

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

Макарчук Оксана Володимирівна

УДК 628.3:[661.183.1+661.183.4]-026.662

**МАГНІТНІ НАНОКОМПОЗИЦІЙНІ СОРБЕНТИ
НА МІНЕРАЛЬНІЙ ОСНОВІ ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД**

05.17.21 – технологія водоочищення

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Київ – 2018

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі технології неорганічних речовин, водоочищення та загальної хімічної технології Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник: кандидат хімічних наук, доцент
Донцова Тетяна Анатоліївна
Національний технічний університет України
“Київський політехнічний інститут
імені Ігоря Сікорського”,
доцент кафедри технології неорганічних
речовин, водоочищення та загальної хімічної
технології

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, доцент
Шевчук Лілія Іванівна
Національний університет «Львівська політехніка»,
професор кафедри технології органічних продуктів

доктор технічних наук, професор
Кочетов Геннадій Михайлович
Київський національний університет
будівництва і архітектури,
професор кафедри хімії

Захист відбудеться «12» грудня 2018 р. о 15⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.002.13 при Національному технічному університеті України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського", за адресою: 03056, Київ 56, пр. Перемоги, 37, корпус № 4, велика хімічна аудиторія.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного технічного університету України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського".

Автореферат розіслано «30» жовтня 2018 р.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради
кандидат технічних наук, доцент



Т.І. Мотронюк

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Вилучення барвників, поверхнево-активних речовин (ПАР) та поліфосфатів, що характеризуються широким діапазоном негативного впливу на організм людини, водні екосистеми та якість вод, є сьогодні актуальним питанням. Серед багатьох методів, що використовуються для очищення стічних вод від барвників, ПАР та фосфатів, найперспективнішими вважаються сорбційні методи. Як сорбенти широкого використання набули активоване вугілля та синтетичні сорбенти (наприклад, силікагель, алюмогель). Проте, використання активного вугілля та синтетичних сорбентів у великих масштабах є економічно обтяжливим, тому створення нових ефективних і недорогих сорбційних матеріалів є досить актуальним питанням і до теперішнього часу.

Серед недорогих сорбентів велику увагу привертають глинисті мінерали, які на порядок дешевші, ніж штучні сорбенти, при цьому не поступаються останнім за ефективністю у вилученні органічних та неорганічних поллютантів з водних систем. Окрім цього, в Україні є багато родовищ з мільйонними запасами різних глинистих матеріалів, зокрема, сапоніту, палигорськіту та спонділової глини. Проте, застосування дешевих глинистих мінералів як сорбентів має і певні недоліки – це значні труднощі при відділенні відпрацьованого сорбенту від очищеної води. Для позбавлення цього недоліку перспективним виглядає створення магнітних композиційних сорбентів на основі глинистих сорбентів та нанодисперсного магнетиту, що дозволить швидко вилучати останні після завершення процесу сорбції методом магнітної сепарації. До того ж, модифікування глинистих матеріалів нанорозмірним магнетитом дасть змогу регулювати їх фізичні, хімічні і магнітні властивості, а отже, отримати наноконпозиційні сорбенти з високими адсорбційно-магнітними характеристиками та невисокою вартістю. Використання таких наноконполітів дозволить створити на їх основі екологічно безпечну та економічно доцільну технологію адсорбційного очищення стічних вод від поллютантів різного генезису.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами і темами. Роботу виконано на кафедрі технології неорганічних речовин, водоочищення та загальної хімічної технології Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» у відповідності до Державних Програм України, що стосуються охорони навколишнього природного середовища (Закон України «Про пріоритетні напрями розвитку науки і техніки» № 2623-III від 11.07.2001 р. і № 2519-VI від 09.09.2010 р.), в рамках державних науково-дослідних тем Міністерства освіти і науки України № 2801-п «Каталітичні системи на основі нанорозмірних оксидів металів для специфічних методів очищення стічних вод» (2014-2015 рр., ДР № 0115U002322), №2003-п «Композиційні наноструктуровані матеріали з регульованими фізико-хімічними властивостями» (2017-2018 рр., ДР № 0117U000262), ініціативної теми «Дослідження мезопористих структур на

основі оксидів металів» (2012-2015 рр., ДР № 0112U000863) та міжнародного українсько-білоруського наукового проекту «Гетерогенні металооксидні каталізатори для очищення стічних вод від органічних сполук» (2017 р., ДР № 0117U006379), в яких здобувач був виконавцем.

Мета та задачі дослідження. Метою роботи було наукове та технологічне обґрунтування створення та застосування магнітних наноконпозиційних сорбентів на мінеральній основі з високими сорбційними властивостями по відношенню до поллютантів різного генезису (барвників, поверхнево-активних речовин та поліфосфатів) та магнітними характеристиками, що забезпечують їх швидке вилучення з води магнітною сепарацією.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні завдання:

- обґрунтувати принципи створення магнітних наноконпозиційних сорбентів на мінеральній основі (МС) та запропонувати метод їх синтезу поряд з оптимізацією їх складу та визначенням фізико-хімічних, структурних, магнітних та адсорбційних властивостей;
- визначити кінетичні закономірності, термодинамічні параметри та встановити механізм адсорбції з водного середовища поллютантів різного генезису (барвників, ПАР та поліфосфатів) на МС;
- дослідити процес магнітної сепарації відпрацьованих МС з очищеної води та розробити конструкцію магнітного відстійника;
- провести випробування МС (застосування, регенерація та утилізація) в умовах діючих підприємств та запропонувати ефективні та екологічно безпечні способи регенерації і утилізації відпрацьованих МС;
- розробити принципову технологічну схему синтезу магнітних композиційних сорбентів та очищення ними стічних вод, розрахувати техніко-економічні показники застосування МС у водоочищенні;
- розглянути перспективу МС в інших призначеннях, а саме, при регенерації відпрацьованих мастил та очищенні біодизельного палива, а також, за умови додаткового модифікування МС нанорозмірним MoS_2 визначити його сорбційні властивості до барвників.

Об'єкт дослідження – синтез магнітних наноконпозиційних сорбентів на мінеральній основі та процес очищення ними стічних вод від поллютантів різного генезису.

Предмет дослідження – технологія синтезу магнітних наноконпозиційних сорбентів на мінеральній основі; фізико-хімічні закономірності сорбції барвників, поверхнево-активних речовин та поліфосфатів з водних систем магнітними наноконпозиційними сорбентами; технологічні параметри адсорбційного очищення стічних вод; вилучення відпрацьованого сорбенту з водного середовища магнітною сепарацією; регенерація та утилізація відпрацьованого сорбційного матеріалу.

Методи дослідження. Дослідження структурних, фізико-хімічних, магнітних та адсорбційних властивостей зразків МС та нативних глин проводили з використанням скануючої електронної мікроскопії,

рентгенофазового, рентгеноструктурного і рентгенофлуоресцентного аналізів (РФА, РФЛА), термічного аналізу, ІЧ-спектроскопії, низькотемпературної адсорбції азоту, спектрофотометрії, балістичного методу Штейнберга, мессбауерівської спектроскопії, турбідиметрії, титриметрії, потенціометрії.

Наукова новизна одержаних результатів. Вперше синтезовано магнітні наноконпозиційні сорбенти на основі глинистих мінералів.

1. Показано, що всі композити на основі сапоніту, палигорськіту та спонділової глини та нанорозмірного Fe_3O_4 , отримані методом просочення, є мезопористими з превалюючим діаметром мезопор 4-5 нм.

2. В результаті проведених адсорбційних досліджень вилучення барвників, ПАР та поліфосфатів зі стічних вод на отриманих наноконпозиціях вперше виявлено синергетичний ефект адсорбції всіх поллютантів з водного середовища на композитах з вмістом наномангнетиту 4-7 %, що обумовлено утворенням додаткових активних адсорбційних центрів на поверхні пор глини внаслідок стабілізації нанорозмірного мангнетиту Fe_3O_4 та розвитком мезопористої структури сорбентів МС.

3. Встановлено механізм адсорбції барвників, ПАР та поліфосфатів на МС, який свідчить про фізичну природу адсорбції вказаних поллютантів і лімітування на стадії міжмолекулярної взаємодії сорбент-сорбат та додатковий вплив дифузії всередині пористої структури сорбенту у випадку ПАР.

4. Показано, що в результаті синтезу методом просочення нанорозмірний магнітний модифікатор на основі мангнетиту стабілізується як у вигляді однодомених частинок, так й частинок з суперпарамагнітними властивостями, а саме: з мінімальними значеннями коерцитивної сили та залишкової магнітної індукції при задовільному значенні питомої намагніченості насичення, що гарантує високу керованість процесу магнітної сепарації.

5. Вперше проведена магнітна сепарація відпрацьованих МС показала високу ефективність їх відділення від очищеної води після процесу сорбції, що підтвердило теоретичні припущення щодо поведінки магнітом'яких матеріалів та магнітних матеріалів середньої твердості.

Практичне значення отриманих результатів. Розроблено технологічні засади синтезу МС і очищення стічних вод від поллютантів різного генезису (барвників, ПАР та поліфосфатів), які є простими, легкокерованими та економічно доцільними. Запропоновано та випробувано технологію адсорбційного очищення стічних вод від поверхнево-активних речовин на МС (наявні відповідні акти дослідно-промислових випробувань). Процес адсорбції на МС адаптовано до умов очищення стічних вод та водопідготовки питної води (отримано акти дослідно-промислових випробувань). Розроблено конструкцію і алгоритм розрахунку магнітного відстійника, в якому досягається висока ефективність магнітної сепарації МС після процесу сорбції.

Розроблено спосіб утилізації відпрацьованих сорбентів як клінкерних добавок для бетону і бетонних розчинів при виробництві керамічної цегли.

Наявні відповідні акти випробування і впровадження (наведені в Додатках). Доведена доцільність застосування МС для регенерації відпрацьованих мастил та очищення біодизельного палива та розроблені і обґрунтовані технологічні рекомендації щодо параметрів проведення процесів. Акти випробування та впровадження у виробничих умовах наведені в Додатках.

Особистий внесок здобувача полягає у постановці цілей та завдань роботи, побудованих на причинному аналізі наукової та науково-технічної інформації з відповідних літературних джерел, проведені експериментальних та теоретичних досліджень, обробці та узагальненні результатів досліджень, у підготовці публікацій за темою роботи. Обговорення результатів дослідження та формулювання висновків проводилося спільно з науковим керівником доцентом, к.х.н. Донцовою Т.А. та науковим керівником кафедри, професором, д.т.н. Астреліним І.М. Дослідження магнітних характеристик та процесу магнітної сепарації МС проведено за сприяння к.ф.-м.н. Перекоса А.О. Проектування конструкції магнітного відстійника здійснено за науковим консультування професора, д.т.н. Мікульонка І.О. Математичне моделювання та оптимізацію процесу адсорбції проведено за участю доцента, к.т.н. Концевого А.Л.

Дисертація є завершеною науковою працею автора. Всі результати досліджень отримано автором особисто, ідеї співавторів наукових публікацій у дисертаційній роботі не використовувались.

Апробація результатів дисертації. Основні положення дисертації представлялись та обговорювались на 22 науково-технічних конференціях.

Технологію очищення стічних вод автомийки «Інтек» (м. Київ) магнітними наноконпозиційними сорбентами випробувано в НТЦ «Укрводбезпека». Апробацію МС в очищення стічних вод та підготовці питної води проведено для систем водовідведенні та водопостачання м. Хмельницького, в ПП «Кансталь». Спосіб очищення стічних вод виробництва гербіцидів магнітними композитами та утилізації відпрацьованих МС було протестовано та впроваджено у ТОВ «Центр регенерації мастил». Технологію регенерації мастил за допомогою МС було випробувано та впроваджено на експериментальному комплексі очисних споруд ТОВ «ЛІТО». Технологію утилізації відпрацьованих МС як клінкерних добавок до бетону та бетонних розчинів випробувано та впроваджено на ТОВ «Бетон Комплекс» ПБГ Ковальська. Відповідні акти дослідно-промислових випробувань та впровадження наведено в Додатках.

Публікації. За темою дисертації опубліковано 43 наукові праці, у тому числі 11 статей у наукових фахових виданнях (з них 3 статті у виданнях України, які включені до наукометричних баз Scopus та Google Scholar, 8 статей у виданнях іноземних держав), 5 патентів України на корисну модель, 1 стаття в інших виданнях та 26 тез доповідей на Всеукраїнських та міжнародних конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається із вступу, семи розділів, загальних висновків та списку використаних джерел зі 178 найменувань на 17 сторінках і 10 додатків на 53 сторінках. Робота

містить 71 рисунок, 64 таблиці. Загальний обсяг дисертаційної роботи становить 288 сторінок, з них 178 основного тексту.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність і доцільність проведення досліджень за темою дисертаційної роботи та її актуальність, сформульовано мету та основні задачі роботи, описано об'єкт і предмет досліджень, показано наукову новизну, теоретичне значення та практичну цінність одержаних результатів, вказано особистий внесок здобувача.

Перший розділ присвячено критичному аналізу методів вилучення барвників, ПАР та поліфосфатів зі стічних вод. Особливу увагу сконцентровано на адсорбційних методах очищення стічних вод та використанні глинистих мінеральних сорбентів. Проведено стислий огляд способів модифікування глин з метою підвищення їх сорбційної ємності та вирішення проблеми вилучення відпрацьованих тонкодисперсних глинистих сорбентів з водного середовища. Доведено перспективність поєднання адсорбції та процесу магнітної сепарації в очищенні стічних вод від поллютантів різного генезису шляхом створення і використання МС. Розглянуто можливість використання МС для регенерації відпрацьованих мастил. Встановлено основні принципи створення МС. Для досягнення поставленої мети на основі проведеного аналізу наукової літератури обрано основні напрямки дослідної роботи та поставлено наукові завдання.

У **другому розділі** наведено характеристики мінеральних матриць МС: сапоніту, палигорськіту та спонділової глини; досліджуваних поллютантів: барвників малахітового зеленого та конго червоного, ПАР додецилбензолсульфонату і лаурилсульфату натрію, поліфосфатів (триполіфосфату і гексаполіфосфату натрію); вихідних реактивів, які використовували для синтезу об'єктів дослідження. Докладно описано способи синтезу МС. Вказано особливості дослідження структурних, фізико-хімічних, магнітних та адсорбційних властивостей МС. Наведені дослідження магнітних властивостей МС балістичним методом Штейнберга та Мессбауерівською спектроскопією. Приведена методика дослідження процесу магнітної сепарації у магнітних модулях. Надано алгоритм математичного моделювання процесу адсорбції згідно кінетичних моделей псевдо-першого і псевдо-другого порядків, дифузійної моделі Бойда-Адамсона; адсорбційних моделей Ленгмюра, Френдліха, Тьомкіна та Дубініна-Радушкевича; термодинамічних закономірностей згідно рівняння Вант Гоффа.

У **третьому розділі** запропоновано метод синтезу МС та досліджено їх фізико-хімічні, структурні та магнітні властивості. Ефективність МС, синтезованих методами механічного синтезу, співосадження, просочення (рис. 1), було оцінено за сорбційною ємністю, структурних характеристик та швидкості осадження в магнітному модулі. Було виявлено, що всі синтезовані МС володіють більшою сорбційною активністю по відношенню

до барвників у порівнянні з окремими його фазами (рис. 2), а відділення відпрацьованих МС магнітною сепарацією відбувається із значно вищою ефективністю (мінімум втричі), ніж глинистого сорбенту (після 3 годин відстоювання концентрація сорбенту залишається на рівні понад 300 мг/дм³). Показано, що введення стадії кислотної активації глинистого мінералу в процесі синтезу МС в даному випадку є недоцільним, так як не призводить до суттєвого підвищення сорбційної ємності останнього по відношенню до барвників.

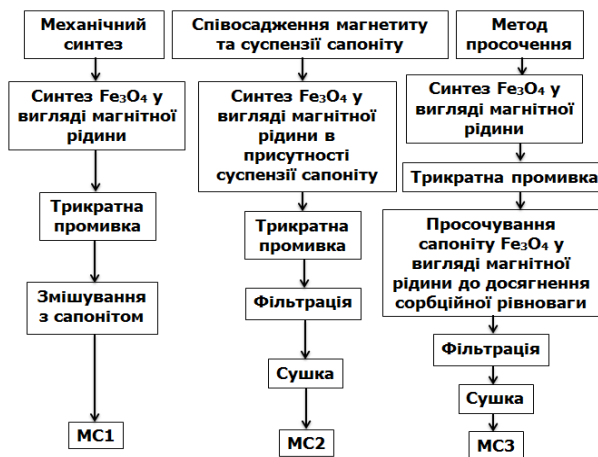


Рис.1. Схеми синтезу МС

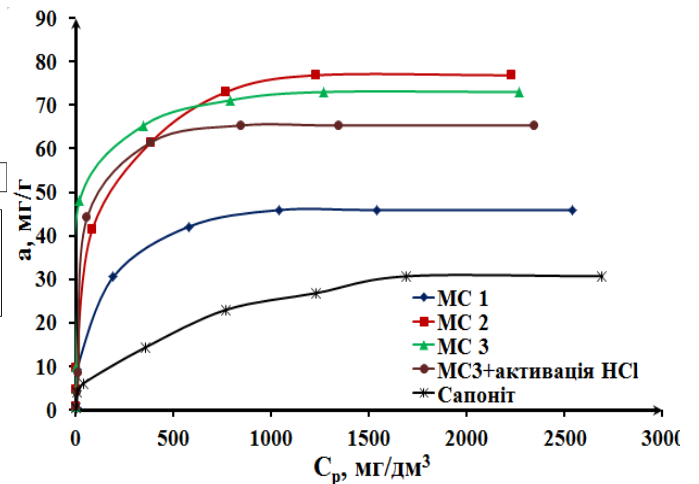


Рис. 2. Ізотерми адсорбції барвника Конго червоного на МС

МС, отримані методом просочування, є більш ефективним для вилучення барвників різної природи, ніж композити, отримані механічним способом та методом співосадження, так як характеризуються найвищою адсорбційною ємністю, що зумовлено переважним діаметром пор 4-5 нм, та найнижчою залишковою концентрацією завислих частинок відпрацьованого сорбенту після процесу магнітної сепарації. Методом просочення отримано МС на основі сапоніту: MCSp-2, MCSp-4, MCSp-7, MCSp-10, палигорськіту: MCP-2, MCP-4, MCP-7, MCP-10 та спонділової глини: MCSd-2, MCSd-4, MCSd-7, MCSd-10 з вмістом магнетиту 2 %, 4 %, 7 % і 10 %, відповідно. Рентгенофазовий аналіз МС підтвердив стабільність мінеральних основ: сапоніту, палигорськіту та спонділової глини та магнітного модифікатора у складі отриманих композиційних сорбентів. За результатами рентгеноструктурного аналізу розмір кристалітів наночастинок Fe_3O_4 у складі МС перебуває у діапазоні 2-10 нм.

Методом низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту встановлено, що усі без винятку зразки МС характеризуються більшими площами питомої поверхні у порівнянні з нативними глинами (табл. 1). Порівняльний аналіз зразків МС, що містять Fe_3O_4 в кількості 2-7 %, свідчить про збільшення питомої поверхні за рахунок розвитку вторинної мезопористої структури при формуванні шару модифікатора на поверхні пор глинистої матриці. Для зразків МС, що містять 10 % магнетиту, спостерігається подальше незначне

збільшення питомої площі поверхні, але в цьому випадку відбувається повне або часткове блокування мезопористої структури вихідної глинистої матриці.

Згідно міжнародної класифікації IUPAC МС відносяться до мезопористих сорбентів, а за кривими розподілу пор за розмірами було визначено, що в МС з вмістом Fe_3O_4 2-7 % превалюючий діаметр пор становить близько 4 нм. Залежно від типу та пористої структури вихідної глини внаслідок модифікування нанорозмірним магнетитом спостерігаються різні закономірності зміни адсорбційних та структурних характеристик композитів на їх основі. При цьому у всіх випадках введення нанорозмірного магнетиту до матриці глинистих мінералів призводить до формування вторинної пористої структури та бімодального розподілу пор за розмірами і супроводжується збільшенням питомої поверхні та об'єму пор наноконпозиційних сорбентів.

Таблиця 1

Характеристика пористої структури МС та нативних глинистих мінералів

Характеристика	<i>Сапонім</i>	MCSp-2	MCSp-4	MCSp-7	MCSp-10
Питома поверхня S , $\text{м}^2/\text{г}$	34,6	53,0	55,8	53,8	69,1
Загальний об'єм пор V_{total} , $\text{см}^3/\text{г}$	0,125	0,144	0,146	0,146	0,306
Об'єм мікропор V_{micro} , $\text{см}^3/\text{г}$ (%)	0,016 (12,9)	0,009 (6,2)	0,009 (6,3)	0,006 (4,4)	–
Об'єм мезопори V_{meso} , $\text{см}^3/\text{г}$ (%)	0,031 (24,7)	0,111 (77,0)	0,114 (78,2)	0,121 (82,7)	0,288 (94,1)
Середній діаметр пор d , нм	12,0	10,4	10,0	10,6	17,7
Превалюючий діаметр пор d , нм	4,3	4,3; 12,5	4,3; 12,5	4,3; 12,5	17,9
Характеристика	<i>Палигорськіт</i>	MCP-2	MCP-4	MCP-7	MCP-10
Питома поверхня S , $\text{м}^2/\text{г}$	73,1	86,2	81,1	81,8	84,3
Загальний об'єм пор V_{total} , $\text{см}^3/\text{г}$	0,146	0,166	0,179	0,193	0,208
Об'єм мікропор V_{micro} , $\text{см}^3/\text{г}$ (%)	0,012 (8,2)	0,014 (8,5)	0,013 (7,3)	0,011 (5,7)	0,012 (5,8)
Об'єм мезопори V_{meso} , $\text{см}^3/\text{г}$ (%)	0,108 (73,8)	0,124 (74,6)	0,137 (76,7)	0,155 (80,1)	0,136 (65,1)
Середній діаметр пор d , нм	14,6	7,4	8,4	9,0	19,2
Превалюючий діаметр пор d , нм	7,7	4,3; 12,5	4,3; 12,5	4,3; 12,5	17,7
Характеристика	<i>Спонділова глина</i>	MCSd-2	MCSd-4	MCSd-7	MCSd-10
Питома поверхня S , $\text{м}^2/\text{г}$	23,7	29,0	33,6	30,8	37,4
Загальний об'єм пор V_{total} , $\text{см}^3/\text{г}$	0,088	0,084	0,097	0,084	0,119
Об'єм мікропор V_{micro} , $\text{см}^3/\text{г}$ (%)	0,003 (3,4)	0,004 (4,8)	0,004 (4,8)	0,004 (4,1)	0,003 (2,5)
Об'єм мезопори V_{meso} , $\text{см}^3/\text{г}$ (%)	0,044 (50,0)	0,052 (61,9)	0,068 (70,4)	0,056 (67,0)	0,067 (56,6)
Середній діаметр пор d , нм	15,7	12,0	11,4	11,8	13,1
Превалюючий діаметр пор d , нм	3,8	3,8; 29,9	3,8; 29,1	3,8; 23,9	7,6; 12,2

Для синтезованих зразків МС, глинистих мінералів та магнетиту було визначено основні магнітні характеристики (табл. 2): питому намагніченість

насичення (σ_s , А·м²/кг), коерцитивну силу (H_c , А/м) та залишкову індукцію (B_r , мТ). Встановлено, що отримані зразки МС з вмістом магнетиту 2-4 % відносяться до магнітом'яких матеріалів, а з вмістом магнітного модифікатора 7-10 % до магнітних матеріалів середньої жорсткості.

При порівнянні розмірів кристалітів магнетиту в МС з коерцитивною силою і питомою намагніченістю насичення було винайдено наступні закономірності. По-перше, для Fe₃O₄ при збільшенні кристалітів (максимум до 10 нм) характерне пропорційне зростання питомої намагніченості насичення і коерцитивної сили. По-друге, при розмірах кристалітів 17-18 нм магнетит характеризується високою питомою намагніченістю при занадто низьких показниках коерцитивної сили та магнітної індукції.

Таблиця 2

Магнітні характеристики зразків МС, нативних глин та магнетиту

Зразок	σ_s , А·м ² /кг	H_c , А/м	B_r , мТл
Сапоніт	0	0	0
MCSp-2	2,2	0	0
MCSp-4	3,0	0	0
MCSp-7	4,5	954,9	1,20
MCSp-10	6,5	954,9	1,10
Палигорськіт	0	0	0
MCP-2	2,3	0	0
MCP-4	3,0	636,6	0,16
MCP-7	3,9	954,9	0,10
MCP-10	7,3	3819,7	0,57
Спанділова глина	0	0	0
MCSd-2	1,5	0	0
MCSd-4	2,0	795,8	0,09
MCSd-7	6,3	1909,9	0,20
MCSd-10	8,3	2864,8	0,57
Fe ₃ O ₄	90,0	501,3	3,50

Встановлені закономірності пояснюються зміною механізму перемагнічування від переорієнтації магнітних моментів (однодомений стан) до зміщення доменних стінок (полідомений стан), що відбувається приблизно при розмірі кристалітів 10 нм. Після переходу магнітних наночастинок до однодоменого стану існує деяке критичне значення їх розмірів, при якому зникає коерцитивна сила, тобто вони переходять до суперпарамагнітному стану. У випадку Fe₃O₄, що стабілізований на глинистій матриці МС, критичний діаметр становить 3 нм. Виходячи з цього заключаємо, що отриманий та стабілізований на мінеральній матриці магнітний модифікатор знаходиться у вигляді нанорозмірних однодомених частинок. Отже, магнітна природа нанокомпозитів МС визначається структурно-сорбційними характеристиками мінеральної матриці, яка стабілізує магнетит у нанодисперсному стані.

Дослідження методом Мессбауерівської спектроскопії зразків МС показали, що на їх мессбауерівських спектрах (рис. 3, б), на відміну від

спектрів глинистих мінералів (рис. 3, а), присутні інтенсивні розширені секстети, які характерні для нанорозмірного магнетиту з розміром частинок не більше 10 нм, та дублети, притаманні частинкам магнетиту у суперпарамагнітному стані, здатним до флуктуації в часі.

Отже, при синтезі МС на різних глинистих основах методом просочення стабілізація нанорозмірного магнітного модифікатору відбувається у вигляді однодоменних частинок розміром 5-10 нм.

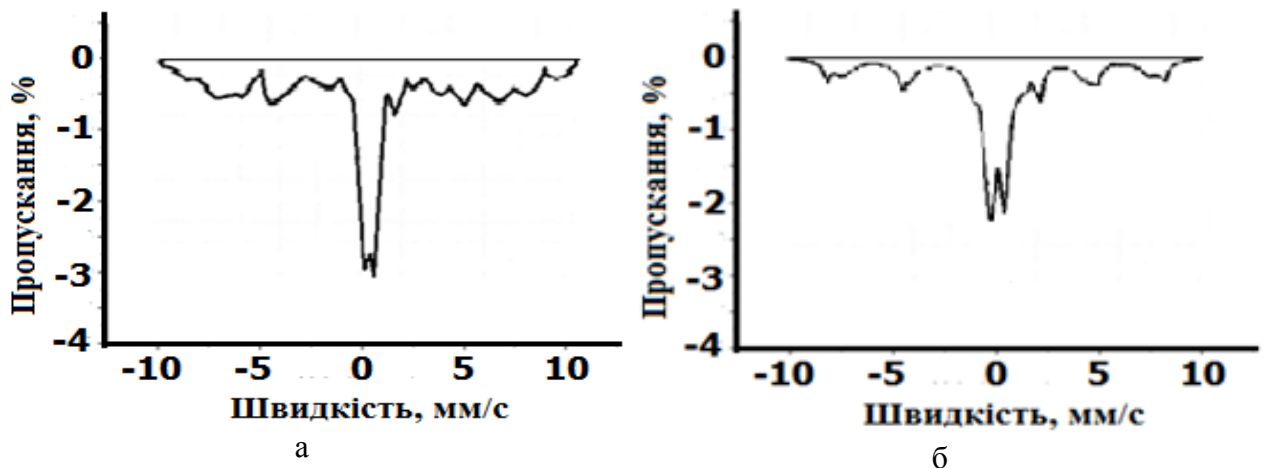


Рис. 3. Мессбаурівські спектри сапоніту (а) і МС (MCSp-7) на його основі (б).

У **четвертому розділі** представлено результати дослідження процесу адсорбції полютантів різного генезису (барвників, ПАР, поліфосфатів) на МС та їх мінеральних основах: сапоніт, палигорськіт і спонділова глина. На рисунку 4 представлено ізотерми адсорбції барвників, ПАР і поліфосфатів, відповідно.

На всіх МС при сорбційному вилученні полютантів різної природи було виявлено синергетичний ефект, який пов'язаний з наступними факторами: утворенням додаткових активних адсорбційних центрів на поверхні пор глин внаслідок стабілізації нанорозмірного магнетиту Fe_3O_4 на мінеральній матриці та розвитку мезопористої структури з утворенням середнього діаметру мезопор ~ 4 нм, що є співмірним з розміром молекул полютантів.

Математичне моделювання адсорбції полютантів різного генезису на МС та нативних глинах з використанням моделей Ленгмюра, Френдліха, Тьомкіна та Дубініна-Радущкевича показало, що адсорбція барвника катіонного типу достовірно описується рівнянням адсорбції Ленгмюра ($R^2 \approx 1$), вилучення аніонних забруднювачів (ПАР та барвника) відбувається відповідно до моделей адсорбції Ленгмюра та Тьомкіна ($R^2 > 0,9$), а адсорбція поліфосфатів найбільш коректно узгоджується за моделями ізотерм Ленгмюра та Френдліха ($R^2 > 0,9$).

Експериментальні дані адсорбції барвників, ПАР і поліфосфатів було проаналізовано за математичними моделями кінетики псевдо-першого, псевдо-другого порядків та дифузійною моделлю Бойда-Адамсона. Оскільки коефіцієнт детермінації для моделі псевдо-другого порядку у всіх випадках

виявився $R^2 \sim 1$, то дана математична модель найбільш достовірно описує процес адсорбції полютантів різного генезису на МС. При цьому виявлено, що лімітуюча стадія адсорбції, барвників, ПАР та поліфосфатів – міжмолекулярна взаємодія сорбент-сорбат з вагомим впливом на швидкість адсорбції явища плівкової дифузії. Також показано, що кінетику адсорбції ПАР вдало описує й дифузійна модель Бойда-Адамсона. Це дозволяє припустити, що на адсорбцію ПАР додатково впливає дифузія в середині пористої структури МС.

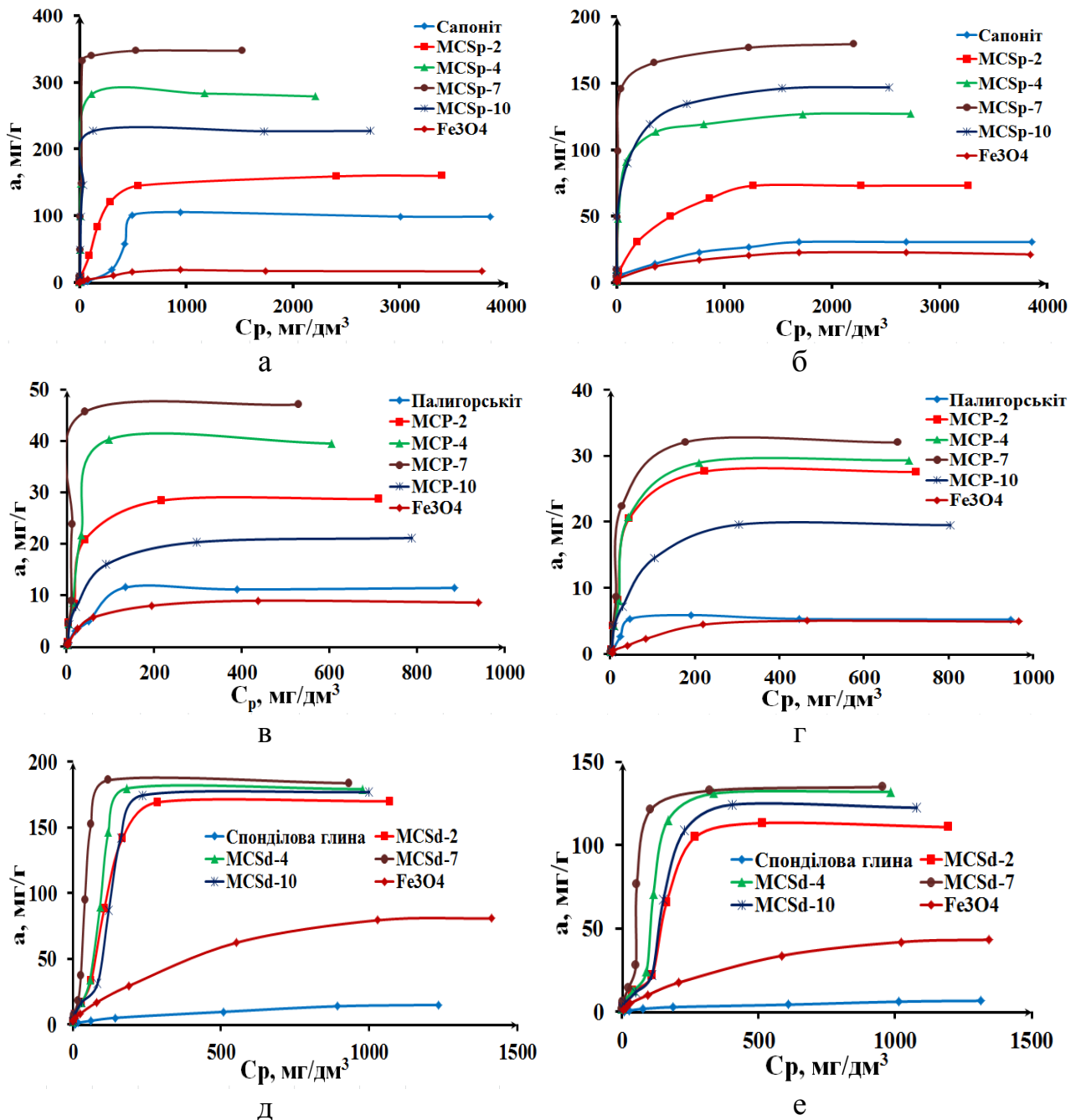


Рис. 4. Ізотерми адсорбції сорбентами на основі сапоніту: а – малахітового зеленого, б – конго червоного; на основі палигорськийкіту: в – додецилбензолсульфонату натрію, г – лаурилсульфату натрію; сорбентами на основі споділової глини: д – триполіфосфату натрію, е – гексаполіфосфату натрію.

Розраховані термодинамічні параметри ΔG^0 (від -1 кДж/моль до -4 кДж/моль) та ΔH^0 (-15-23) кДж/моль) свідчать про фізичну природу взаємодії всіх поліютантів з МС та екзотермічність адсорбції. Збільшення від'ємного значення зміни ентропії ΔS^0 за модулем щонайменше в 3 рази для МС порівняно з глинами підтвердило вищу енергію електростатичної взаємодії магнітних нанокompatитів з поліютантами різного генезису.

Методом Паретто-оптимальної точки та за функцією бажаності Харрінгтона встановлено, що раціональна кількість магнітного нанорозмірного модифікатору у складі МС становить 4-7 %.

У п'ятому розділі наведено результати дослідження процесу магнітної сепарації, запропоновано конструкцію магнітного відстійника та рекомендовано технологію регенерації та утилізації відпрацьованих магнітних нанокompatиційних сорбентів.

Процес магнітної сепарації був досліджений в магнітному полі двох конфігурацій розміщення постійних магнітів в модулі: два ряди магнітів (зовнішнє магнітне поле індукцією 66 мТл) та розміщення магнітів по піраміді (магнітна індукція магнітного поля змінюється за градієнтом з 20 мТл до 200 мТл по висоті магнітного модуля). Магнітна сепарація інтенсивніше реалізується в магнітному модулі, для якого характерний розподіл індукції магнітного поля за градієнтом.

Відповідно до «Правил приймання стічних вод до систем централізованого водовідведення» від 12.10.2011 р., допустиме значення показника завислих речовин становить 300 мг/дм³. При застосуванні усіх досліджуваних МС даний показник досягається за 5 хв магнітної сепарації суспензії з вмістом завислих часток 2 г/дм³. У випадку використання нативних глинистих мінералів (сапоніт, палигорськіт, спонділова глина) відстоювання суспензії води, що підлягає очищенню, триває 3 години.

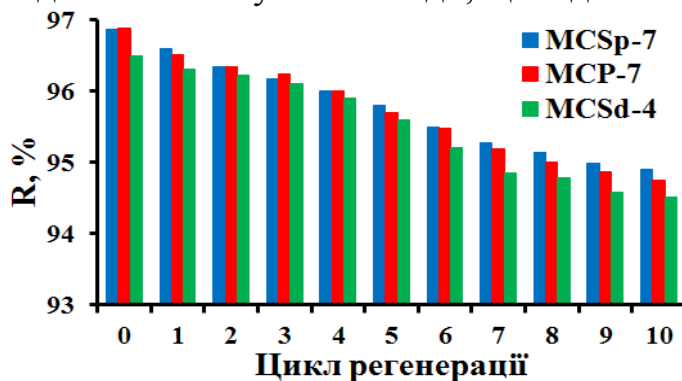


Рис. 5. Регенерація відпрацьованих МС.

Дослідження щодо регенерації відпрацьованих МС (рис. 5) показали, що ступінь вилучення поліютанту (R , %) знижується максимум на 2 % протягом десяти регенераційних циклів. Тобто, МС володіють достатньою сорбційною активністю навіть після тривалої температурної регенерації.

На підставі отриманих результатів щодо магнітної сепарації МС розроблено конструкцію магнітного відстійника (рис. 6), яка дозволяє забезпечити ефективне очищення текучих середовищ (води, мастила, біодизельного палива, тощо) за будь-якого вмісту завислих часток магнітного сорбенту, їх дисперсності та намагніченості.

Розроблено ефективні, економічно вигідні та екологічно безпечні способи утилізації відпрацьованих МС у формі керамічної цегли (5 %-ва

добавка до керамічної шихти) або клінкерних мінеральних добавок для бетону (7 %-ва добавка до шихти виробництва цементного клінкеру).

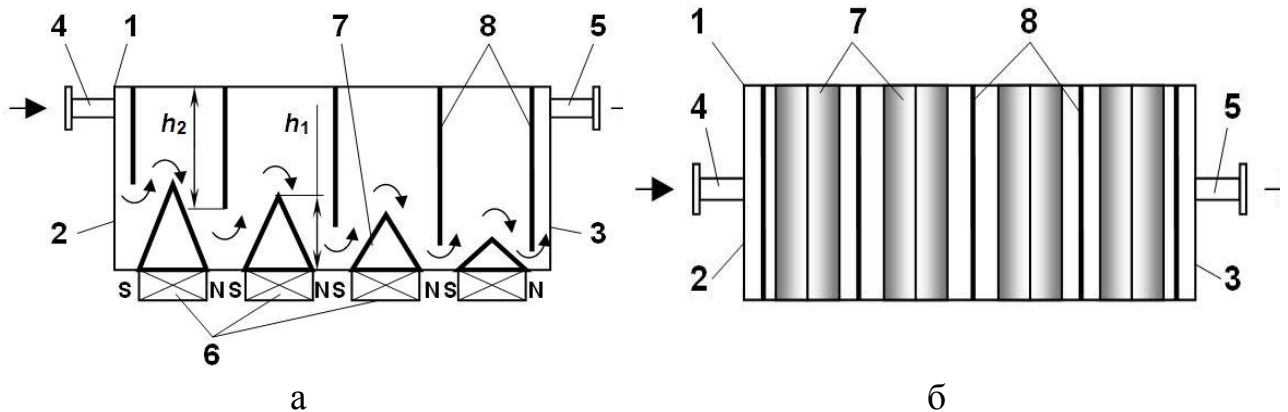


Рис. 6. Магнітний відстійник: а – поздовжній розріз; б – вигляд зверху: 1 – корпус, 2, 3 – протилежні стінки корпусу з вхідним та вихідним патрубками 4, 5, відповідно; 6 – магніти; 7 – немагнітні обтічники; 8 – вертикальні немагнітні перегородки.

В шостому розділі розроблено принципову технологічну схему синтезу магнітних копозиційних сорбентів та очищення ним стічних вод.

Приведені в даному розділі випробування МС в умовах, наближених до промислових, свідчать про високу ефективність очищення стічних вод технологічного процесу покраски холодного роликово-плюсовочного методу (РАD-ВАТСН) виробництва ВАТ «ТЕКСТЕРНО» від текстильних барвників конго червоного та активного яскраво блакитного КХ, а саме: зниження концентрації барвника в 100 разів; стічних вод автомийки «Інтек» від ПАР (98 %-ий ступінь вилучення ПАР) та зниження вмісту фосфору з 33 до 5 мгР/дм³ в побутових стічних водах процесу прання.

Розраховані техніко-економічні показники вказують на високу рентабельність (214 %) і низьку собівартість (2,11 грн/м³) очищення стічних вод МС та економічну вигоду від впровадження даної технології очищення, зумовлену мінімальними капіталовкладеннями та коротким періодом повернення капіталу (0,67 років).

В сьомому розділі розглянуто можливість використання МС для регенерації відпрацьованих мастил та очищення біодизельного палива. Оцінено перспективність модифікування МС нанорозмірним MoS₂.

При регенерації мастила різної природи (турбінне ТП22, гідравлічне НLP46, моторне 10W40) нанокпозиційними сорбентами спостерігалось зниження показника кислотного числа (КЧ, мгКОН/г) на 97,5 %, 83,9 % і 69,0 %, відповідно.

Очищення біодизельного палива (ORLEN GROUP, Poland) МС призвело до забезпечення відповідності його якості європейським стандартам (EN), зокрема: відбулось зростання цитанового числа, збільшення за модулем температури помутніння та зниження температури дистиляції, зменшення вмісту сірки.

Таким чином, МС також можна рекомендувати для зниження кислотності трансформаторних, гідравлічних та моторних мастил та очищення біодизельного палива.

Виявлено, що введення до складу МС третьої фази – нанорозмірного MoS_2 призводить до збільшення сорбційної ємності по відношенню до катіонних та аніонних барвників: у порівнянні з нативною глиною в 10 та в 53 рази, у порівнянні з МС на 20 % та в 4 рази, відповідно. Даний факт пов'язаний з фотокаталітичною активністю нанодисперсного MoS_2 та збільшенням кількості позитивно заряджених центрів адсорбції.

У додатках наведено дифрактограми всіх зразків сорбентів; криві потенціометричного титрування при визначенні ТНЗ та густини заряду їх поверхні від рН; криві адсорбції-десорбції азоту на МС; інтегральна та диференціальна криві розподілу пор зразків сорбентів за радіусом; лінеаризовані форми моделей ізотерм адсорбції різних поллютантів на МС; запропоновані стадії адсорбції досліджуваних поллютантів на МС; лінійна швидкість магнітної сепарації відпрацьованих МС в магнітних модулях різної конструкції; алгоритм розрахунку магнітного відстійника; хроматографічний аналіз зразків цегли; акти дослідно-промислових випробувань та впроваджень в умовах діючих виробництв.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішено важливу наукову і прикладну задачу створення нового класу ефективних магнітних наноконпозиційних сорбентів на мінеральній основі, які володіють високими сорбційними властивостями по відношенню до поллютантів різного генезису та сприйнятливими магнітними характеристиками для швидкого їх вилучення з водних систем магнітною сепарацією. На підставі проведених фізико-хімічних досліджень отриманих МС та встановлених закономірностей сорбції барвників, поверхнево-активних речовин та поліфосфатів з водних систем ними, а також вилучення відпрацьованих МС з водного середовища магнітною сепарацією з подальшою їх утилізацією можна зробити наступні висновки:

1. Обґрунтовано та запропоновано створення МС методом просочення, в результаті якого утворюються мезопористі наноконпозиції з бімодальним розподілом за розміром пор (4-5 нм і 12-13 нм) та утворюється нанорозмірний (5-10 нм) магнітний модифікатор у вигляді однодоменних частинок.

2. Виявлено, що перебіг сорбційних процесів з використанням МС супроводжується синергетичним ефектом, пов'язаним з утворенням великої кількості активних адсорбційних центрів на поверхні пор глини внаслідок стабілізації наномагнетиту Fe_3O_4 на мінеральній матриці та розвитком додаткової мезопористої структури сорбентів.

3. Математичним моделюванням кінетики та процесу адсорбції виявлено механізм адсорбції для кожного з видів поллютантів: лімітуючою

стадією для всіх поллютантів є міжмолекулярна взаємодія сорбент-сорбат з вагомим впливом на швидкість адсорбції явища плівкової дифузії (корелюється з моделлю псевдо-другого порядку). Додатково виявлено, що кінетику адсорбції ПАР вдало описує й дифузійна модель Бойда-Адамсона. Це дозволяє припустити, що на адсорбцію ПАР також впливає дифузія в середині пористої структури МС. Основні термодинамічні характеристики, такі як зміна енергії Гіббса, ентальпії та ентропії, вказують на фізичну природу адсорбції барвників, ПАР та поліфосфатів.

4. За результатами оптимізації складу МС методом Паретто доведено, що раціональна кількість магнітного нанорозмірного модифікатору становить 4-7 %. Розроблено математичну модель статичної та динамічної роботи адсорбера, використання якої обумовлює цільове варіювання технологічними (режимними) та конструкційними (апаратурними) параметрами процесу очищення стічних вод сорбентами МС.

5. Доведено, що магнітна сепарація забезпечує ефективне вилучення відпрацьованого сорбенту з очищеної води: при відділенні композитів з вмістом магнетиту 7 % в магнітному модулі допустиме значення показника завислих часток у воді, що призначення до скиду до каналізації, (300 мг/дм^3) досягається за перші 5 хв магнітної сепарації. При цьому, забезпечено зниження вологості осадів відпрацьованих сорбентів приблизно в 4,5 рази у порівнянні зі типовим відстоюванням. На підставі цих досліджень запропоновано конструкцію магнітного відстійника та розроблено алгоритм розрахунку його технічних характеристик.

6. Розроблено принципову схему сорбційного очищення промислових стічних вод контактним методом з використанням МС та розраховано техніко-економічні показники (собівартість очищення 1 м^3 води – 2,11 грн, рентабельність – 214 %, термін окупності – 0,67 роки). Зразки МС були випробувані в умовах, наближених до промислового застосування, а також розроблено технологічно ефективний, економічно вигідний та екологічно безпечний спосіб утилізації відпрацьованих МС у формі керамічної цегли або клінкерних мінеральних добавок для бетону.

7. Показано перспективність використання магнітних наноконпозиційних сорбентів для регенерації відпрацьованих мастил та очищення біодизельного палива та виявлено, що модифікація МС нанорозмірним MoS_2 надає їм додаткових фотокаталітичних властивостей, що сприяє покращенню їх сорбційних властивостей.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ:

1. Михайленко Н.О., Макаруч О.В., Донцова Т.А., Горобець С.В., Астрелін І.М. (2015). Очищення забруднених водних систем магнітокеруваними сапонітовими сорбентами. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 4/10(76), 13-20. (Особистий внесок здобувача – проведення експериментів, підготовка статті).

2. **Makarchuk O.V.**, Dontsova T.A., Astrelin I. M. (2015). Magnetic clay sorbent for the removal of dyes from aqueous solutions. *Research bulletin of the National Technical University of Ukraine "Kyiv Polytechnic Institute"*, 6, 109-114. (Особистий внесок здобувача – планування та проведення експериментів, підготовка статті).
3. **Макарчук О.В.**, Донцова Т.А. (2015). Сорбційне вилучення барвників з води наноконпозиційним магнітокерованим мінеральним сорбентом. *Вода і водоочисні технології*, 2(17), 62-72. (Особистий внесок здобувача – проведення експериментів, аналіз результатів та підготовка статті).
4. **Makarchuk O.V.**, Dontsova T.A., Astrelin I. M. (2016). Magnetic nanocomposites as efficient sorption materials for removing dyes from aqueous solutions. *Nanoscale research letters*, 11:161, 1-7. (Особистий внесок здобувача – проведення експериментів, аналіз результатів, підготовка статті).
5. **Makarchuk O.V.**, Dontsova T.A. (2016). Removal of anionic surfactants from wastewater by magnetic mineral sorbents. *Journal of water security*, 2, 1-9. (Особистий внесок здобувача – планування та проведення експериментів, аналіз результатів та підготовка статті).
6. **Makarchuk O.V.**, Dontsova T.A. (2016). Removal of polyphosphates from wastewater by magnetic composite mineral sorbents. *European Chemical bulletin*, 5(12), 515-523. (Особистий внесок здобувача – проведення досліджень, аналіз експериментальних даних та підготовка статті).
7. **Makarchuk O.V.**, Dontsova T.A. (2016). Magnetic nanocomposite mineral sorbents for surfactants removal from wastewater. *Nano Studies*, 13, 121-130. (Особистий внесок здобувача – робота над експериментальною частиною, аналіз отриманих результатів, підготовка статті).
8. **Макарчук О.В.**, Донцова Т.А., Концевой А.Л. (2017). Анализ статистики и динамики адсорбции поллютантов различного генезиса магнитным наноконпозицией. *Водоочистка, Водоподготовка, Водоснабжение*, 2017/4(112), 22-27. (Особистий внесок здобувача – планування та проведення експериментів, аналіз результатів, підготовка статті).
9. **Makarchuk O.**, Dontsova T., Perekos A., Skoblik A., Svystunov Y. (2017). Magnetic mineral nanocomposite sorbents for wastewater treatment. *Journal of Nanomaterials*, 2017, 1-7. (Особистий внесок здобувача – проведення досліджень, обговорення результатів, підготовка статті).
10. **Makarchuk O.V.**, Dontsova T.A., Perekos A.E. (2017). Chapter 54: Magnetic nanocomposite sorbents on mineral base. *Springer book "Nanophysics, Nanomaterials, Interface Studies, and Applications"*, 195, 705-719. (Особистий внесок здобувача – планування та проведення експериментів, аналіз результатів, підготовка статті).
11. **Makarchuk O.**, Dontsova T., Krymets G. (2017). Magnetic mineral nanocomposite sorbents for removal of surfactants. *IEEE*, 263-268. (Особистий внесок здобувача – планування та проведення досліджень, аналіз результатів, підготовка статті).

12. Магнітокерований сорбент на мінеральній основі: пат. 91147 України: МПК(2006) C02F 1/28. **Макарчук О.В.**, Співак В.В., Астрелін І.М. № U 201315541; заявл. 30.12.2013; опубл. 25.06.2014, Бюл. № 12. (Особистий внесок здобувача – патентний пошук, проведені експериментальних досліджень та оформленні патенту).
13. Спосіб вилучення органічних забруднювачів із водного середовища: пат. 98815 України: МПК(2006) C02F 1/28. **Макарчук О.В.**, Донцова Т.А., Співак В. В. № U 201412127; заявл. 10.11.2014; опубл. 12.05.2015, Бюл. № 9. (Особистий внесок здобувача – розробка технології, проведення експериментальних досліджень, підготовка патенту).
14. Спосіб синтезу магнітокерованого сорбенту на мінеральній основі: пат. 98825 України: МПК(2006) B01J 20/02; МПК(2006) C01G 49/08. **Макарчук О.В.**, Співак В.В., Донцова Т. А. № U 201412241; заявл. 13.11.2014; опубл. 12.05.2015, Бюл. № 9. (Особистий внесок здобувача – розробка способу синтезу, експерименти, патентний пошук та оформлення патенту).
15. Магнітний відстійник: пат. 119810 України: МПК(2006) B03C 1/03; МПК(2006) B03C 1/08. **Макарчук О.В.**, Донцова Т.А., Мікульонок І.О. № u 201703722; заявл. 18.04.2017; опубл. 10.10.2017, Бюл. № 19. (Особистий внесок здобувача – патентний пошук та розрахунок параметрів конструкції, оформлення патенту).
16. Спосіб синтезу магнітного сорбенту на мінеральній основі: пат. 125383 України: МПК(2006.01) B01J 20/02; МПК(2006.01) C01G49/08. Квашук В.В., **Макарчук О.В.**, Донцова Т.А., Куліков Л.М. № u 201711567; заявл. 21.11.2017; опубл. 10.05.2018, Бюл. № 9. (Особистий внесок здобувача – розробка способу синтезу, проведення досліджень).
17. **Makarchuk O.**, Dontsova T. Removal of spent nanocomposites sorbents by magnetic separation. (2018). *Nano Research & Applications*, 4, 1-7. (Особистий внесок здобувача – планування та проведення експериментів, аналіз експериментальних даних, підготовка статті).
18. **Макарчук О.В.**, Співак В.В. (2012). Процес очищення стічних вод від фенолу методом адсорбції на сапоніті. *Збірка тез доповідей IV Міжнародної (VI Всеукраїнської) конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології*, Київ, 270.
19. Співак В.В., Астрелін І.М., **Макарчук О.В.**, Гаращенко В.І. (2012). Магнітокерована сорбція поліютантів сапонітом з водного середовища. *Збірка тез доповідей I Міжнародної науково-технічної конференції «Хімічна технологія: наука та виробництво»*, Шостка, 53.
20. **Макарчук О.В.**, Співак В.В. (2012). Очищення стічних вод від фенолу магнітокерованим сорбентом на основі сапоніту. *Збірка тез доповідей XV Міжнародної науково-практичної конференції «Екологія. Людина. Суспільство»*, Київ, 42-44.
21. **Макарчук О.В.**, Співак В.В., Донцова Т.А. (2014). Синтез магнітокерованого сорбенту на мінеральній основі. *Збірка тез доповідей*

- V Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології*, Київ, 188.
22. **Макарчук О.В.**, Співак В.В., Донцова Т.А. (2014). Видалення барвників з води магнітокерованим сорбентом на основі сапоніту. *Збірка тез доповідей II Міжнародної науково-практичної конференції «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти»*, Київ, 120-122.
 23. **Макарчук О.В.**, Співак В.В., Донцова Т.А. (2014). Синтез магнітокерованих сорбентів на основі сапоніту для водоочищення. *Збірка тез доповідей II Міжнародної науково-технічної конференції «Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво»*, Шостка, 106-107.
 24. **Макарчук О.В.**, Донцова Т.А. (2015). Очищення стічних вод від барвників магнітокерованим сорбентом на основі сапоніту. *Збірка тез доповідей VII Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів і молодих вчених "Хімія і сучасні технології"*, Дніпропетровськ, 57-58.
 25. **Makarchuk O.V.**, Dontsova T.A. (2015). Nanocomposition magnetic mineral adsorption materials. *Abstract Book of 3rd International research and practice Conference "Nanotechnology and Nanomaterials"*, Lviv, 136.
 26. **Макарчук О.В.**, Донцова Т.А. (2015). Видалення барвників з води магнітними композитами на основі сапоніту та магнетиту. *Збірка тез доповідей III Міжнародної науково-практичної конференції «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти»*, Київ, 134-136.
 27. **Makarchuk O.V.**, Dontsova T.A. (2015). Magnetic sorbent for malachite green removal from aqueous solutions. *Abstract Book of II Ukrainian-Polish scientific conference "Membrane and Sorption processes and technologies"*, Kiev, 56.
 28. **Makarchuk O.V.**, Dontsova T.A. (2016). Removal of anionic surfactants from wastewater by magnetic mineral sorbents. *Abstract Book of 1-st International scientific conference "WaterLand-2016"*, Lithuania, Kaunas, 25.
 29. **Макарчук О.В.**, Донцова Т.А. (2016). Створення магнітних сорбентів на мінеральній основі для очищення стічних вод від органічних поллютантів. *Збірка тез доповідей VI Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології*, Київ, 175-176.
 30. Квашук В.В., **Макарчук О.В.** (2016). Адсорбційна очистка відпрацьованого масла магнітокерованими глинистими сорбентами. *Збірка тез доповідей VI Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології*, Київ, 52.
 31. **Makarchuk O.V.**, Dontsova T.A. (2016). Nanocomposite magnetic mineral sorbents in processes of water treatment. *Abstract Book of 4th International research and practice Conference "Nanotechnology and Nanomaterials"*, Lviv, 157.
 32. **Makarchuk O.V.**, Dontsova T.A. (2016). Nanocomposite magnetic mineral sorbents for surfactants removal from wastewater. *Abstract Book of 4th International Conference "Nanotechnologies"*, Tbilisi, Georgia, 138.

33. **Makarchuk O.V.**, Dontsova T.A. (2016). Magnetic composite mineral sorbents for anionic surfactants removal from wastewater. *Abstract Book of IV International Scientific and Technical Conference "Pure water. Fundamental, Applied and Industrial aspects"*, Kiev, 36-38.
34. Квашук В.В., **Макарчук О.В.** (2016). Адсорбційне очищення стічних вод текстильних підприємств магнітними композитами на основі палигорськіту. *Збірка тез доповідей IV Міжнародної науково-практичної конференції «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти»*, Київ, 120-121.
35. **Макарчук О.В.**, Кринець Г. В. (2016). Очистка відпрацьованого масла магнітокерованими сорбентами. *Збірка тез доповідей III Міжнародної науково-технічної конференції «Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво»*, Шостка, 78.
36. **Макарчук О.В.**, Донцова Т.А., Концевой А.Л. (2017). Анализ статистики и динамики адсорбции анионного ПАВ магнитным нанокompозитом. *Збірка тез доповідей II Всеукраїнська науково-методична конференція «Освіта, наука та виробництво: розвиток та перспективи»*, Суми, 24-26.
37. Квашук В.В., **Макарчук О.В.**, Донцова Т.А. (2017). Сорбційні властивості композиційних сорбентів Сапоніт-Fe₃O₄-MoS₂. *Збірка тез доповідей II Всеукраїнська науково-методична конференція «Освіта, наука та виробництво: розвиток та перспективи»*, Суми, 8.
38. **Макарчук О.В.**, Донцова Т.А. (2017). Очищення стічних вод текстильних підприємств магнітними композиційними сорбентами. *Збірка тез доповідей VIII Міжнародна науково-технічна конференція «Хімія та сучасні технології»*, Дніпро, 127-128.
39. **Makarchuk O.V.**, Dontsova T.A. (2017). Magnetic nanocomposite mineral sorbents. *Abstract Book of 5th International research and practice Conference "Nanotechnology and Nanomaterials"*, Chernivtsi, 205.
40. **Makarchuk O.V.**, Dontsova T.A. (2017). Magnetic composite mineral sorbents for polyphosphates removal from wastewater. *Abstract Book of V International Scientific and Technical Conference "Pure water. Fundamental, Applied and Industrial aspects"*, Kiev, 41-43.
41. **Makarchuk O.**, Dontsova T., Kulikov L., Kvashuk V. (2017). Magnetic sorbent for malachite green removal from aqueous solutions. *Abstract Book of III Ukrainian-Polish scientific conference "Membrane and Sorption processes and technologies"*, Kiev, 173.
42. **Макарчук О.В.**, Донцова Т.А. (2018). Очищення біодизельного палива магнітним нанокompозиційним сорбентом на мінеральній основі. *Збірка тез доповідей VII Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології*, Київ, 7-8.
43. Квашук В.В., **Макарчук О.В.**, Донцова Т.А. (2018). Нанокompозиційні сорбційні матеріали. *Збірка тез доповідей VII Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології*, Київ, 17.

АНОТАЦІЯ

Макарчук О.В. Магнітні наноконпозиційні сорбенти на мінеральній основі для очищення стічних вод. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.21 – технологія водоочищення. Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Київ, 2018.

Дисертацію присвячено створенню магнітних наноконпозиційних сорбентів на мінеральній основі (сапоніт, палигорськіт, спонділова глина) для очищення стічних вод від поллютантів різного генезису (барвників, ПАР та поліфосфатів). В роботі теоретично обґрунтовано принципи створення магнітних наноконпозиційних сорбентів на мінеральній основі. Показано, що синтез магнітних наноконпозиційних сорбентів на мінеральній основі методом просочення дозволяє отримати мезопористі сорбційні матеріали з бімодальним розподіленням пор (4-5 нм і 12-13 нм), в яких магнітний модифікатор знаходиться в нанодіапазоні (5-10 нм) та у вигляді однодомених частинок із суперпарамагнітними властивостями.

Виявлено, що перебіг сорбційних процесів з використанням магнітних наноконпозиційних сорбентів супроводжується синергетичним ефектом у порівнянні з окремими його фазами. Встановлено механізм адсорбції барвників, ПАР та поліфосфатів на МС, який свідчить про фізичну природу адсорбції вказаних поллютантів і лімітування на стадії міжмолекулярної взаємодії сорбент-сорбат. Показано, що магнітна сепарація забезпечує ефективно відділення відпрацьованого сорбенту від очищеної води.

Розроблено принципову схему сорбційного очищення промислових стічних вод з використанням магнітних наноконползитів. Запропоновано технологічно ефективний, економічно вигідний та екологічно безпечний спосіб утилізації відпрацьованих магнітних наноконползитів. Обґрунтовано економічну доцільність використання магнітних наноконпозиційних сорбентів для очищення стічних вод.

Ключові слова: стічні води, магнітні наноконползити, синергетичний ефект, математичне моделювання, адсорбція, магнітна сепарація, магнітний відстійник.

АННОТАЦИЯ

Макарчук А.В. Магнитные наноконпозиционные сорбенты на минеральной основе для очистки сточных вод. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.21 – технология водоочистки. Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского», Киев, 2018.

Диссертация посвящена созданию магнитных наноконпозиционных сорбентов на минеральной основе (сапонит, палигорскит, спондилова глина) для очистки сточных вод от загрязнителей различного генезиса (красителей,

ПАВ и полифосфатов). В работе теоретически обоснованы принципы создания магнитных наноконпозиционных сорбентов на минеральной основе. Показано, что синтез магнитных наноконпозиционных сорбентов на минеральной основе методом пропитки позволяет получить мезопористые сорбционные материалы с бимодальным распределением пор (4-5 нм і 12-13 нм), в которых магнитный модификатор находится в нанодиапазоне (5-10 нм) и в виде однодомених частиц с суперпарамагнитными свойствами.

Установлено, что течение сорбционных процессов с использованием магнитных наноконпозиционных сорбентов сопровождается синергетическим эффектом по сравнению с отдельными его фазами. Установлен механизм адсорбции красителей, ПАВ и полифосфатов МС, который свидетельствует о физической природе адсорбции указанных поллютантов и лимитирование на стадии межмолекулярного взаимодействия сорбент-сорбат. Показано, что магнитная сепарация обеспечивает эффективное отделение отработанного сорбента от очищенной воды.

Разработана принципиальная схема сорбционной очистки промышленных сточных вод с использованием магнитных наноконпозитов. Предложено технологически эффективный, экономически выгодный и экологически безопасный способ утилизации отработанных магнитных наноконпозитов. Обоснованно экономическую целесообразность использования магнитных наноконпозиционных сорбентов для очистки сточных вод.

Ключевые слова: сточные воды, магнитные наноконпозиты, синергетический эффект, математическое моделирование, адсорбция, магнитная сепарация, магнитный отстойник.

SUMMARY

Makarchuk O. V. Magnetic nanocomposite sorbents on mineral base for wastewater treatment. – Manuscript.

Thesis for scientific degree of Candidate of Technical Sciences by specialty 05.17.21 – Technology of water purification. National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv, 2018.

The dissertation is devoted to the creation of magnetic nanocomposite sorbents on mineral base (saponite, palygorskite and spondyle clay) for wastewater purifying from pollutants of different genesis (dyes, surfactants and polyphosphates). In the work, the principles of the creation of magnetic nanocomposite sorbents on mineral base are theoretically grounded. The X-ray phase analysis of MC confirmed the stability of the mineral bases and magnetic modifier in the composition of sorbents. According to the results of X-ray diffraction analysis the crystallites size of Fe_3O_4 nanoparticles in MC is in the range of 2-10 nm.

Comparative analysis of MC samples containing Fe_3O_4 in amount of 2-7% indicates an increase of specific surface area due to the development of mesoporous structure caused by the formation of nanosized layer of magnetic

modifier on the surface of pores of clay matrix. It is shown that the synthesis of magnetic nanocomposites on mineral base by impregnation method allows to obtain mesoporous sorbents with predominant mesopore diameter of 4-5 nm.

For synthesized MC samples, clay minerals and magnetite the main magnetic characteristics such as specific magnetization of saturation, coercivity and residual induction were investigated. On the basis of comparison of the sizes of magnetite crystallites in the MC and the values of their coercivity and specific magnetization of saturation, the following regularities were established. First, the crystallites of magnetite in the size of no more than 3 nm had a zero value of the coercive force. Secondly, for Fe_3O_4 with crystallite size not more than 10 nm, the increase of specific magnetization of saturation and coercivity proportionally depended on the size of crystallites. Third, the magnetite, which was characterized by the size of crystallites 17-18 nm, had a high value of specific magnetization at too low coercivity and magnetic induction. The established regularities are explained by the change in the mechanism of magnetization from the reorientation of magnetic moments (single domain state) to the displacement of the domain walls (polydomain state), which occurs approximately at the size of crystallites of 10 nm, and by the presence of magnetite particles in the size less than 3 nm in a superparamagnetic state. Therefore, magnetic modifier stabilized on mineral matrix was obtained in the form of nanoscale single-domain particles.

Investigation of MC by the Mossbauer spectroscopy method has shown that, in contrast to the spectra of clay minerals, in the MC spectra the intense expanded sextets, that are characteristic for nanosized magnetite with a particle size of not more than 10 nm, and the doublets inherent to magnetite particles in a superparamagnetic state were indicated. An increase in the intensity of sextets and a decrease in the intensity of doublets at increasing the particle size and magnetite crystallites was found. Thus, it was confirmed that magnetite was stabilized on a clay mineral in the form of singledomain particles (5-10 nm in size) and particles with superparamagnetic properties whose contribution decreases with increasing Fe_3O_4 content in the composite.

It was established, that adsorption processes using synthesized magnetic nanocomposite sorbents compared with their separate phases are accompanied by a synergistic effect. Mathematical modeling of adsorption of pollutants of different genesis on MC and native clays using Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevych models has shown that the adsorption of cationic dye is reliably described by the Langmuir adsorption equation ($R^2 \approx 1$), the removing of anionic surfactants and dyes occurs in accordance with the Langmuir and Temkin adsorption models ($R^2 > 0,9$), and the adsorption of polyphosphates is most correctly agreed with the models of Langmuir and Friedlich isotherms ($R^2 > 0,9$).

The experimental data of adsorption of dyes, surfactants and polyphosphates were analyzed in accordance with mathematical kinetic models of the pseudo-first and pseudo-second order and the Boyd-Adamson diffusion models. Since the determination coefficient for the pseudo-second order model in all cases was $R^2 \approx 1$, this mathematical model most accurately describes the adsorption process of pollutants of different genesis on the MC. It was found that the limiting stage of

adsorption of dyes, surfactants and polyphosphates is the intermolecular interaction between sorbent and pollutant with significant influence of the phenomenon of film diffusion on adsorption rate. The thermodynamic parameters ΔG^0 (from -1 kJ/mol to -4 kJ/mol) and ΔH^0 (-(15-23) kJ/mol) indicated the physical and exotherm nature of adsorption on MC. An increase of negative value of entropy change ΔS^0 by modulus at least in 3 times for MC compared with clays confirmed the higher energy of electrostatic interaction between magnetic nanocomposites with polytutans of different genesis.

The permissible value of the index of suspended substances of 300 mg/dm³. when applied all examined MC was reached in the first 5 minutes of magnetic separation. The separation of spent sorbents by magnetic separation provided a reduction in the moisture content of sludge about 4,5 times. Based on the obtained data, the design of the magnetic settler and the algorithm for calculating its technical characteristics are proposed. The scheme of sorption purification of industrial wastewater with the use of magnetic nanocomposites is developed. A technologically efficient, economically profitable and environmentally safe way of disposal of spent magnetic nanocomposites in the form of ceramic bricks or clinker mineral additives for concrete is proposed. Magnetic nanocomposites were also tested in conditions close to industrial applications. The economic expediency of using of magnetic nanocomposite sorbents for wastewater treatment is substantiated.

Prospects of use of magnetic nanocomposites for regeneration of waste oils and cleaning of biodiesel fuel are proven. It is revealed, that the modification of MC by nanosized MoS₂ gives them additional photocatalytic properties and improves the sorption properties of nanocomposites.

Key words: wastewater, magnetic nanocomposites, synergistic effect, mathematical modeling, adsorption, magnetic separation, magnetic settler.