. Issue 2. P. 261-270.
299. Кагава Я. Биомембраны. Москва: Высшая школа, 1985. 303 с.
300. Курик М. В. Мицеллярность и фрактальные кластеры биологических структур. *Известия АН СССР, серия Физическая*. 1991. Т. 55, № 9. С. 1798-1803.
301. Кистович А.В., Чашечкин Ю.Д., Шабалин В.В. Механизм формирования краевого валика в высыхающей капле биожидкости. *Журнал технической физики*. 2010. Т. 80, Вып.4. С. 41-46.
302. Petrova G. P., Petrusevich Yu. M., Evseevicheva A. N. Molecular clusters in water protein solutions in the presence of heavy metal ions. *General Physiology and Biophysics*. 1998. Vol. 17. P. 97-104.
303. Korolenko T., Dmytrukha N., Marchenko M. Assessment of biological activity of Cu, Zn, Fe, Mg citrates, produced in nanotechnology by *in vitro* studies. *Ukrainian-German symposium on physics and chemistry of nanostructures and nanobiotechnology: book of abstracts* (Beregove, The Crimea, Ukraine, 6-10 September 2010). Kyiv, 2010. P. 257.
304. 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* : матеріали V конференції (Львів-Ворохта, 18-21 вересня 2014 р.). Львів, 2014. С. 56-58.
305. 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.
306. 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.
307. Морозов М.В., Бондарь О.В., Булатов Э.Р. Применение атомно-силовой микроскопии и оптической спектроскопии для оценки связывания наночастиц металлов с белками. *Структура и динамика молекулярных систем.* 2008. Т. 2, № 4. С. 30-34.
308. Hulburt E.O. Optics of distilled and natural water. *Journal of the Optical Society of America.* 1945. Vol. 35, Issue 11. P. 698-705.
309. Копелевич О.В. Оптические свойства чистой воды в спектральной области 250-600 нм. *Оптика и спектроскопия.* 1976. Т. 41, Вып.4. С. 666-668.
310. Браун Д., Флloyd А., Сейнзбери М. Спектроскопия органических веществ: пер. с англ. Москва: Мир, 1992. 300 с.
311. Паркер С. Фотолюминесценция растворов. Москва: Мир, 1972. 510 с.
312. Владимиров Ю.А. О люминесценции ароматических аминокислот в молекуле белка. *Доклады АН СССР.* 1961. Т. 136, № 4. С. 960-963.
313. Акопджанов А.Г., Бабич А.В., Быков И.В., Науменко В.Ю., Миронова А.А. Применение наночастиц оксида железа в качестве флуоресцентных меток. *Биомедицинская радиоэлектроника.* 2011. № 9. - С. 28-36.
314. 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.
315. ДСанПіН 2.2.4-171-10. Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною: введений 16.07.2010 р. Київ : Держстандарт України, 2010. 25 с.

316. Прохоренко С. В., Бордун І. М., Пташник В. В., Мудрий С. І. Аналіз теплотоків процесів електрохімічної активації води. *Системи-2013. Термографія і термометрія, метрологічне забезпечення вимірювань та випробувань*: тези доп. Міжнародної науково-технічної конференції (Львів, 24-27 вересня 2013 р.). Львів, 2013. С. 158.
317. Пат. 73616 Україна, МПК С02F 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. 4 с.
318. Lingane J. J. Coulometric analysis. *Journal of American Chemical Society*. 1945. Vol. 67. P. 1916-1922.
319. 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, Number 1. P. 80-83.
320. Bjerrum N. K. Structure and properties of the ice. *Matematisk-fysiske meddelelser Kongelige Danske Videnskabernes Selskab*. 1951. Vol. 27, Issue 1. P. 3-56.
321. Антонченко В. Я., Давыдов А. С., Ильин В. В. Основы физики воды. Київ: Наукова думка, 1991. 672 с.
322. Eigen M., Mayer L. De Self-dissociation and protonic charge transport in water and ice. *Proceedings of the Royal Society A*. 1958. Vol. 247, № 1251. P. 505-553.
323. Гончарук В. В., Чеботарева Р. Д., Багрий В. А., Баштан С. Ю., Ремез С. В. Умягчение воды в электролизере с керамической мембраной. *Химия и технология воды*. 2005. Т. 27, № 5. С. 460-470.
324. Бордун І.М., Пташник В.В. Дослідження іонного перенесення при безреагентній модифікації води. *Фізичні методи в екології, біології та медицині* : матеріали III міжнародної конференції (Львів-Шацьк, 9-12 вересня 2010 р.). Львів, 2010. С. 58-60.



325. Бордун І.М., Пташник В.В. Контроль струму як метод визначення глибини електрохімічної активації водних розчинів. *Енерготехнології і ресурсозбереження*. 2013. № 5. С. 49-53.
326. 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. наукових статей Одинадцятої науково-практичної конференції (Львів, 23-24 травня 2012 р.). Львів, 2012. С. 142-145.
327. Кульский Л. А, Строкач П. П. Технология очистки природных вод. Київ: Вища школа, 1986. 352 с.
328. 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. материалов Всероссийской научно-практической конференции с международным участием (Стерлитамак, 21-22 ноября 2013 г.). Стерлитамак (Россия), 2013. С. 31-32.
329. Бордун І.М., Пташник В.В. Дослідження електрохімічно активованих водних розчинів контрольованого хімічного складу. *Ресурси природних вод карпатського регіону* : зб. наукових статей Десятої науково-практичної конференції (Львів, 19-20 травня 2011 р.). Львів, 2011. С. 108-111.
330. 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 Міжнародної науково-практичної конференції (Київ, 6-9 листопада 2012 р.). Київ, 2012. С. 77.
331. 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.
332. Лаврик Н.Л., Андреевский В.М., Макушин Ю.Я., Дергачева М.И. Изучение природы “голубой” люминесценции в воде. *Химия для устойчивого развития*. 1999. Т.4. С. 45-48.

333. Беловолова Л. В., Глушков М. В., Виноградова Г. И. Особенности флуоресценции воды, активированной электролизом. Роль активных форм кислорода. *Исследовано в России*. 2006. № 215. С. 2040-2057.
334. Vorob'ev V. P., Kurmey N. D., Makarenko T. I., Melnik V. I., Nesprava V. V. Particularities of the water luminescence from different springs. *Romanian Journal of Physics*. 2008. № 5-6. P. 761-769.
335. Lo S.-H., Lo A., Chong Li W., Tianzhang L., Li Hui Hua, Xu Geng. Physical properties of water with  $I_E$  structures. *Modern Physics Letter B*. 1996. Vol. 10, № 19. P. 921-930.
336. Бордун І.М., Пташник В.В., Наконечна О.М. Люмінесценція води як характеристика впливу електричного поля на водне середовище. *Збірник наукових праць МПІ НАНУ «Системи контролю навколишнього середовища»*. 2013. № 19. С. 283-288.
337. Parker C. A. Raman spectra in spectrofluorimetry. *Analyst*. 1959. Vol. 84, Issue 1000. P. 446-453.
338. Бордун І.М., Пташник В.В. Вплив розчинених газів на люмінесценцію води. *Вісник НУ «Львівська політехніка»*. Серія «Електроніка». 2013. № 764. С. 149-157.
339. Маргулис М. А. Сонолюминесценция. *Успехи Физических Наук*. 2000. Т. 170, № 3. С. 263-287.
340. Margulis M. A., Margulis I. M. Luminescence mechanism of acoustic and laser-induced cavitation. *Acoustical physics*. 2006. Vol. 52, № 3. P. 283-291.
341. Каздобин К. А., Першина Е. Д., Коханенко Е. В., Дума В. Ю. Электрохимическое поведение разбавленных водных электролитов, содержащих кислород, при наложении механических воздействий. *Химия и технология воды*. 2009. Т. 31, № 3. С. 308-322.
342. Ермолин С.В., Иванова И.П., Князев Д.И., Трофимова С.В., Пискарев И.М. Механизм свечения воды при радиолизе под действием радиационного фона. *Журнал физической химии*. 2012. Т. 86, № 6. С. 1140–1143.

343. Шинкаренко Н. В., Алесковский В. Б. Синглетный кислород, методы получения и обнаружения. *Успехи химии*. 1981. Т. 50, № 3. С. 406-428.
344. Иванов А. Ю., Мирошников А. И. О флуоресценции бидистиллированной воды после электрохимической обработки. *Молекулярная биофизика*. 2006. Т. 51, № 2. С. 204-206.
345. Лобышев В. И., Томкевич М. С., Петрушанко И. Ю. Экспериментальное исследование потенцированных водных растворов. *Биофизика*. 2005. Т. 50, № 3. С. 464-469.
346. Бордун І.М., Пташник В.В., Черновол Н.М. Дослідження зміни спектрів пропускання електрохімічно активованої води у процесі релаксації. *Вісник Львівського університету, серія фізична*. 2010. Випуск 45. С. 100-106.
347. 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 міжнародної конференції (Львів-Ворохта, 2-6 вересня 2009 р.). Львів, 2009. С. 24-25.
348. Веденов, А. А. Физика растворов. Москва: Наука, 1984. 112 с.
349. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. Москва: Изд-во иностранной литературы, 1963. 647 с.
350. Овчаренко Ф. Д., Маляренко В. В., Шилов В. Н. Исследование электропроводности суспензий и электроориентации коллоидных частиц. *Коллоидный журнал*. 1977. Т. 39, № 1. С. 73-79.
351. Бордун І.М., Пташник В.В., Велигорська М.В., Садова М.М. Вплив температури на провідність електрохімічно активованої води. *Вода: проблеми и решения* : материалы X Международной научно-практической конференции, посвященной 90-летию Днепропетровского государственного аграрного университета (Дніпропетровськ, 20 вересня 2012 р.). Дніпропетровськ: Гамалія, 2012. С. 158-159.
352. Гончарук В. В., Багрий В. А., Мельник Л. А., Чеботарева Р. Д., Баштан С. Ю. Использование окислительно-восстановительного потенциала

- в процессах водоподготовки. *Химия и технология воды*. 2010. Т. 32, № 1. С. 3-19.
353. Пискарев И. М., Ушканов В. А., Лихачев П. П., Мысливец Т. С. Окислительно-восстановительный потенциал воды, насыщенной водородом. *Исследовано в России*. 2007. Т. 10. С. 230-239.
354. 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.
355. 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.
356. Першина Е. Д., Каздобин К. А. Проводимость водных сред как альтернатива электронного и ионного переноса. *Химия и технология воды*. 2008. Т. 30, № 6. С. 627-642.
357. Петрушанко И. Ю., Лобышев В. И. Физико-химические свойства водных растворов, полученных в мембранном электролизере. *Биофизика*. 2004. Т. 49, № 1. С. 22-31.
358. Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. Ленинград: Гидрометеиздат, 1975. 280 с.
359. Эйдус Л. Х. Мембранный механизм биологического действия малых доз. Москва: ИТЭБ РАН, 2001. 81 с.
360. Piccardi G. *The Chemical Basis of Medical Climatology*. Springfield, Illinois: Charles C. Thomas; Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1962. 146 p.
361. Вапняр В. В. Фундаментальные биофизические аспекты роли воды в жизнеобеспечении энергией биологических систем. *Современные наукоемкие технологии*. 2010. № 7. С. 62-67.
362. Pollack G. H. *Cells, Gels and the Engines of Life*. Seattle: Ebner & Sons, 2001. 320 p.

363. Мирошников А. И. Исследование причин биологического действия электрохимически активированных растворов по изменению роста клеток *Escherichia Coli*. *Биофизика*. 2004. Т. 49, Вып 5. С. 866-871.
364. Kim C., Hung Y.-C., Brackett R. E. Efficacy of electrolyzed oxidizing and chemically modified water on different types of foodborne pathogens. *International Journal of Food Microbiology*. 2000. Vol. 61, № 2-3. P. 199-207.
365. Hsu S.-Y. Effects of flow rate, temperature and salt concentration on chemical and physical properties of electrolyzed oxidizing water. *Journal of Food Engineering*. 2005. Vol. 66, № 2. P. 171-176.
366. Шабалин В. Н., Шатохина С. Н. Морфология биологических жидкостей человека. Москва: Хризостом, 2001. 304 с.
367. Дмитруха Н.М., Короленко Т.М., Чаповська Р.Б., Барига А.А. Застосування дезінфікуючих засобів у виробництві цукру, проблеми та перспективи. *Цукор України*. 2014. № 3. С. 29-33.
368. Хомічак Л. Передові технології виробництва цукру. *Харчова і переробна промисловість*. 2007. №4. С. 20–23.
369. Бордун І.М., Пташник В.В., Чаповська Р.Б. Перспективи використання електрохімічно активованих розчинів у виробництві цукру. *Новітні науково-технічні рішення в цукровій промисловості* : матеріали Міжнародної науково-практичної конференції (Львів-Варшава, 11-15 березня 2013 р.). Львів, 2013. С. 111-115.
370. 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.
371. 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* : матеріали IV Міжнародної науково-практичної конференції (Львів, 10-15 березня 2014 р.). Львів, 2014. С. 53-60.

372. Пашенко Л. В., Хазипов В. А., Галушко Л. Я., Шендрик Т. Г., Саранчук В. И. Отходы пищевой промышленности как сырье для получения адсорбентов и масла. *Донбас - 2020: наука і техніка - виробництву: матеріали Науково-практичної конференції (Донецьк, 5-6 лютого 2002 р.)*. Донецьк, 2002. С. 599-600.
373. Касіянчук В. Д. Можливості використання деревної біомаси як альтернативного енергоресурсу. *Науково-інформаційний вісник «Економіка»*. 2011. № 3. С. 190-194.
374. Mohd Adib Yahya, Al-Qodah Z., Zahariah Ngah C.W. Agricultural bio-waste as potential precursors for activated carbon production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2015. Vol. 46. P. 218-235.
375. 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. 4 с.
376. Бордун І.М., Пташник В.В., Садова М.М., Велигорська М.В. Поверхнева обробка пористих матеріалів електрохімічно активованими водними розчинами. *Фізика, електроніка, електротехніка: матеріали Науково-технічної конференції (Суми, 16—21 квітня 2012 р.)*. Суми, 2012. С. 134.
377. Коровяков В.Ф. Гипсовые вяжущие и их применение в строительстве. *Российский Химический Журнал*. 2003. Т. XLVII, №4. С. 18-25.
378. 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. матеріалів 2-го Міжнародного конгресу (Львів, 19-22 вересня 2012 р.). Львів: ЗУКЦ, 2012. С. 110.

379. Кузнецова Т. В., Кудряшов И. В., Тимашев В. В. Физическая химия вяжущих материалов. Москва: Высшая школа, 1989. 384 с.
380. 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.
381. Delgado L.F., Charles P., Glucina K., Morlay C. The removal of endocrine disrupting compounds, pharmaceutically activated compounds and cyanobacterial toxins during drinking water preparation using activated carbon—a review. *The Science of the Total Environment*. 2012. Vol. 435-436. P. 509-525.
382. Sevilla M., Mokaya R. Energy storage applications of activated carbons: supercapacitors and hydrogen storage. *Energy & Environmental Science*. 2014. Vol. 7, Issue 4. P. 1250-1280.
383. Shafeeyan M.S., Daud W.M.A.W., Houshmand A., Shamiri A. A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2010. Vol. 89, Issue 2. P. 143-151.
384. Chen Y., Zhu Y.C., Wang Z.C., Li Y., Wang L.L., Ding L.L., Gao X.Y., Ma Y.J., Guo Y.P. Application studies of activated carbon derived from rice husks produced by chemical-thermal process—A review. *Advanced Colloid Interface Science*. 2011. Vol. 163, Issue 1. P. 39-52.
385. Yahya M.A., Al-Qodah Z., Ngah C.Z. Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2015. Vol. 46. P. 218-235.
386. Ahmed M.B., Zhou J.L., Ngo H.H., Guo W. Insight into biochar properties and its cost analysis. *Biomass Bioenergy*. 2016. Vol. 84. P. 76-86.
387. Feng-Chin Wu, Ru-Ling Tseng, Chi-Chang Hu, Chen-Ching Wang. Effect of pore structure and electrolyte on the capacitive characteristics of steam- and KOH-activated carbons for supercapacitors. *Journal of Power Sources*. 2005. Vol.144, Issue 1. P. 302-309.
388. Regisser F., Lavoie M.-A., Champagne G.Y., Belanger D. Randomly oriented graphite electrode. Part 1. Effect of electrochemical pretreatment on the

- electrochemical behavior and chemical composition of electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1996. Vol.415. P. 47-54.
389. Остафійчук Б.К., Будзуляк І.М., Рачій Б.І., Ващинський В.М., Лісовський Р.П., Мандзюк В.І. Вплив хімічної обробки на властивості активованих вуглецевих матеріалів. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2008. Т. 9, №3. С. 609-612.
390. Zhou A., Ma X., Song Ch. Effects of oxidative modification of carbon surface on the adsorption of sulfur compounds in diesel fuel. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2009. Vol. 87, Number 3-4. P. 190-199.
391. Leong T., Ashokkumar M., Kentish S. The fundamentals of power ultrasound – a review. *Acoustics Australia*. 2011. Vol. 39, Number 2. P. 54-63.
392. Liu T., Luo R., Qiao W., Yoon S.-H., Mochida I. Microstructure of carbon derived from mangrove charcoal and its application in Li-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 2010. Vol. 55, Issue 5. P. 1696–1700.
393. Мандзюк В.І., Кулик Ю.О., Нагірна Н.І., Яремій І.П. Структура пористих вуглецевих матеріалів згідно методів рентгенівської дифрактометрії та малокутового рентгенівського розсіяння. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2012. Т. 13, №3. С. 616–624.
394. Oliveira Jr.M.H., Barbieri P.F., Torriani I.L., Marques F.C. SAXS analysis of graphitic amorphous carbon. *Thin Solid Films*. 2007. Vol. 516, Issues 2–4. P. 316–319.
395. Китайгородский А.И. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. Москва-Ленинград: ГИТТЛ, 1952. 589 с.
396. 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, випуск 3. С. 517-533.
397. Glatter O., Kratky O. Small-Angle X-ray Scattering. London: Academic Press Inc., 1982. 515 p.



398. Свергун Д. И., Фейгин Л. А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. Москва: Наука, 1986. 280 с.
399. Венгрин Б.Я., Григорчак І.І., Кулик Ю.О. та ін. Дослідження пористої структури вуглецевих матеріалів методом малокутового рентгенівського розсіяння. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2007. Т. 8, №2. С. 418–421.
400. Мандзюк В.І., Нагірна Н.І, Кулик Ю.О., Лісовський Р.П. Фрактальна структура пористих вуглецевих матеріалів. *Науковий вісник Чернівецького університету. Фізика, електроніка*. 2012. Т. 2, Випуск 1. С. 85–92.
401. Porod G. Die Röntgenkleinwinkelstreuung von dichtgepackten kolloiden Systemen. *Colloid Polymer Science*. 1951. Vol. 124, Issue 2. P. 83-114.
402. Greil P., Lifka T., Kaindl A. Biomorphic Cellular Silicon Carbide Ceramics from Wood: I. Processing and Microstructure. *Journal of the European Ceramic Society*. 1998. Vol.18, Number 14. P. 1961-1973.
403. Byrne C.E., Nagle D.C. Carbonized wood monoliths – Characterization. *Carbon*. 1997. Vol. 35, Issue 2. P. 267-273.
404. Kercher A.K., Nagle D.C. Microstructural evolution during charcoal carbonization by X-ray diffraction analysis. *Carbon*. 2003. Vol. 41, Issue 1. P. 15-27.
405. 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.
406. 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. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13204-020-01393-z>.
407. Гончарук В.В., Малярєнко В.В., Яременко В.А. О механизме воздействия ультразвука на водные системы. *Химия и технология воды*. 2004. Т. 26, №3. С. 275-284.

408. 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.
409. Бордун І., Пташник В., Садова М. Вплив ультразвукової модифікації на пористу структуру активованого вугілля. *Електроніка та інформаційні технології* : матеріали VIII-ої Українсько-польської науково-практичної конференції (Львів-Чинадієво, 27-30 серпня 2016 р.). Львів, 2016. С. 189-190.
410. Mornstein V., Davadorzh C., Franc P., Shponer J. Effect of low-frequency cavitation on concentrated solutions of selected organic compounds. *Scripta Medica*. 1992. Vol. 65. P. 411–418.
411. Lin J.R., Yen T.F. An upgrading process through cavitation and surfactant. *Energy and Fuels*. 1993. Vol. 7. P. 111-118.
412. Birkett G.R., Do D.D. The adsorption of water in finite carbon pores. *Molecular Physics*. 2006. Vol. 104, Issue 4. P. 623–637.
413. Vartapetyan R.Sh., Voloshchuk A.M. The mechanism of the adsorption of water molecules on carbon adsorbents. *Russian Chemical Review*. 1995, Vol. 65, Issue 11. P. 985–1001.
414. Boehm H.P. Chemical identification of surface groups. *Advanced Catalyst*. 1966. Vol. 16. P. 179–274.
415. Liu W.-J., Tian K., He Y.-R. et al. High-Yield Harvest of Nanofibers/Mesoporous Carbon Composite by Pyrolysis of Waste Biomass and Its Application for High Durability Electrochemical Energy Storage. *Environmental Science & Technology*. 2014. Vol.48, Issue 23. P. 13951–13959.
416. Zhu X., Qian F., Liu Y. et al. Controllable synthesis of magnetic carbon composites with high porosity and strong acid resistance from hydrochar for efficient removal of organic pollutants: An overlooked influence. *Carbon*. 2016. Vol. 99. P. 338–347.

417. Theydan S. K., Ahmed M. J. Adsorption of methylene blue onto biomass-based activated carbon by  $\text{FeCl}_3$  activation: Equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2012. Vol. 97. P. 116–122.
418. Oliveira L. C. A., Pereira E., Guimaraes I. R., Vallone A., Pereira M., Mesquita J.P., Sapag K. Preparation of activated carbons from coffee husks utilizing  $\text{FeCl}_3$  and  $\text{ZnCl}_2$  as activating agents. *Journal of Hazardous Materials*. 2009. Vol. 165, № 1-3. P. 87–94.
419. Daou T.J., Pourroy G., Begin-Colin S. Hydrothermal synthesis of monodisperse magnetite nanoparticles. *Chemistry of Materials*. 2006. Vol. 18. P. 4399–4404..
420. Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства. *Успехи химии*. 2005. Т. 74, №6. С. 539–574.
421. Yang H., Ogawa T., Hasegawa D., Takahashi M., Synthesis and magnetic properties of monodisperse magnetite nanocubes. *Journal of Applied Physics*. 2008. Vol.103, Number 7. P. 07D526-1 – 07D526-3.
422. Goya G. F., Berquó T. S., Fonseca F. C., Morales M. P. Static and dynamic magnetic properties of spherical magnetite nanoparticles. *Journal of Applied Physics*. 2003. Vol.94, Number 5. P. 3520–3528.
423. Лупашку Ф. Г., Мамченко А. В., Ропот В. М. Исследование адсорбции водорастворимых красителей активными углями с различной пористой структурой. *Коллоидный журнал*. 1984. Т. 46, № 2. С. 364–368.
424. 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.
425. ГОСТ 4453-74. Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. Технические условия. Москва: Комитет стандартизации и метрологии, 1976. 22 с.

426. Impert O., Katafias A., Kita P., Mills A., Pietkiewicz-Graczyk A., Wrzeszcz G. Kinetics and mechanism of a fast leuco-Methylene Blue oxidation by copper(II)-halide species in acidic aqueous media. *Dalton Transactions*. 2003. № 3. P. 348–353.
427. Плехова Е. Л., Лесишина Ю. О. Кислотно-основные центры адсорбции поверхности пористых углеродных материалов из растительного сырья. *Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія «Хімія і хімічна технологія»*. 2010. № 14. С. 155–159.
428. Lowell S., Shields J. Powder surface area and porosity. London: Chapman & Hall; Kluwer, 1998. 252 p.
429. Noll K. E., Gournaris V., Hou W. S. Adsorption technology for air and water pollution control. Chelsea: Lewis Publishers, 1992. 283 p.
430. Yang O. B, Kim J. C., Lee J. S., Kim Y. G. Use of activated carbon fiber for direct removal of iodine from acetic acid solution. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 1993. Vol. 32. P. 1692–1697.
431. Teng H., Hsieh C.-T. Influence of Surface Characteristics on Liquid-Phase Adsorption of Phenol by Activated Carbons Prepared from Bituminous Coal *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 1998. Vol. 37. P. 3618–3624.
432. McKay G., Bino M. J., Altamemi A. R. The adsorption of various pollutants from aqueous solutions onto activated carbon. *Water Research*. 1985. Vol. 19. P. 491–495.
433. Hsieh C.-T., Teng H. Influence of mesopore volume and adsorbate size on adsorption capacities of activated carbons in aqueous solutions. *Carbon*. 2000. Vol. 38, Issue 6. P. 863–869.
434. Дубинин М. М. Адсорбция и пористость. Москва: Наука, 1976. 360 с.
435. 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. матеріалів 5-го Міжнародного конгресу (Львів, 26-29 вересня 2018 р.). Львів, 2018. С. 127.

436. Паховчишин С.В., Черныш И.Г., Гриценко В.Ф. Некоторые ограничения применения индикаторного метода при изучении поверхности частиц графита. *Коллоидный Журнал*. 1991. Т. 53, №2. С. 284-289.
437. 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* : матеріали III міжнародної наукової конференції (Луцьк-Світязь, 1-5 червня 2019 р.). Луцьк: Вежа-Друк, 2019. С. 22-24.
438. Бордун І.М., Садова М.М., Пташник В.В., Рагузін В.Ю. Зміна адсорбційних властивостей активованих вугільних матеріалів внаслідок дії ультразвуку. *Енергоефективність: наука, технології, застосування: матеріали Всеукраїнської науково-практичної інтернет-конференції* (Київ, 29 листопада 2017 р.). Київ, 2017. С. 19-22.
439. Лупашку Ф.Г., Мамченко А.В., Ропот В.М. Исследование адсорбции водорастворимых красителей активными углями с различной пористой структурой. *Коллоидный Журнал*. 1984. Т. 46, №2. С. 364–368.
440. Тарасевич Ю.И., Поляков В.Е., Климова Г.М., Панасевич А.А. Исследование сорбции метиленового голубого на слоистых силикатах. *Украинский химический журнал*. 1979. Т. 45. №5. С. 420–424.
441. 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.
442. Хохлова Т.Д., Тхи Х.Л. Адсорбция красителей на активных углях и графитированной термической саже. *Вестник МГУ, Серия Химия*. 2007. Т. 48, №3. С. 157–161.
443. Pittman C.U., He G.-R., Wu B., Gardner S.D. Chemical modification of carbon fiber surfaces by nitric acid oxidation followed by reaction with tetraethylenepentamine. *Carbon*. 1997. Vol. 35, Issue 3. P. 317–331.

444. Patil P. G., Venkateshwarlu K., Pate M. T. Application of supercapacitor energy storage in microgrid system. *International Journal of Science, Engineering and Technology Research*. 2015. Vol. 4, Issue 3. P. 589-594.
445. Шидловский А.К., Павлов В.Б., Попов А.В. Применение суперконденсаторов в автономном аккумуляторном электротранспорте. *Техническая электродинамика*. 2008. № 4. С. 43-47.
446. Koczara W., Chłodnicki Z., Al-Khayat N., Zastosowanie sterowanego magazynu energii, w niezależnym zespole prądowórczym, do poprawy jakości generowanego napięcia w stanach dynamicznych. *Przegląd Elektrotechniczny*. 2007. Vol. 83, №12. P. 1-8.
447. Balaban O. V., Venhryn B. Ya., Grygorchak I. I., Mudry S. I., Kulyk Yu. O., Rachiy B. I., Lisovskiy R. P. Size Effects at Ultrasonic Treatment of Nanoporous Carbon and Improved Characteristics of Supercapacitors on Its Base. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 2014. Т. 12, № 2. С. 225-238.
448. 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.
449. Bordun I., Ptashnyk V., Sadova M. Ultrasound modification of carbon materials for the capacitors of double electric layer. *Acta facultatis Studiorum humanitatis et naturae universitatis presovientis. Natural sciences*. 2016. Vol. XLIII. P. 197-200.
450. Gerischer H., McIntyer R., Scherson D., Storck W. Density of the electronic states of graphite: derivation from differential capacitance measurements. *Journal of Physical Chemistry*. 1987. Vol. 91, Issue 7. P. 1930-1935.
451. Gryglewicz G., Machnikowski J., Lorenc-Grabowska E., Lota G., Frackowiak E. Effect of pore size distribution of coal-based activated carbons on double layer capacitance. *Electrochimica Acta*. 2005. Vol. 50. P. 1197-1206.
452. 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, Number 11. P. 973–978.
453. Авраменко Т.Г., Хуторянская Н.В., Михалюк О.В., Иваненко Е.А., Рево С.Л. Структурные и сорбционные характеристики нанопористых углеродных материалов. *Электронная обработка материалов*. 2016. Т. 52, №4. С. 1–6.
454. Бордун І.М., Садова М.М. Нові способи утилізації відходів цукрового виробництва. *Новітні науково-технічні рішення в цукровій промисловості : матеріали VI Міжнародної науково-технічної конференції (Львів-Крушвіца, 12-15 квітня 2016 р.)*. Львів, 2016. С. 218-221.
455. 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. Серія Технічні науки*. 2016. Вип. 24, Ч. 2. С. 218-226.
456. Олемской А.И., Флат А.Я. Использование концепции фрактала в физике конденсированной среды. *Успехи Физических Наук*. 1993. Т. 163, №12. С. 1–50.
457. Beaucage G. Small-Angle Scattering from Polymeric Mass Fractals of Arbitrary Mass-Fractal Dimension. *Journal of Applied Crystallography*. 1996. Vol. 29. P. 134–146.
458. Стойнов З. Б., Графов Б. М., Савова-Стойнова Б., Елкин В. В. Электрохимический импеданс. Москва: Наука, 1991. 336 с.
459. Lewandowski A., Olejniczak A., Galinski M., Stepniak I. Performance of carbon–carbon supercapacitors based on organic, aqueous and ionic liquid electrolytes. *Journal of Power Sources*. 2010. Vol. 195, Number 17. P. 5814–5819.
460. Endo M., Takeda T., Kim Y.J., Koshiba K., Ishii K. High Power Electric Double Layer Capacitor (EDLC's); from Operating Principle to Pore Size Control in

- Advanced Activated Carbons. *Carbon Science*. 2001. Vol. 1, Number 3-4. P. 117-128.
461. Balaban O.V., Lukiyants B.A. Mechanical effect of ultrasound in microscopic object with nanoscale pores. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2013. Т. 14, №3. С. 476-480.
462. Venhryn B.Ya., Grygorchak I.I., Stotsko Z.A., Kulyk Yu.O. Changes in the fractal and electronic structures of activated carbons produced by ultrasonic radiation and the effect on their performance in supercapacitors. *Archives of Materials Science and Engineering*. 2012. Vol. 57, № 1. P. 28–37.
463. 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.
464. Centeno T.A., Hahn M., Fernández J.A., Kötz R., Stoeckli F. Correlation between capacitances of porous carbons in acidic and aprotic EDLC electrolytes. *Electrochemistry Communications*. 2007. Vol. 9, Issue 6. P. 1242-1246.
465. Li-hong W., Toyoda M., Inagaki M. Dependence of electric double layer capacitance of activated carbons on the types of pores and their surface areas. *New carbon materials*. 2008. Vol. 23, Number 2. P. 111-115.
466. Conway B.E. *Electrochemical Supercapacitors*. New York: Plenum Publishing, 1999. 698 p.
467. Бахматюк Б.П., Курепа А.С. Ємнісні і кінетичні властивості суперконденсатора на основі нанопористого вуглецевого матеріалу в середовищі апротонного електроліту. *Вісник НУ "Львівська політехніка", серія «Електроніка»*. 2010. № 681. С. 52–61.
468. Chmiola J., Yushin G., Gogotsi Y., Portet C., Simon P., Taberna P. L. Anomalous Increase in Carbon Capacitance at Pore Sizes Less Than 1 Nanometer. *Science*. 2006. Vol. 313 (5794). P. 1760-1763.
469. Largeot C., Portet C., Chmiola J., Taberna P.L., Gogotsi Y., Simon P. Relation between the ion size and pore size for an electric double-layer capacitor. *Journal of the American Chemical Society*. 2008. Vol. 130, Issue 9. P. 2730-2731.



470. Ostrovskii I., Nadtochii A.B., Podolyan A.A. Ultrasonically stimulated low-temperature redistribution of impurities in silicon. *Semiconductors*. 2002. Vol.36, Number 4. P. 367-369.
471. Bordun I., Chabecki P., Malovanyy 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, Issue 5–6. P. 615-623.
472. Hryhorchak I.I., Borysyuk A.K., Shvets' R.Ya., Kondyr A.I., Ivashchyshyn F.O., Balaban O.V., Kurepa A.S. New Carbon Architectures with Nanobounded Geometry of Voids for the High-Efficiency Capacitive and Pseudocapacitive Accumulation of Energy. *Material Science*. 2015. Vol. 51, № 2. P. 188-193.
473. Ji L., Meduri P., Agubra V., Xingcheng Xiao, Alcoutlabi M. Graphene-Based Nanocomposites for Energy Storage. *Advanced Energy Materials*. 2016. Vol. 6, Issue 16. P. 1502159.
474. Meng Q., Cai K., Chen Yu., Chen L. Research progress on conducting polymer based supercapacitor electrode materials. *Nano Energy*. 2017. Vol. 36. P. 268-285.
475. Akinwolemiwaa Bamidele, Weia Ch., Chen G.Z. Mechanisms and Designs of Asymmetrical Electrochemical Capacitor. *Electrochimica Acta*. 2017. Vol. 247. P. 344–357.
476. Choudhary N., Li Ch., Moore J., Nagaiah N., Zhai L., Jung Y., Jayan T. Asymmetric Supercapacitor Electrodes and Devices. *Advanced Materials*. 2017. Vol. 29, Issue 21. P. 1605336.
477. Bordun Igor, Pohrebennyk Volodymyr, Ptashnyk Vadym, Kochanek Anna. Biocarbon as an electrode material of asymmetric supercapacitors. *Energy and Clean Technology. SGEM2018* : proceedings of 18th International Multidisciplinary Scientific Geoconference (Albena, 2-8 July 2018). Albena (Bulgaria), 2018. Vol. 18, Issue 4.1. P. 157-162.

478. 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. SGEM2016* : proceedings of 16th International Multidisciplinary Scientific Geoconference (Albena, 30 June – 6 July 2016). Albena (Bulgaria), 2016. Vol.II. P. 879-886.
479. Balaban O.V., Grygorchak I.I., Peleshchak R.M. The ultrasonic modification of thermodynamic and kinetic regularity of lithium intercalation in talc. *Progress in natural science: materials international*. 2014. Vol. 24, №4. P. 397–404.
480. Higashiyama Y., Asano K. Recent progress in electrostatic separation technology. *Particulate Science and Technology*. 2007. Vol.16, №1. P. 77-90.
481. Лисенко Л.Л., Міщук Н.О., Несмеянова Т.А. Інтенсифікація зневоднення глинистих дисперсій за рахунок заряджених пористих домішок. *Науковий вісник Чернівецького університету. Хімія*. 2016. №. 781. С. 68-74.
482. Manouchehri H., Hanumantha Rao, Forssberg K. Review of electrical separation methods. – Part 1: Fundamental aspects. *Minerals&Metallurgical Processing*. 2000. Vol.17, №1. P. 23-36.
483. Messal S., Corondan R., Chetan I., Ouiddir R., Medles K., Dascalescu L. Electrostatic separator for micronized mixtures of metals and plastics originating from waste electric and electronic equipment. *Journal of Physics: Conference Series*. 2015. Vol. 646. P. 012030(1-4).
484. Rajaonarivony R.K., Rouau X., Dascalescu L., Mayer-Laigle C. Electrostatic separation of mineral and vegetal powders with a custom built corona separator: application to biorefinery of rice husk. *8th International Conference on Micromechanics on Granular Media Powders&Grains 2017*: proceedings of conference (Montpellier, France, 3-7 July, 2017). Montpellier, 2017. Vol. 140, article number 13020. P. 1-4.
485. Зырянов В.В. Сухие методы получения и разделения порошков с использованием механических операций. *Наука – производству*. 2002. №2. С. 52-57.

486. Jayalakshmi M., Mohan Rao M., Kwang-Bum Kim. Effect of Particle Size on the Electrochemical Capacitance of  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> in Alkali Solutions. *International Journal of Electrochemical Science*. 2006. Vol. 1, Issue 6. P. 324-333.
487. Portet C., Yushin G., Gogotsi Y. Effect of Carbon Particle Size on Electrochemical Performance of EDLC. *Journal of Electrochemical Society*. 2008. Vol. 155, Issue 7. P. A531-A536.
488. Barsky E. Conditions providing optimum separation. *Physical Separation in Science and Engineering*. 2004. Vol. 13, № 3-4. P. 153–163.
489. Физические основы электрической сепарации / Ангелов А.И. и др.; общ. ред. В.И. Ревнивцев. Москва: Недра, 1983. 270 с.
490. Олофинский Н.Ф., Новикова В.А., Белов В.И. Электроклассификация тонкодисперсных материалов. *Теоретические основы и практика электросепарации тонкоизмельченных материалов*. Москва: Наука, 1974. С. 17-39.
491. Ireland P.M. Dynamic particle-surface tribocharging: The role of shape and contact mode. *Journal of Electrostatics*. 2012. Vol. 70, Number 6. P. 524-531.
492. Lindley K.S., Rowson N.A. Charging Mechanisms for Particles Prior to Electrostatic Separation. *Magnetic and electrical separation*. 1997. Vol.8, Number 2. P. 101-114.
493. Олофинский Н.Ф. Электросепарация угольной мелочи и некоторых минералов. Москва: Углетехиздат, 1957. 95 с.
494. Барский М.Д. Фракционирование порошков. Москва: Недра, 1980. 327 с.
495. Пондор І.С., Бордун І.М. Фракціонування вугільних дрібнодисперсних матеріалів методом трибоадгезійної сепарації. *Фізика, електроніка, електротехніка ФЕЕ-2012: матеріали Науково-технічної конференції (Суми, 16 – 21 квітня 2012 р.)*. Суми, 2012. С. 133.
496. Separator for dry separation of powders: пат. 6439394В1 США: МКИ В07В 13/00/, № 09/506275; заявл. 17.02.2000; опубл. 27.08.2002. 28 с.

497. Классификатор мелкодисперсного порошка в газовой среде: пат. 2348468 Росия, МКИ В07В 7/00, № 2007132215/03; Заявл. 20.08.2007; Оpubл. 10.03.2009, Бюл. №7. 6 с.
498. 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 (Raclawice, 9-12 September 2018). Raclawice (Poland), 2018. P. 25-28.
499. 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.
500. Cieśla A. Tryboelektryzacja ziaren w cyklonie. Analiza wpływu wybranych czynników. *Przegląd Elektrotechniczny*. 2015. Vol. 91, № 12. P. 65-68.
501. Cieśla A., Skowron M., Syrek P. Elektryzacja ziaren węgla metodą tryboelektryczną. *Przegląd Elektrotechniczny*. 2017. Vol. 93, № 1. P. 129-132.

## ДОДАТОК А

## Список опублікованих праць 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.
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.
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.
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.
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.
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.

7. Бордун І. М., Пташник В. В. Вплив розчинених газів на люмінесценцію води. *Вісник НУ «Львівська політехніка». Сер. «Електроніка»*. 2013. № 764. С. 149–157.
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.
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.
10. Бордун І. М., Пташник В. В., Наконечна О. М. Люмінесценція води як характеристика впливу електричного поля на водне середовище. *Збірник наукових праць МГП НАНУ «Системи контролю навколишнього середовища»*. 2013. № 19. С. 283–288.
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.
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.
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.
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.
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.

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 суперкоденсаторів. *Вісник Львівського національного аграрного університету. Сер. «Агроінженерні дослідження»*. 2016. Вип. 19. С. 90–96.
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.

### Статті у виданнях, які індексуються

#### наукометричними базами даних Scopus та Web of Science

18. Cherpak V., Stakhira P., Hotra Z., Aksimientyeva 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).
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).
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).
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).
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).
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).
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).
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).
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).
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).
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).

#### 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.



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.
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.
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.
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.

#### **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 и решения: матер. X Междунар. науч.-практ. конф., посвящ. 90-летию 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 Міжнар. наук.-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. Міжнар. наук.-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. междисциплин. 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 контролю глибини електрохімічної активації для ресурсоберегаючих технологій водоподготовки. *Малоотходные, ресурсоберегающие 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 . 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* (Račławice, 9–12 September 2018). Račławice (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. симпозіуму 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.
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.

## **ДОДАТОК Б**

**Виробничі впровадження, використання та апробації науково-методичних  
основ екологічно безпечних технологій водопідготовки з використанням  
фізико-хімічних методів**

**ЗАТВЕРДЖУЮ**  
Директор ТзОВ «Радеківський  
цукор»

  
«11» 12 2013р. В.П.Сікорський

### АКТ

використання результатів досліджень,  
викладених у дисертаційній роботі **Бордуна Ігоря Михайловича**

Даний акт складено про те, що на Чортківському цукровому заводі у виробничому сезоні 2013 року було апробовано методику дезінфекції живильної води та пригнічення сторонньої мікрофлори в дифузійній установці з використанням електрохімічно активованих водних розчинів хлориду натрію, викладену у дисертаційній роботі Бордуна І.М.

Суть розробки полягає у зменшенні обсягів використання формаліну та інших складних органічних сполук, що зазвичай застосовують для пригнічення сторонньої мікрофлори в дифузійній установці, а також сірчаної кислоти, що використовується під час сульфатації живильної води шляхом введення аноліту електрохімічно активованого водного розчину хлориду натрію у живильну воду та безпосередньо у дифузійний апарат.

Під час практичної реалізації було використано викладені у дисертаційній роботі Бордуна І.М. рекомендації щодо режимів електрохімічної активації, концентрації та елементного складу розчинів, що активуються, а також пропорцій та періодичності введення активованого розчину.

Лабораторний аналіз зразків соку, відібраного у різних ділянках дифузійного апарату показав збереження або покращення його якості в результаті застосування запропонованої методики дезінфекції з використанням електрохімічно активованих водних розчинів хлориду натрію. Зокрема спостерігалось зменшення загального вмісту мікроорганізмів та молочної кислоти, а також підтримування стабільного рівня рН та чистоти дифузійного соку. Крім того, встановлено зменшення втрат сахарози від мікробіологічного розкладання.

Впровадження даної методики у виробництво цукру дозволяє зменшити використання небезпечних хімічних речовин, зменшити об'єм виробничих стоків і навантаження на очисні споруди, знизити кількість неврахованих втрат сахарози, та покращити екологічну обстановку цукрового виробництва. Таким чином за результатами виробничого сезону 2013 року було підтверджено доцільність її промислового використання.



Головний технолог \_\_\_\_\_

(В.М. Гитерчук)

Головний інженер \_\_\_\_\_

(В.М. Яковець)

**ЗАТВЕРДЖУЮ**

В.о. директора Державного підприємства "Сумський державний науково-дослідний інститут мінеральних добрив та пігментів"



д.т.н. С.В. Вакал  
21 листопада 2018 р.

**А К Т**

передачі результатів досліджень Бордуна І.М. щодо інноваційних технологій виробництва сорбентів з ціллю очищення стоків від барвників

Ми, які нижче підписалися: від Національного університету «Львівська політехніка» - завідувач кафедри екології та збалансованого природокористування д.т.н., проф. Мальований М.С., доцент кафедри прикладної фізики і наноматеріалознавства, к.ф.-м.н. Бордун І.М. та від Державного підприємства "Сумський державний науково-дослідний інститут мінеральних добрив та пігментів": заступник директора із впровадження НТР, к.т.н. Максименко Б.О., підтверджуємо, що результати досліджень Бордуна І.М. передані для впровадження у виробництво на Державному підприємстві "Сумський державний науково-дослідний інститут мінеральних добрив та пігментів", а саме:

1. Результати дослідження щодо адсорбції з водних розчинів барвників синтезованим активованим вугіллям;
2. Розроблена технологія синтезу активованого вугілля з використанням фізичної активації з прекурсорів на основі відходів сільськогосподарського виробництва (бадилля кукурудзи, буряковий жом);
3. Принципова технологічна схема використання синтезованого вугілля для очистки водних розчинів від барвників.

На основі аналізу отриманих матеріалів встановлено:

1. Використання для очистки стоків від барвників активованого вугілля з відходів сільського господарства дає змогу знизити вартість кінцевої продукції та зменшити забруднення довкілля промисловими відходами;
2. Використання запропонованої технологічної схеми синтезу активованого вугілля вимагає мінімальних енергетичних затрат, парогазова активація, яка використовується у ній, не потребує застосування додаткових хімічних реагентів, а сировиною служать відходи переробки сільськогосподарської продукції (бадилля кукурудзи, буряковий жом);



Пропонована технологічна схема є екологічно-безпечною, оскільки дозволяє зменшити відходи в фізичних обсягах на території країни, знизити негативний техногенний вплив на довкілля і одночасно зменшити використання невідновлювальних первинних природних ресурсів;

3. Результати досліджень Бордуна І.М. будуть застосовані Державним підприємством "Сумський державний науково-дослідний інститут мінеральних добрив та пігментів" для розроблення промислових процесів очищення стічних вод від барвників.

Від Державного підприємства "Сумський державний науково-дослідний інститут мінеральних добрив та пігментів"

Заступник директора з впровадження  
НТР, к.т.н.



В.О. Максименко

Від Національного університету «Львівська політехніка»

Зав. кафедри екології та  
збалансованого природокористування  
д.т.н., проф.



М.С. Мальований

Доцент кафедри прикладної  
фізики і наноматеріалознавства  
к.ф.-м.н.



І.М. Бордун

**ЗАТВЕРДЖУЮ**

Голова наукової ради  
Львівської обласної організації  
Всеукраїнської екологічної ради  
к.с.т.н. Ковальчук О.З.



30 січня 2020 р.

**А К Т**

передачі результатів наукових досліджень за темою «Основи моніторингу дії розсосереджених у водному середовищі наночастинок на живі організми»

Ми, які нижче підписалися: від Національного університету «Львівська політехніка» д.т.н., проф. Мальований М.С. та докторант Бордун І.М., від Львівської обласної організації Всеукраїнської екологічної ліги Голодовська О.Я. підтверджуємо, що результати наукової роботи «Основи моніторингу дії розсосереджених у водному середовищі наночастинок на живі організми» передані для використання у діяльності Львівської обласної організації Всеукраїнської екологічної ліги.

Результати будуть використані для контролю за забрудненням наночастинками гідросфери та для використання у круглих столах громадськості та владних структур із питань покращення стану довкілля в регіоні.

**Від Львівської обласної організації Всеукраїнської екологічної ліги**

Голодовська О.Я.

**Від Національного університету «Львівська політехніка»**

Доктор технічних наук, професор

Мальований М.С.

Докторант

Бордун І.М.

**ЗАТВЕРДЖУЮ**

Заступник директора із наукової  
Роботи ТзОВ «ПАНСЕМАЛ»  
к.т.н., доц. Серeda А.С.



03 березня 2020 р.


**А К Т**

передачі результатів наукових досліджень за темою «Використання  
електрохімічно активованих водних розчинів як води замішування  
будівельного гіпсу»

Ми, які нижче підписалися: від Національного університету «Львівська  
політехніка» д.т.н., проф. Мальований М.С. та докторант Бордун І.М., від  
ТзОВ «ПАНСЕМАЛ» Канда М.І. підтверджуємо, що результати наукової  
роботи «Використання електрохімічно активованих водних розчинів як води  
замішування будівельного гіпсу» передані для використання у діяльності  
ТзОВ «ПАНСЕМАЛ».

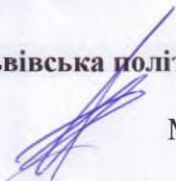
Результати будуть використані проектною групою ТзОВ «ПАНСЕМАЛ»  
при розробці технологічної лінії виробництва художніх виробів із гіпсового  
каменю.

**Від ТзОВ «ПАНСЕМАЛ»**


 Канда М.І.

**Від Національного університету «Львівська політехніка»**

Доктор технічних наук, професор

 Мальований М.С.

Докторант

 Бордун І.М.

## **ДОДАТОК В**

**Впровадження у навчальний процес науково-методичних основ екологічно  
безпечних технологій водопідготовки з використанням фізико-хімічних  
методів**

Проректор  
з науково-педагогічної роботи  
Національного університету  
«Львівська політехніка»



Давидчак О.Р.

02 2020р.

## А К Т

про використання у навчальному процесі  
Національного університету «Львівська політехніка»  
результатів досліджень та розробок, одержаних  
при виконанні дисертаційної роботи  
“Науково-методичні основи екологічно безпечних технологій водопідготовки з  
використанням фізико-хімічних методів”  
Бордуна Ігора Михайловича

Комісія у складі:

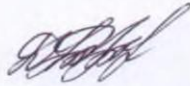
- голова науково-методичної ради ІСТР ім. В'ячеслава Чорновола,  
к.е.н., доц. Данько Т.І.,
- зав. каф. ЕЗП, д.т.н., проф. Мальований М.С.,
- д.т.н., проф. Гумницький Я.М.,
- д.т.н., проф. Дячок В.В.

цим актом підтверджує, що основні положення та результати дисертаційної роботи “Науково-методичні основи екологічно безпечних технологій водопідготовки з використанням фізико-хімічних методів” Бордуна Ігора Михайловича на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 21.06.01 Екологічна безпека будуть використані:

1. У програмі лекційного курсу «Техноекологія» а саме у розділі 13 «Житлово-комунальне господарство», оскільки отримані результати стосуються інноваційних технологій водопідготовки із використанням фізико-хімічних методів.

2. У програмі лекційного курсу «Біомоніторинг навколишнього середовища», тема 7 «Інноваційні способи та методи біомоніторингу» та в програмі практичних занять цього курсу.
3. У програмі лекційного курсу «Технологія підготовки питної води» та в програмі практичних занять цього курсу.
4. Рекомендується за результатами дисертаційної роботи розробити лабораторну роботу щодо дослідження інноваційних процесів водопідготовки та підготувати методичну розробку для виконання цієї роботи.

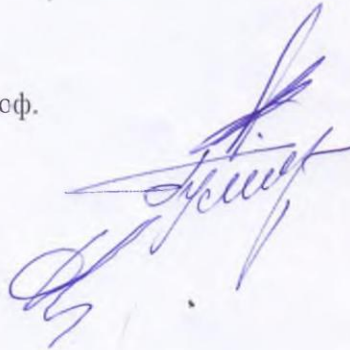
Голова НМР ІСТР  
к.е.н., доц.



Данько Т.І.

Члени комісії:

зав. каф. ЕЗП, д.т.н., проф.



Мальований М.С.

д.т.н., проф.

Гумницький Я.М.

д.т.н., проф.

Дячок В.В.